



UNIVERSIDAD DE SEVILLA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL

**EVALUACIÓN DE MEMBRANAS
AVANZADAS DE TRANSPORTE IÓNICO
PARA SU INTEGRACIÓN EN SISTEMAS DE
OXICOMBUSTIÓN**

Esmeralda Portillo Estévez

Directores: Benito Navarrete Rubia,
Bernabé Alonso Fariñas

**Tesis Doctoral para optar al título de Doctora por la
Universidad de Sevilla**

Evaluación de membranas avanzadas
de transporte iónico para su integración
en sistemas de oxidación

Autor: Esmeralda Portillo Estévez



Director: Benito Navarrete Rubia, Bernabé Alonso Fariñas

Departamento. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2017

A mi familia

*A veces sentimos
que lo que hacemos es tan
sólo una gota en el mar,
pero el mar sería menos si
le faltara una gota.*

(M.T.C)

Agradecimientos

Esmeralda Portillo Estévez

Sevilla, 2017

Resumen

1. Introducción

En la actualidad, el control de la emisión a la atmósfera de los gases de efecto invernadero para prevenir efectos adversos sobre el clima global, se ha convertido en uno de los desafíos más complejos que afronta la humanidad. De acuerdo con numerosos estudios científicos y la posición de diferentes organismos y agencias internacionales como Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (IPPC) de la ONU o la Agencia Internacional de la Energía (AIE), esta situación ambiental es, en gran medida, resultado de la creciente demanda energética y del desarrollo demográfico. A día de hoy, los combustibles fósiles representan la fuente de energía dominante que impulsa la economía global. Más del 80% de la demanda de energía primaria mundial se satisface con combustibles fósiles, siendo el sector de la producción eléctrica y de calor el principal emisor de gases de efecto invernadero.

Ante esta situación de alarma medioambiental, la comunidad internacional ha reaccionado con apoyos crecientes desde la firma del protocolo de Kioto hasta los recientes acuerdos de la cumbre del Clima de París (COP-21), comprometiéndose a realizar reducciones muy importantes de las emisiones de gases de efecto invernadero, principalmente CO₂, hasta conseguir niveles que impidan un aumento de la temperatura terrestre superior a 2°C. Para conseguir el objetivo de reducción de emisiones de CO₂ se plantean como medidas de actuación técnicamente viables que a corto y medio plazo podrían contrarrestar el problema climático:

- La mejora en el rendimiento energético de los procesos.
- El desarrollo de las energías renovables.
- El empleo de la energía nuclear.

En este contexto, esta Tesis se centra en el estudio de una de las tecnologías de captura de CO₂ más próximas al mercado: la de oxidación, aplicable a sistemas de generación eléctrica, con el objetivo puesto en el estudio de nuevas vías de producción de oxígeno que reduzcan la elevada penalización energética que supone la producción por el referente actual de producción de oxígeno de alta pureza (Plantas ASU o Plantas de destilación criogénica). Más concretamente este trabajo profundizará en el estudio de la viabilidad del uso de membranas de transporte iónico (ITM) para la producción de oxígeno a escala industrial en las condiciones de operación adecuadas para su implantación en grandes centrales térmicas de producción de energía eléctrica que cuenten con captura de CO₂ mediante la alternativa técnica de la oxidación.

2. Objetivos, motivación y contribución

El objetivo general de este trabajo de investigación es la evaluación de membranas avanzadas de transporte iónico (ITM) como alternativa al sistema convencional criogénico para aportar el oxígeno requerido por una central térmica basada en la oxidación de carbón.

La motivación principal que ha llevado a la realización de este trabajo de investigación ha sido la búsqueda de una tecnología emergente de separación de oxígeno cuya demanda energética sea inferior a la tecnología actualmente disponible, impulsando y facilitando el desarrollo e implementación de las técnicas de oxidación en los sistemas de generación eléctrica.

A partir de los resultados obtenidos a lo largo del desarrollo de la tecnología propuesta en la presente Tesis doctoral, los objetivos específicos que se pretenden alcanzar son:

- Revisar el estado del arte de la tecnología ITM con objeto de fijar la tipología y características de las membranas de intercambio iónico actualmente disponibles, que puedan resultar aptas para su aplicación a grandes centrales térmicas que operen en condiciones de oxidación y que garanticen a su vez una elevada permeabilidad de oxígeno. Así mismo, este estudio bibliográfico permitirá analizar los avances en cada tipología de membranas en relación a su geometría de fabricación y a la capacidad de producción de oxígeno por unidad de superficie de

membrana.

- Analizar la influencia de los parámetros de operación de la instalación industrial sobre el funcionamiento y la conservación de las capacidades de producción de las membranas e identificar los diferentes modos de integración de las membranas en el proceso de captura por oxidación. Con ello se pretende poner de manifiesto los parámetros de mayor influencia en el proceso de separación de oxígeno y proponer las opciones de integración de ITM que mejor se adecúen a las características de un proceso de generación eléctrica con captura en oxidación.
- Desarrollar un modelo de simulación, mediante un software informático, de las alternativas de integración oxidación-ITM consideradas como más adecuadas desde el punto de vista técnico, con el objetivo de predecir su eficiencia y comportamiento y evaluar su demanda energética. Así mismo, este modelo permitirá abordar un estudio técnico-económico que conduzca a la selección de aquella configuración que presente una menor demanda energética y un menor coste, junto con un comportamiento adecuado para su integración en un proceso de oxidación a escala real.
- Diseñar, montar y utilizar como herramienta experimental una planta de ensayos, a escala de laboratorio, capaz de probar el comportamiento de distintos tipos de membranas ITM, en forma de testigos, sometidos a un amplio rango de condiciones de operación, coincidentes con las esperables en los distintos escenarios de integración. Su diseño permite el estudio sistemático de la influencia de parámetros de operación tales como la temperatura, el contenido de humedad y la composición del gas de combustión en contacto con la membrana a través de la generación de una atmósfera artificial programable.
- Probar las membranas ITM, seleccionadas previamente, en una instalación piloto de lecho fluido circulante en modo oxidación de 30 MWt con la ayuda de un tren de muestreo diseñado y elaborado específicamente para este trabajo. Con ello se ha culminado el estudio con el análisis de dichos materiales bajo unas condiciones reales de operación.

A día de hoy, la mayoría de las líneas de investigación de las membranas de intercambio iónico se ha centrado en evaluar la capacidad de separación de

oxígeno de estos materiales bajo una atmósfera compuesta por gases inertes con o sin presencia de dióxido de carbono. La contribución principal de esta Tesis es el desarrollo de herramientas que permiten, evaluar el comportamiento de las opciones tecnológicas del sistema ITM bajo unas condiciones de operación realistas, no contempladas en otros ensayos o proyectos experimentales llevados a cabo hasta la fecha. Todo ello permite detectar parámetros o aspectos limitantes, no estudiados previamente, contribuyendo así la mejora de las técnicas disponibles para la caracterización de estas herramientas. Se ha evaluado asimismo la capacidad de la aplicación real de distintos tipos de materiales actualmente en desarrollo en diferentes condiciones de integración para el suministro de oxígeno en plantas de producción de energía eléctrica a partir de oxidación de carbón con captura de CO₂. Como resultado de esta tesis se fijan una serie de retos tecnológicos para futuras líneas de investigación a una mayor escala.

3. Resumen de los capítulos

La Tesis doctoral está dividida en 6 capítulos:

En el **Capítulo 1** se recoge una revisión de la situación energética actual a nivel mundial, profundizando en el sector de la generación eléctrica. En este escenario, se pone de manifiesto la participación de los combustibles fósiles como principal recurso para satisfacer la demanda energética, destacando el impacto sobre el medio ambiente.

Como medida para contrarrestar esta situación medio ambiental, se plantean distintas alternativas para mitigar el efecto del cambio climático, destacando al proceso de oxidación como una tecnología de captura de CO₂ viable dentro de una instalación de generación eléctrica. Finalmente, las limitaciones, los desarrollos y avances tecnológicos asociados a la oxidación son aspectos fundamentales que enmarcan la motivación, objetivos y contribución de esta Tesis doctoral.

Una vez identificado que el sistema de separación de oxígeno requerido en un proceso de oxidación supone una importante penalización energética que impide y ralentiza su desarrollo e implementación a nivel industrial, en el **Capítulo 2** se presenta un sistema alternativo y de segunda generación conocido como

separación de oxígeno a través de membranas de intercambio iónico (ITM). Seguidamente, se presenta una revisión del estado del arte de esta tecnología, analizando los parámetros de mayor influencia en el grado de separación, las vías de separación, su geometría adoptada y las alternativas existentes para su posible integración con una central térmica en modo oxicomcombustión.

En el **Capítulo 3** se desarrolla la metodología adoptada para el desarrollo de este trabajo de investigación, el cual se divide en dos partes. En primer lugar, se describe el procedimiento llevado a cabo durante el estudio técnico-económico donde mediante modelos de simulación, balances de potencia y balances económicos es posible predecir cuál de las configuraciones ITM propuestas en el capítulo 2 resulta más rentable para su integración en una instalación de generación de eléctrica de lecho fluido circulante de carbón en modo oxicomcombustión.

Seguidamente, se presenta el estudio experimental llevado a cabo en esta Tesis Doctoral cuya metodología contempla: una fase de experimental donde se incluye el diseño de las dos unidades de ensayo utilizadas para el desarrollo de los experimentos, se especifica el plan de pruebas fijando condiciones de operación y muestras seleccionadas y se detalla el programa experimental llevada a cabo para la elaboración de ensayos; finalmente, es necesario incluir una fase analítica que permita evaluar, analizar y validar el comportamiento de las muestras ITM mediante una serie de técnicas de caracterización. Con todo ello se persigue conseguir una serie de criterios que permitan seleccionar aquellos materiales ITM, de los propuestos, son capaces de mantener cierta estabilidad química ante unas condiciones operación, ya sean artificiales o reales, para que puedan ser implementadas a una escala superior a la que se encuentra el estado actual de estos materiales.

El **Capítulo 4** se presentan los resultados y discusiones más relevantes, tanto en el estudio técnico-económico como en el estudio experimental, tras el desarrollo de esta Tesis Doctoral para, culminar con unas conclusiones y recomendaciones para líneas futuras de investigación en el **Capítulo 5**.

Abstract

Currently, control of emission of greenhouse gases into the atmosphere to prevent adverse effects on global climate has become one of the most complex challenges that humanity has faced. According to many scientific studies and the status of the different organism and international agencies such as the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPPC) or the International Energy Agency (IEA), this environmental situation greatly results of the growing energy demand and demographic development. As of today, fossil fuels represent the dominant energy source that drives the global economy. More than 80% of the world's primary energy demand is fulfilled by fossil fuels, where electricity and heat production sector is the principal contributors of carbon emissions.

Against this situation of environmental concern, the international community has responded with increasing support since the signing of the Kyoto Protocol up to the recent agreements of the Climate Summit in Paris (COP-21), committing to carry out significant reductions in greenhouse gases emissions effect, mainly CO₂, until reaching levels that prevent an increase in the Earth's temperature above 2°C. In order to achieve the objective of reducing CO₂ emissions, it proposes several technically feasible action measures which could counteract the climate problem in the short and medium term:

- The improvement in the energy efficiency of the processes.
- The development of renewable energies.
- The use of nuclear energy.

In this context, this thesis focuses on the study CO₂ capture technologies closer to the market: Oxyfuel applicable to coal-fired power plants, with the main aim of economic and thermodynamic evaluating one of potential candidate to provide oxygen separation with lower energy penalties than mature technology to

produce the high amount of oxygen of high purity (ASU Plants or cryogenic distillation Plants). More concretely, this work will go in depth in the study of the viability of the use of ionic transport membranes (ITM) in order to the production of oxygen on an industrial scale from appropriate operating conditions for promoting and making easier the development and implementation of oxy-fuel technology in electricity generation systems.its implementation in full-scale oxy-fuel large power plants. The main contribution of this Thesis is the development of tools, which let evaluate the behavior of the different technological alternatives within the ITM system, under realistic operating conditions that have not been previously contemplated in other experimental projects carried out so far. This is intended to detect limiting aspects, not previously studied, and so contributing to the improvement of the available techniques for the characterization of these tools.

On the basis of the results obtained throughout the development of the technology proposed in this doctoral thesis, the specific objectives to be achieved are:

- Reviewing the state-of-the-art ITM technology in order to set the typology and characteristics of the ion exchange membranes which are currently available and may be able to ensure itself a high oxygen permeability for implementation in full-scale oxy-fuel power plants. Likewise, this bibliographical study will allow to analyze the advances in each type of membranes concerning to its applied geometry and to the capacity of oxygen production per unit of membrane surface.
- Analyzing operating parameters influence of the industrial installation in order to set the production capacities of the membranes and identify the different modes of integration between the membrane and the oxy-combustion capture process. This is intended to bring to light the greatest influence parameters in the oxygen separation process and to suggest the ITM integration options that best adapt to the oxy-fuel combustion process.
- Using a software computer, this is intended to develop a simulation model of the Oxy-combustion-ITM integration alternatives which are considered as the most appropriate from the technical point of view. Thus it is possible to predict and evaluate their efficiency, behavior and energy demand. Likewise, this model will allow dealing with a technical-economic study

that leads to set the best configuration not only is it able to present a lower energy demand and a lower cost, but also provide an adequate behavior during its integration in a full-scale oxy-fuel power plant.

- Developing an experimental tool where two test units have been designed, set and used, both at the bench scale and semi-pilot scale, capable to test and evaluate the behavior of different ITM materials, which can be subject to a wide range of operating conditions, coinciding with those expected in the different integration scenarios.

Índice

| | |
|--|------------|
| Agradecimientos | vi |
| Resumen | viii |
| Abstract..... | xiii |
| Índice xvi | |
| Índice de Figuras | xix |
| Notación..... | xxxiii |
| 1 Introducción..... | 39 |
| 1.1 Marco conceptual..... | 40 |
| 1.1.2 Tecnologías de captura de CO ₂ | 49 |
| 1.2 Antecedentes, objetivos y alcance | 59 |
| 2 Estado del arte | 67 |
| 2.1 Introducción | 68 |
| 2.2 Tecnologías de membranas de intercambio iónico..... | 72 |
| 2.2.1 Introducción | 72 |
| 2.2.2 Fundamento Teórico: Mecanismo de transporte del oxígeno | 74 |
| 2.2.3 Conceptos y condiciones de operación | 80 |
| 2.2.4 Naturaleza, composición y geometría | 93 |
| 2.3 Aplicaciones e integración en procesos de generación eléctrica | 116 |
| 2.3.1 Aplicaciones industriales de la tecnología ITM para una producción de combustible sostenible | 116 |
| 2.3.2 Integración en procesos de generación eléctrica en modo Oxicombustión..... | 120 |
| 2.3.3 Estado actual de la tecnología ITM | 124 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 3 | Material y métodos | 138 |
| 3.1 | Metodología de la estimación técnico-económica | 138 |
| 3.1.1 | Selección y descripción de Caso Base | 141 |
| 3.1.2 | Comparación de tecnologías | 152 |
| 3.1.2.1 | Selección y descripción de los casos de estudio comparativos | 152 |
| 3.1.2.2 | Matriz de Casos de integración | 156 |
| 3.1.3 | Descripción del proceso de modelización | 158 |
| 3.1.3.1 | Consideraciones generales | 158 |
| 3.1.3. | Modelo de simulación..... | 159 |
| 3.1.3.3 | Bases de diseño e hipótesis de partida para la resolución de las modelizaciones..... | 163 |
| 3.1.4 | Balance y análisis energético | 172 |
| 3.1.4.1 | Metodología en la evaluación energética | 172 |
| 3.1.5 | Balance y análisis económico | 181 |
| 3.1.5.1 | Metodología empleada en el Análisis Económico | 182 |
| 3.2 | Programa experimental | 197 |
| 3.2.1 | Fase experimental | 199 |
| 3.2.1.1 | Bases de diseño | 199 |
| 3.2.1.1.1 | Análisis y selección de Materiales ITM | 199 |
| 3.2.1.1.2 | Análisis de las condiciones de operación | 200 |
| 3.2.1.1.3 | Selección de los escenarios de investigación | 204 |
| 3.2.1.2 | Plan de pruebas | 233 |
| 3.2.1.3 | Procedimiento experimental..... | 236 |
| 3.2.1.3.1 | Tareas preliminares a los ensayos experimentales | 236 |
| 3.2.1.3.2 | Tareas durante los ensayos experimentales..... | 238 |
| 3.2.1.3.3 | Tareas una vez finalizado los ensayos experimentales | 240 |
| 3.2.2 | Fase analítica..... | 241 |
| 3.2.2.1 | Análisis Gravimétrico..... | 241 |
| 3.2.2.2 | Análisis micro-estructural, elemental y morfológico..... | 242 |
| 4 | Resultados y Discusión..... | 253 |
| 4.1 | Resultados de la evaluación técnico-económica..... | 253 |
| 4.1.1 | Resultados de balance de potencia..... | 253 |
| 4.1.2 | Resultados del balance económico | 256 |
| 4.1.2.1 | Costes de Inversión | 257 |
| 4.1.2.2 | Coste total de producción (CTA)..... | 258 |
| 4.1.2.3 | Indicadores económicos | 260 |

| | |
|---|------------|
| 4.2 Resultados de la experiencia experimental | 262 |
| 4.2.1 Análisis Gravimétrico | 263 |
| 4.2.2 Análisis químico elemental..... | 266 |
| 4.2.3 Análisis estructural | 276 |
| 4.2.4 Análisis morfológico | 293 |
| 5 Conclusiones | 313 |
| 5.1 Conclusiones de la evaluación técnico-económica..... | 313 |
| 5.2 Conclusiones de la Fase Experimental | 315 |
| 5.3 Futuros trabajos de investigación..... | 318 |
| Referencias..... | 325 |
| Anexo I. Modelos de Casos de estudio | 359 |
| Anexo II. Planos..... | 364 |
| Anexo III. Listas y hojas de campo | 368 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1-1 Anomalías globales de temperatura y concentración de CO ₂ [Lewis, 2015]..... | 41 |
| Figura 1-2 Evolución prevista de la población, producto interior bruto mundial y consumo de energía primaria según <i>BP World Energy Outlook</i> [British Petroleum, 2016] | 42 |
| Figura 1-3 Evolución de las energías primarias [British Petroleum, 2016]..... | 43 |
| Figura 1-4 Contribución de los diferentes sectores en el efecto invernadero global [IPCC, 2014]..... | 44 |
| Figura 1-5 Cronología de los eventos más importantes relacionados con el cambio climático [Energía y sociedad 2016; Vengoechea, 2012]..... | 45 |
| Figura 1-6 Alternativas para reducir las emisiones de GEI [Adaptado de ZEP Future CCS, 2017; Conama, 2010]..... | 46 |
| Figura 1-7 Técnicas de la CAC [Aguinaco, 2008] | 47 |
| Figura 1-8 Alternativas para la captura de CO ₂ [adaptado de Castro, 2017] | 50 |
| Figura 1-9 Esquema simplificado de la Precombustión [Cortés-Galeano, 2010] | 51 |
| Figura 1-10 Esquema de una planta de carbón pulverizado con captura de CO ₂ y control de otras emisiones contaminantes [Prieto, 2008] | 53 |
| Figura 1-11 Diagrama de bloque de la Oxidación [Adaptado Maja, 2010]..... | 54 |
| Figura 2-1 Representación de elementos publicados referentes a la tecnología de membranas de intercambio iónico en las últimas décadas [adaptado de “Web of | |

| | |
|---|-----|
| Science - Please Sign In to Access Web of Science" n.d.] | 70 |
| Figura 2-2 Representación de elementos publicados referentes a la tecnología de membranas de intercambio iónico en las últimas décadas [<i>Elaboración Propia</i>]..... | 71 |
| Figura 2-3 Esquema de la permeación del oxígeno a través de la membrana [<i>Adaptado de Da Costa et al. 2013</i>]..... | 74 |
| Figura 2-4 Dependencia de la temperatura con el flujo de oxígeno de algunos de los materiales utilizados en las membranas de intercambio iónico [<i>Bose, 2009</i>]..... | 77 |
| Figura 2-5 Esquema básico de la separación de O ₂ a través de una ITM con gas de arrastre en contracorriente (modo 4-end) y mediante vacío (modo 3-end) [<i>Adaptado de Stadler et al. 2011; Franz Beggel, Stefan Engels, Michael Modigell 2009</i>]..... | 79 |
| Figura 2-6 Diagramas de flujo de la operación del módulo ITM para la Conf-1 (Imagen de la izquierda) y Conf-2 (Imagen de la derecha)..... | 84 |
| Figura 2-7 Diagramas de flujo de la operación del módulo ITM para la Conf-3 (Imagen de la izquierda) y Conf-4 (Imagen de la derecha)..... | 85 |
| Figura 2-8 Diagramas de flujo de la operación del módulo ITM para la Conf-4 modificado | 86 |
| Figura 2-9 Diagrama de flujo de la operación del módulo ITM para la configuración 5 [<i>Castillo, 2011 b; Stadler, 2011; Carbo, 2009</i>]..... | 87 |
| Figura 2-10 Estructuras químicas típicas de una membrana ITM, incluyendo las especies químicas que pueden utilizarse para el dopaje [<i>Elaboración propia</i>] | 95 |
| Figura 2-11 Estructura de la fluorita: 3 dimensiones (imagen de la izquierda), proyección sobreplano (imagen de la derecha) [<i>Adaptado de https://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/enlace-ionico/solidos-ionicos</i>]..... | 96 |
| Figura 2-12 Estructura de la perovskita [<i>Adaptado de Alarcon 2011</i>]..... | 98 |
| Figura 2-13 Elementos pertenecientes a la posición A y B dentro de la tabla periódica | 98 |
| Figura 2-14 Estructura típica de una membranas de transporte iónico [<i>Dhavanesan et al. 2014</i>]..... | 108 |
| Figura 2-15 Esquemas de los módulos de (lado A) y "en espiral" (lado B) para la | |

| | |
|--|-----|
| permeación de gases [Baker 2002]..... | 110 |
| Figura 2–16 Esquemas de configuración tubular con distintos diseños operacionales [Jolomi 2012; Drioli et al., n.d.]..... | 112 |
| Figura 2–17: Comparación entre la separación de oxígeno vía ASU y membranas ITM en IGCC [P. Rao et al. 2007]..... | 118 |
| Figura 2–18: Proceso de integración entre un sistema ITM y un ciclo combinado de gasificación integrada (IGCC) [Hashim et al 2011; Médecine et al. 2011; Dyer et al. 2000]..... | 118 |
| Figura 2–19: Pasos principales de un proceso comercial de GTL [Hashim et al. 2011] | 119 |
| Figura 2–20: Esquema del proceso de producción de gas de síntesis [adaptado de Hashim et al. 2011]..... | 120 |
| Figura 2–21: Esquema de las alternativas de integración del proceso ITM en un proceso de generación eléctrica en modo oxicomustión..... | 124 |
| Figura 2–22: Módulo de placas planas desarrollado por Air Products and Ceramatec [Hunt 2015; Médecine et al. 2011; P. Armstrong 2002]..... | 125 |
| Figura 2–23: Funcionamiento del módulo OTM desarrollado por Air Products and Ceramatec [V. Stein et al. 2009] | 125 |
| Figura 2–24: Diseño propuesto por Air Products para una capacidad de 1 t O ₂ /día (Izquierda) [Bose, 2009] y módulo ITM constituido por 6 bloques de placas planas fabricado por Air Products (Deracha) [V. Stein et al. 2009]..... | 126 |
| Figura 2–25 Pronóstico de la empresa Air Products para el 2020 [(Repasky et al. 2009; V. Stein et al. 2009)]..... | 127 |
| Figura 2–26 Representación del módulo tubular fabricado para el estudio realizado por la universidad de Aachen [Engels et al. 2010] | 128 |
| Figura 2–27 Esquema del módulo tubular objeto de simulación Módulo ITM constituido por 6 bloques de placas planas fabricado por Air Products [Engels et al. 2010]..... | 128 |
| Figura 2–28 Esquema de un módulo tubular mostrado por OXYCOAL-AC [Franz Beggel et al. 2009]..... | 129 |

| | |
|--|-----|
| Figura 2–29 (a) Membranas de fibra hueca; (b) Empaquetado de membranas de fibra hueca; y (c) disposición de las fibras conformando el módulo [Tan et al. 2008] | 130 |
| Figura 2–30 Esquema del módulo de fibra hueca con la instrumentación utilizada en la prueba de laboratorio [Tan et al. 2008] | 130 |
| Figura 2–31 Sección de un módulo monolítico multicanal [Vente van et al. 2006]. | 131 |
| Figura 2–32: Esquema del concepto AZEP [Sundkvist et al. 2001]..... | 132 |
| Figura 2–33 Evaluación de ciclo de emisiones parciales para los procesos de generación eléctrica híbrida (AZEPXX, ZEITMOP, AHP5), DGOC (oxicombustión de gasificación en seco), ATHS, ITM-ATR, oxicombustión con ciclo combinado (Oxi-CC), Gasificación integrada a ciclo combinado (Oxi-IGCC), oxígeno-NGCC ciclo combinado de gas natural (oxy-NGCC) [Gunasekaran et al. 2014] | 133 |
| Figura 2–34: Ciclo ZEITMOP original y posibles modificaciones [(Foy and McGovern 2007)]..... | 134 |
| Figura 3–1: Metodología desarrollada durante el estudio técnico-económico | 140 |
| Figura 3–2 Esquema simplificado del Caso Base (Sistema de generación eléctrica en condiciones de oxicombustión dotado de un sistema de generación de oxígeno basado en la separación criogénica del aire) [Adaptado de Oettinger 2015; Kotowicz and Balicki 2014; Hotta et al. 2011]..... | 142 |
| Figura 3–3 Evolución de calderas LFC de Foster Wheeler [Utt et al. 2012]..... | 143 |
| Figura 3–4 Comparación de calderas supercríticas CP & LFC [Utt et al. 2012]..... | 144 |
| Figura 3–5 Campo de aplicación de las calderas PC & LFC indicando los MJ/kg de combustible y la dificultad de combustión [Utt et al. 2012]..... | 145 |
| Figura 3–6 Esquema de caldera de lecho fluido circulante más ciclo agua-vapor impuestos para este trabajo [Adaptado de Cai et al. 2016; Balicki et al. 2014; Kotowicz et al. 2014; Dong et al. 2010; Martin 2011]..... | 147 |
| Figura 3–7 Esquema simplificado de la unidad ASU de caldera de lecho fluido circulante más ciclo agua-vapor impuestos para este trabajo [Haslbeck 2008]..... | 148 |
| Figura 3–8 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxicombustión dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad | |

| | |
|--|-----|
| ITM_configuración 1 | 153 |
| Figura 3–9 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxidación dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 2 | 154 |
| Figura 3–10 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxidación dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 4 | 155 |
| Figura 3–11 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxidación dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 5 | 156 |
| Figura 3–12 Modelo de simulación del Caso 3 de estudio “Proceso de generación eléctrica en condiciones de oxidación dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 4” | 161 |
| Figura 3–13: Modelo de simulación del ciclo agua-vapor desarrollado para todos los Casos de estudio..... | 162 |
| Figura 3–14 Diseño conceptual de un módulo de geometría tubular [<i>Vente van et al. 2006</i>] | 191 |
| Figura 3–15 Metodología desarrollada durante el programa experimental..... | 198 |
| Figura 3–16 Diagrama de la instalación UE1 para el Escenario 1 [<i>Diseño y elaboración propia</i>]..... | 206 |
| Figura 3–17 Caseta de gases más centrales descompresoras de la instalación UE1 | 208 |
| Figura 3–18 Perspectivas del Panel de control de la instalación UE1..... | 209 |
| Figura 3–19 Entradas al horno precalentador (UE1-H-001) | 210 |
| Figura 3–20 Sistema de generación de vapor de agua (Tubería con resistencia blindada, panel de control de humedad, bomba peristáltica) desde dos perspectivas de la instalación UE1 | 210 |
| Figura 3–21 Tramo de conexión entre hornos y línea de gases minoritarios de la instalación UE1 | 211 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3–22 Vista general de UE1-H-002 | 211 |
| Figura 3–23 Perspectivas de la salida de UE1-H-002..... | 212 |
| Figura 3–24 Perspectivas de UE1-H-001 para la instalación de ensayos para el Escenario 1 [<i>Elaborado por Atercan</i>]..... | 213 |
| Figura 3–25 Diseño por ordenador y fotografía de las Cámaras de calentamiento de UE1-H-001 [<i>Elaborado por Atercan</i>]..... | 213 |
| Figura 3–26 Diseño por ordenador y fotografía de detalles internos de las Cámaras de calentamiento de UE1-H-001 [<i>Elaborado por Atercan</i>]..... | 214 |
| Figura 3–27 Carcasa exterior del horno UE1-H-002 [<i>Elaborado por Atercan</i>]..... | 215 |
| Figura 3–28 Soporte estructural donde va apoyado el horno UE1-H-002 [<i>Elaborado por Atercan</i>]..... | 216 |
| Figura 3–29 Imagen de Bomba peristáltica (UE1-B-001) y modo de operación..... | 217 |
| Figura 3–30 Sistema de sujeción de muestras en el interior de UE1-H-002..... | 219 |
| Figura 3–31 Diagrama del esquema de pruebas para el Escenario 2 [<i>Elaboración propia</i>]..... | 221 |
| Figura 3–32 Punto de muestreo y zona de trabajo disponibles para el Escenario 2..... | 223 |
| Figura 3–33 Esquema del tren experimental UE2..... | 224 |
| Figura 3–34 Tren experimental implantado en el punto de medida de la segunda unidad de ensayo..... | 227 |
| Figura 3–35 Imagen de la sonda de extracción de gases diseñada para la segunda unidad de ensayos..... | 228 |
| Figura 3–36 Imágenes de UE2-PFP-001 (a la izquierda) y filtro UE2-F-002 (a la derecha) utilizados para la segunda unidad de ensayos..... | 229 |
| Figura 3–37 Venturi de gas calefactado con válvula de regulación de caudal implantado en el tren de muestreo (imagen A) y panel de medidores de presión diferencial tipo Magnehelic (Imagen B)..... | 230 |
| Figura 3–38 Unidad de control para el accionamiento de la bomba de aspiración (Imagen de la izquierda) y unidad de control de temperaturas (Cara A y B de las | |

| | |
|--|-----|
| Imágenes de la derecha)..... | 231 |
| Figura 3–39 Fotografía de F-C-001 (a la izquierda) y F-Q-001 (a la derecha) para su recolección tras el ensayo 1 de la Campaña 1 | 240 |
| Figura 3–40 Balanza analítica empleada | 242 |
| Figura 3–41 Microscopio electrónico de barrido y porta-muestras con Muestras ITM soportadas en una placa de vidrio..... | 246 |
| Figura 3–42 Espectro de muestra mediante análisis con SEM | 248 |
| Figura 4–1 Comparación de consumo de auxiliares entre las distintas alternativas estudiadas | 256 |
| Figura 4–2 Comparación de coste total de inversión entre las distintas alternativas estudiadas | 258 |
| Figura 4–3 Coste de electricidad para los diferentes Casos estudiados..... | 260 |
| Figura 4–4 Coste CO ₂ evitado para los diferentes Casos estudiados (\$/tCO ₂) | 261 |
| Figura 4–5 Tendencias de óxidos básicos presentes en cenizas e ITM durante las pruebas en el Escenario 2..... | 274 |
| Figura 4–6 Evaluación de % de SiO ₂ en cenizas e ITM durante las pruebas en el Escenario 2 | 275 |
| Figura 4–7 Evaluación de % de SO ₃ en cenizas e ITM durante las pruebas en el Escenario 2 | 275 |
| Figura 4–8 Evolución de la fase cristalina de ITM_1 tras la realización de los ensayos 1, 2, 3 y 4 en la instalación semi-piloto | 279 |
| Figura 4–9 Evolución del tamaño cristalino de las fases principales de ITM_3..... | 283 |
| Figura 4–10 Evolución del tamaño cristalino de las fases principales cristalina de ITM_4 | 285 |

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1–1 Principales iniciativas internacionales de planta de desarrollo tecnológico (PDTs) de I+D en oxidación [KIM, 2009; Wall, 2009; Conama, 2010; Marion, 2011; Santos, 2013; Andrews, 2012; Spero, 2014; Alonso, 2015; Monne, 2015; Herzog, 2016]

Tabla 1–2 Principales iniciativas internacionales de planta de desarrollo tecnológico (PDTs) de I+D en oxidación (cont.) [KIM, 2009; Wall, 2009; Briongos, 2011; Andrews, 2012; Santos, 2013; Spero, 2014; Alonso, 2015; Monne, 2015; Herzog, 2016]

Tabla 1–3 Ventajas e inconvenientes de las técnicas de captura de CO₂

Tabla 1–4 Principales procesos emergentes de captura de CO₂

Tabla 2–1 Comparación de alternativas de producción de oxígeno desde la separación de aire [(Hashim, Mohamed, and Bhatia 2011; Häring 2008; Smith and Klosek 2001)]

Tabla 2–2 Ventajas e inconvenientes de membranas inorgánicas [Ladewig and Al-Shaeli 2017]

Tabla 2–3 Condiciones de operación de sistemas ITM para su integración en procesos de generación eléctrica en modo oxidación

Tabla 2–4 Condiciones de operación de sistemas ITM para su integración en procesos de generación eléctrica en modo oxidación (cont. a)

Tabla 2–5 Condiciones de operación de sistemas ITM para su integración en procesos de generación eléctrica en modo oxidación (cont. b)

Tabla 2–6 Propiedades de materiales para ser utilizados como membranas cerámicas de transporte de oxígeno [A.F. Sammells 2006]

Tabla 2–7 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo fluorita y perovskita registrados en la bibliografía

Tabla 2–8 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía(cont. a)

Tabla 2–9 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía a una temperatura entre 800 – 1.000°C (cont. b)

Tabla 2–10 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía a una temperatura entre 800 – 1.000°C (cont. c)

Tabla 2–11 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía (cont. d)

Tabla 2–12 Tendencia que presentan los elementos de la perovskita [*Sammells, 2006*]

Tabla 2–13 Propiedades y característica de las distintas configuraciones de módulos de membranas [*Adaptado de (Drioli et al., n.d.)*]

Tabla 2–14 Especificación y resultados de distintas configuraciones geométricas de módulos ITM para la producción de 30.000 Nm³/h a una velocidad de 25 m/s [*Vente van et al. 2006*]

Tabla 2–15 Viabilidad de procesos basados en membranas ITM en sistemas de generación de electricidad [*Adaptado de Hashim et al. 2011*]

Tabla 2–16 Alternativas para el proceso de integración entre un sistema ITM y un sistema de generación de electricidad

Tabla 2–17 Alternativas para el proceso de integración entre un sistema ITM y un sistema de generación de electricidad (cont.)

Tabla 3–1 Características principales de las calderas CP & LFC [*Utt et al. 2012; Kindelán et al. 2008*]

Tabla 3–2 Características principales de las calderas CP & LFC (cont.) [*Utt et al. 2012; Kindelán et al. 2008*]

Tabla 3–3 Clasificación de las calderas en relación al ciclo agua-vapor [*Cortés-Galeano 2013*]

Tabla 3–4 Resumen de los Casos de estudio

Tabla 3–5 Especificaciones de diseño de equipos en condiciones de combustión convencional (Caso Referencia) y oxicomustión (Caso Base y Casos del 1 al 4)

Tabla 3–6 Especificaciones de diseño de equipos en condiciones de combustión convencional (Caso Referencia) y oxicomustión (Caso Base y Casos del 1 al 4) (cont.1)

Tabla 3–7 Especificaciones de diseño de equipos en condiciones de combustión convencional (Caso Referencia) y oxidación (Caso Base y Casos del 1 al 4) (cont. 2)

Tabla 3–8 Especificaciones de diseño del sistema de generación de oxígeno vía ITM (membrana)

Tabla 3–9 Especificaciones de diseño del sistema de generación de oxígeno vía ITM (equipos auxiliares)

Tabla 3–10 Composición elemental y potencia térmica antracita empleada

Tabla 3–11 Composición normalizada del Gas Natural empleado [Haslbeck 2008]

Tabla 3–12 Características del aire de alimentación

Tabla 3–13 Características básicas principales consumibles para el Caso base y Casos comparativos

Tabla 3–14 Resumen de equipos y parámetro de cálculo contemplados en Zona de generación eléctrica más sistema de abatimiento de contaminantes durante el balance de potencia

Tabla 3–15 Resumen de equipos y parámetro de cálculo contemplados en la unidad ITM durante el balance de potencia

Tabla 3–16 Parámetros utilizados en balance de potencia de las soplantes

Tabla 3–17 Resumen de parámetros geométricos y operativos sobre estudios referente a la filtración en caliente

Tabla 3–18 Parámetros utilizados en balance de potencia de las unidades de control de partículas

Tabla 3–19 Parámetros utilizados en balance de potencia de la unidad SCR

Tabla 3–20 Parámetros utilizados en balance de potencia para los equipos de impulsión del aire

Tabla 3–21 Parámetros utilizados en balance de potencia de BV_m

Tabla 3–22 Resumen de equipos y parámetro de cálculo para la estimación de CTI

Tabla 3–23 Ítem considerados durante la estimación económica de caldera LFC y ciclo agua-vapor

Tabla 3–24 Diseño conceptual de la unidad ITM de geometría tubular para cada configuración estudiada basado en el procedimiento de cálculo de *Vente van et al. 2006*

Tabla 3–25 Resumen bases metodológica para determinar costes CTI [*Agency 2002*]

Tabla 3–26 Resumen bases metodológica de costes anuales [*Agency 2002*]

Tabla 3–27 Lista de muestras empleadas durante el programa experimental

Tabla 3–28 Aspectos operacionales bibliográficos sobre materiales ITM

Tabla 3–29 Aspectos operacionales bibliográficos sobre de trabajos utilizados para estudiar el comportamiento de materiales ITM (cont.)

Tabla 3–30: Trazas en gases de combustión de carbón [*Vejahati et al. 2010*]

Tabla 3–31 Valores límites de composiciones durante el diseño de la planta de ensayos

Tabla 3–32 Características principales de UE1-HR-001

Tabla 3–33 Lista de instrumentación utilizada en el Escenario 1

Tabla 3–34 Elementos integrantes del tren experimental de la segunda unidad de ensayo

Tabla 3–35: Datos técnicas UE2-F-001

Tabla 3–36 Datos técnicos de UE2-VGC-001

Tabla 3–37 Rangos de medidas, resolución de la caja analizadora e imagen del analizador automático TESTO 350 utilizado durante el programa experimental

Tabla 3–38 Condiciones reales de operación en una caldera de LFC durante una campaña de medidas previa al plan de pruebas

Tabla 3–39 Matriz de ensayos fijados durante el programa experimental

Tabla 3–40 Condiciones de medida del Difractómetro D8 Advance A 25 [*U.S n.d.*]

Tabla 3–41 Condiciones de medida del equipo utilizado para μ FRX [<http://investigacion.us.es/scisi/sgi>]

Tabla 3–42 Condiciones de trabajo de JEOL 6460V [*US_microscopía n.d.*]

Tabla 4–1 Datos de funcionamiento de los casos de estudio 1, 2, 3 y 4 obtenidos

durante la realización de las modelizaciones

Tabla 4-2 Balance de potencia de los casos de estudio 1, 2, 3 y 4 y casos referencia

Tabla 4-3 Resumen capital asociado a la inversión de cada alternativa

Tabla 4-4 Costes total de producción (M\$_2016) para las alternativas estudiadas

Tabla 4-5 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 1 en ambos escenarios (Escala Laboratorio y Semi-piloto)

Tabla 4-6 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 2 en ambos escenarios (escala Laboratorio y Semi-piloto)

Tabla 4-7 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 3 en ambos escenarios (escala Laboratorio y Semi-piloto)

Tabla 4-8 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 3 en ambos escenarios (escala Laboratorio y Semi-piloto)

Tabla 4-9 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 1

Tabla 4-10 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 2

Tabla 4-11 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 3

Tabla 4-12 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 4

Tabla 4-13 Comparativa cualitativa entre las especies químicas presentes en el acero e impurezas detectadas en las muestras ITM tras los ensayos en laboratorio

Tabla 4-14 Comparativa composicional resumida de cenizas y muestras ITM tras la realización de la primera campaña realizada en las instalaciones semi-piloto

Tabla 4-15 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas presentes en la muestra "Blanco" y las muestras ITM_1 tras las pruebas en el laboratorio

Tabla 4-16 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas presentes en las muestras ITM_1 tras la realización de las pruebas en la instalación semi-piloto

Tabla 4-17 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases

principales en las muestras ITM_1

Tabla 4-18 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas, tamaño cristalino y densidad específica de la Fase principal de ITM_2

Tabla 4-19 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas presentes en las muestras ITM-3 tras la realización de los 8 ensayos experimentales

Tabla 4-20 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_3

Tabla 4-21 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_4

Tabla 4-22 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas , tamaño cristalino y densidad específica de la Fase principal en ITM_5

Tabla 4-23 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas , tamaño cristalino y densidad específica de la Fase principal en ITM_6

Tabla 4-24 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas presentes en ITM_7

Tabla 4-25 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_7

Tabla 4-26 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas presentes en ITM_8

Tabla 4-27 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_8

Tabla 4-28 Análisis morfológico de ITM-1

Tabla 4-29 Análisis morfológico de ITM-1 (cont.)Tabla 4-30 Análisis morfológico de ITM_2

Tabla 4-31 Análisis morfológico de ITM_3

Tabla 4-32 Análisis morfológico de ITM_3 (cont.)

Tabla 4-33 Análisis morfológico de ITM_4

Tabla 4-34 Análisis morfológico de ITM_4 (cont.)

Tabla 4-35 Análisis morfológico de ITM_5

Tabla 4-36 Análisis morfológico de ITM_6

Tabla 4-37 Análisis morfológico de ITM_7

Tabla 4-38 Análisis morfológico de ITM_7 (cont.)

Tabla 4-39 Análisis morfológico de ITM_8

Tabla 4-40 Análisis morfológico de ITM_8 (cont.)

Notación

| | |
|---------------------|---|
| A | Área de la membrana [m ²] |
| AIE | Agencia Internacional de la Energía |
| ASU | Unidad de destilación criogénica para la separación de oxígeno y nitrógeno del aire |
| BSCF | Material cerámico de perovskita de composición Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-d} |
| C _{wagner} | Constante de la conductividad de Wagner [mol/cm·s·K] |
| CAC o CCS | Tecnología de captura, transporte y almacenamiento de dióxido de carbono |
| COP-21 | Cumbre del cambio climático (COP-21) en Diciembre del 2015 celebrada en París |
| d _{mem} | Espesor de la membrana [m] |
| DeNO _x | Unidad de desnitrificación o eliminación de NO _x generados durante el proceso de oxidación |
| EPA | Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos |
| F | Constante de Faraday [Cb/mol] |
| FGD | Unidad de desulfuración o eliminación de SO _x generados durante el proceso de oxidación |
| FM o HF | Unidad de filtración de partículas o filtración caliente de partículas generados durante el proceso de oxidación |
| IPCC | Grupo Interministerial de Cambio Climático |

| | |
|--|--|
| GMST | Temperatura media de la superficie global |
| AIE | Agencia internacional de la energía |
| IPCC | Panel Intergubernamental del Cambio Climático, organismo internacional de expertos del cambio climático perteneciente a la ONU |
| ITM | Membranas de intercambio iónico a elevada temperatura para la separación de oxígeno |
| J_{O_2} | Flujo molar de oxígeno a través de la membrana [$\text{mol/s}\cdot\text{cm}^2$] |
| K_{wagner} | Constante de temperatura de Wagner [K] |
| | |
| MIEC | Membranas de conducción mixta (iónica y electrónica) |
| N.E. | No especificado |
| PSA | Sistema de separación por Adsorción a alta presión |
| $P_{O_2, \text{feed}}, P_{O_2, \text{perm}}$ | Presiones parciales del oxígeno en el lado de alimentación y en el lado permeado, respectivamente [bar] |
| R | Constante de los gases ideales [$\text{J/mol}\cdot\text{K}$] |
| T_{mem} | Temperatura absoluta de operación [K] |
| TPD | Toneladas de CO_2 por día |
| VSA | Sistema de separación por Adsorción a presión a vacío |
| σ_i, σ_e | Conductividad iónica y electrónica del material [S/m^2] |

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo introductorio se pretenden contextualizar los trabajos llevados a cabo en el marco de esta tesis doctoral con la situación de suministro energético del mundo actual y su repercusión sobre el medio ambiente y el clima global, que obliga al colectivo científico y técnico a buscar alternativas eficaces para reducir sustancialmente y con rapidez la emisión de la enorme cantidad de gases efecto invernadero que se generan con el uso de los combustibles fósiles.

En este contexto energético, en la sección 1.1.1, se pone de manifiesto el papel dominante de los combustibles fósiles como recurso para satisfacer la demanda energética actual y futura, así como su impacto sobre el cambio climático, de acuerdo con los modelos climáticos avanzados. Ante este marco, se plantean las diferentes medidas de actuación que conducirían a contrarrestar las emisiones de CO₂ hasta niveles seguros para el clima. De entre las posibles alternativas de reducción de gases de efecto invernadero, este trabajo se centra en la captura de CO₂ en las instalaciones de producción de energía. En este sentido, en la sección 1.1.2. se presentarán las principales tecnologías de captura de CO₂ actualmente más próximas al mercado que permiten el uso de los combustibles fósiles a gran escala sin emitir el CO₂ a la atmósfera. Tras analizar los aspectos limitantes de cada de las tecnologías de captura, se analizan las tecnologías emergentes o de segunda generación, haciendo especial hincapié en el desarrollo de nuevos materiales de separación de oxígeno a elevada temperatura (ITM) de cara a facilitar la incorporación de la oxicomustión como técnica de captura de CO₂ en un proceso de generación eléctrica con costes más reducidos que los registrados por las plantas de producción de oxígeno a partir de destilación criogénica de aire (plantas ASU).

Finalmente, y en el marco de este contexto, en la sección 1.2 se explicarán la motivación, objetivos y contribución al desarrollo de la tecnología de membranas ITM de esta tesis doctoral.

1.1 Marco conceptual

En la actualidad, parece clara la responsabilidad de las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero sobre el cambio climático que se viene registrando en el planeta de forma creciente durante el último siglo. La búsqueda de una solución a este problema se ha convertido en uno de los desafíos más complejos que afronta la humanidad. Posiblemente, se puede considerar como la mayor amenaza ambiental de este siglo, ya que el efecto invernadero se manifiesta de manera muy heterogénea, a largo plazo, con un nivel elevado de incertidumbre, pudiendo incluso afectar al desarrollo social y económico a nivel mundial.

En base a los últimos estudios realizados por entidades como el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC), la Agencia Internacional de la Energía (AIE) y la Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (EPA) [Hu, 2011; AR5, 2014; IPCC, 2014; IEA, 2015; EPA, 2016], las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero presentan un continuo crecimiento. En el caso del dióxido de carbono, su concentración en el 2014 fue un 40 % más alta que a mediados del siglo XIX, con un crecimiento promedio de 2 ppm / año en la última década. Así mismo, se han observado incrementos significativos en los niveles de CH₄ y N₂O [IEA, 2015].

Según declaraciones de IPCC AR5: “el crecimiento de las emisiones totales acumuladas de CO₂ y de la temperatura media de la superficie global (GMST) presenta una tendencia paralela. La relación mostrada en la Figura 1-1 parece ser aceptada por la mayoría de los expertos en la materia, llegando a considerar que son necesarias las limitaciones de emisiones de CO₂ para limitar el aumento de GMST [Lewis, 2015]. Las últimas predicciones, realizadas mediante modelos climáticos globales sugieren que, si la concentración del CO₂ en la atmósfera se duplica en los próximos 50 años, la temperatura media se elevaría entre 1 y 3°C, llegando a nuevas condiciones climáticas extenuantes y difíciles de soportar en todo el planeta [IPCC, 2014].

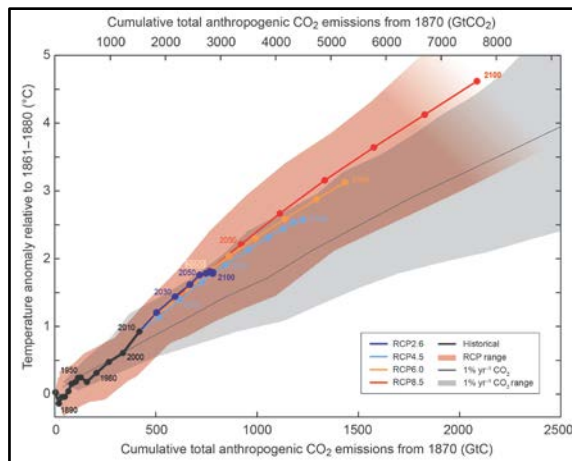


Figura 1–1 Anomalías globales de temperatura y concentración de CO₂ [Lewis, 2015]

1.1.1 Demanda energética mundial y control de emisiones de CO₂

De acuerdo con el Grupo Internacional IPCC y a la agencia internacional de la Energía AIE, el cambio climático y el creciente aumento de las concentraciones de CO₂ es, en gran medida, resultado de la creciente demanda energética y el desarrollo demográfico. Prueba de ello es que, durante los últimos 35 años la demanda energética mundial ha crecido anualmente un 3% como resultado de una combinación de aspectos socioeconómicos, políticos y tecnológicos.

Según los últimos estudios de World Energy Outlook de la AIE en el 2015 y de BP World Energy Outlook en el 2016, se ha estimado que la población mundial llegará a los 8.800 millones de habitantes en el 2035 (Figura 1-2), lo que significa que esta tendencia de consumo energético no tiene perspectiva de cambiar en los próximos años. En ese mismo escenario de crecimiento demográfico, el Grupo BP, en su informe realizado en 2016, estima un crecimiento global de la demanda energética del 34% durante el periodo 2014-2035. No obstante, el impacto del crecimiento económico y demográfico (que se situarán en una media del 3,1 % y 1 %, respectivamente) se verá equilibrado por una disminución anual de la intensidad energética del 1,2 %, como consecuencia de los cambios estructurales en

la economía, el incremento del coste de la energía, los avances tecnológicos y las continuas mejoras energéticas [Comisión Europea, 2000]. De este modo, los países industrializados (OCDE) experimentarán una ligera disminución en su participación de la demanda energética total mundial, mientras que la demanda energética de los países en vías de desarrollo crecerá rápidamente hasta alcanzar más de la mitad de la demanda mundial de energía (hoy en día dicha demanda representa el 40%).

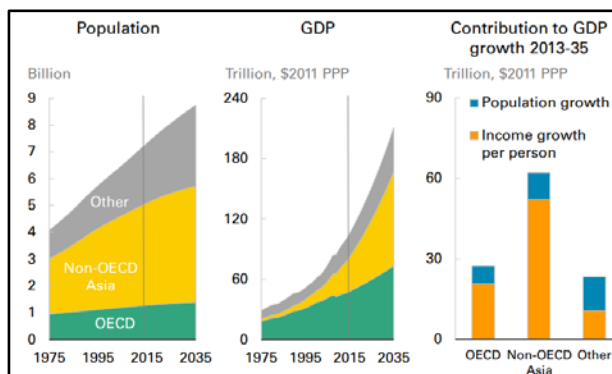


Figura 1–2 Evolución prevista de la población, producto interior bruto mundial y consumo de energía primaria según *BP World Energy Outlook* [British Petroleum, 2016]

Analizando el sistema energético mundial, a día de hoy, los combustibles fósiles siguen siendo la fuente dominante de energía que impulsa la economía global (Figura 1-3). Sin embargo, la previsión de la evolución del reparto de las fuentes de energía primaria que hace BP hasta el 2035, sigue las siguientes tendencias:

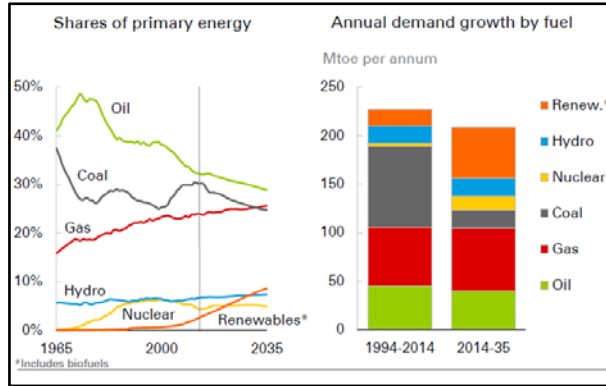


Figura 1-3 Evolución de las energías primarias [British Petroleum, 2016]

- Los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón), continúan siendo la principal fuente de energía primaria (86%).
- Para el año 2035, se estima que los consumos de petróleo y carbón van a reducirse, mientras que la tasa de crecimiento del gas natural presenta un leve crecimiento.
- Entre los combustibles no fósiles, las energías renovables (incluyendo los biocombustibles) crecen rápidamente (6,6 % anual), haciendo que su participación en la energía primaria aumente de un 3 % (hoy) a un 9 % en el 2035. A pesar de los buenos pronósticos en este tipo de energía, aún en los escenarios más optimistas, las renovables no pueden sino marginalmente reemplazar a los combustibles fósiles, tanto por su disponibilidad y coste como por sus limitaciones técnicas.
- El Caso de la energía nuclear representa una incógnita, ya que su rechazo ante la opinión pública actual puede cambiar debido a sus menores emisiones de CO₂. Pero aún en los escenarios más optimistas para esta fuente energética, su participación relativa disminuirá.

Atendiendo a las actividades económicas a nivel mundial, las emisiones globales de gases de efecto invernadero también pueden desglosarse por los

sectores que conducen a su producción (Figura 1-4).

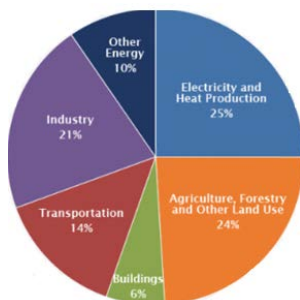


Figura 1-4 Contribución de los diferentes sectores en el efecto invernadero global [IPCC, 2014]

En ese sentido, el sector de producción de energía eléctrica y de calor contribuye en un 25 % del total, siendo la principal fuente de emisión de gases de efecto invernadero. Con un 24 % de las emisiones globales, se encuentran la agricultura, la ingeniería forestal y otros usos de la tierra. En un tercer puesto se encuentra la industria, cuyas emisiones proceden de los procesos de transformación química, metalúrgica, mineral (no asociados con el consumo de energía) y las emisiones de las actividades de gestión de residuos. En el Caso del sector transporte (14%), las emisiones de gases provienen en su mayoría de derivados del petróleo. Finalmente, las emisiones de la construcción y otros sectores, con un 6 % y 10 % respectivamente, provienen de la quema de combustibles para el suministro de calor en edificios y de las emisiones de otras energías que no están directamente asociadas con los anteriores sectores.

Partiendo de este escenario ambiental, donde el aumento de la concentración del CO₂ podría conllevar graves consecuencias sobre el clima global, un importante número de científicos y expertos en el cambio climático llevan varias décadas acordando, en diferentes Cumbres y Conferencias del clima, medidas que permitan contrarrestar este problema (Figura 1-5). La comunidad internacional ha sido sensible a esta voz de alarma hasta el punto de que en el acuerdo de Kioto primero y más recientemente en la cumbre de París, se han conseguido compromisos de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero por parte de la mayoría de

los países. El 11 de diciembre del 2015, se llegó a un acuerdo histórico entre los representantes de 195 países en la Cumbre de París (COP-21). En dicho acuerdo, se fija el objetivo a largo plazo de limitar el calentamiento global a 1,5 °C, con el compromiso de poner en marcha flujos financieros apropiados para hacer posible una acción conjunta por parte de los países en desarrollo, y más vulnerables, en coherencia con los propios objetivos nacionales.

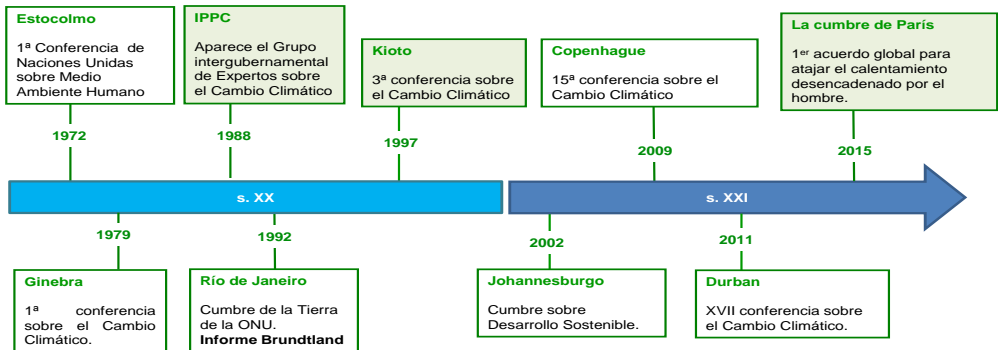


Figura 1-5 Cronología de los eventos más importantes relacionados con el cambio climático [Energía y sociedad 2016; Vengoechea, 2012]

Aunque hasta el 2020, el acuerdo no entrará en vigor, se hace necesario fijar medidas muy ambiciosas que traten de minimizar la contribución de los diferentes sectores en el efecto invernadero global. Desde el punto de vista técnico, las posibles opciones tecnológicas para conseguir la reducción de gases de efecto invernadero se recoge en la Figura 1-6.

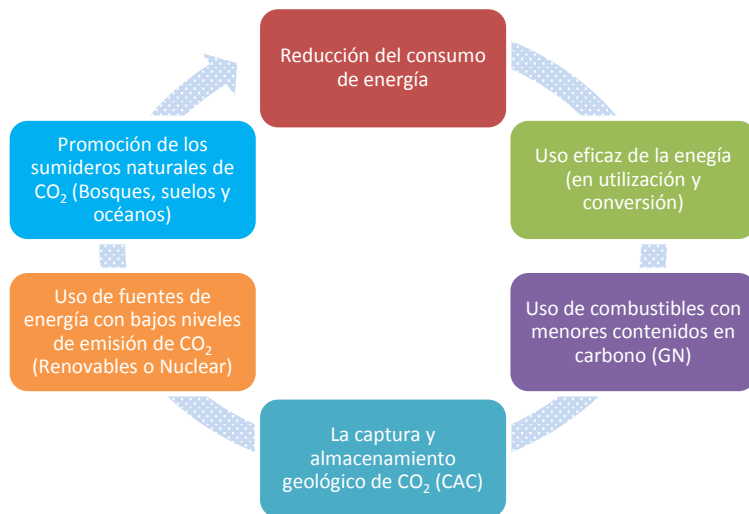


Figura 1-6 Alternativas para reducir las emisiones de GEI [Adaptado de ZEP Future CCS, 2017; Conama, 2010]

Como se ha comentado anteriormente, los estudios de prospectiva energética afirman que la utilización de los combustibles fósiles continuará en aumento [IEA, 2015a; British Petroleum, 2016; ZEP Future CCS, 2017], mientras que las fuentes renovables o libres de carbono (nuclear) seguirán siendo demasiado marginales para detener el crecimiento de las emisiones de CO₂. Por tanto, resulta evidente que, de las alternativas presentes en la Figura 1-6, las opciones para detener las emisiones CO₂ a corto y medio plazo apuntan al uso eficaz de la energía en combinación con la aplicación a gran escala de la Captura y Almacenamiento de dióxido de Carbono (CAC), la cual permite el empleo de dichos combustibles de forma sostenible, confinando de forma estable y segura en el subsuelo las emisiones de CO₂ (Figura 1-7).

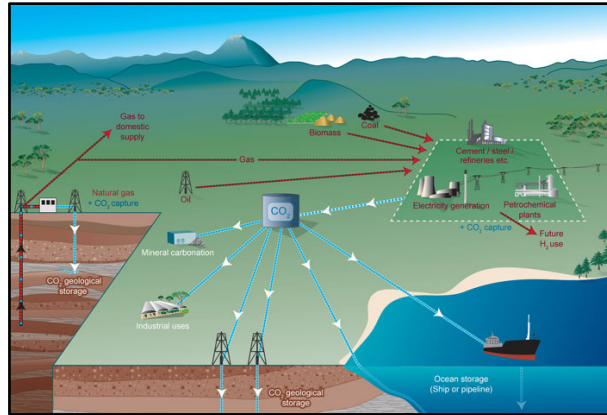


Figura 1–7 Técnicas de la CAC [Aguinaco, 2008]

Según los últimos estudios, la tecnología CAC se plantea como una alternativa interesante, no sólo en relación con la generación de electricidad a partir de combustibles fósiles, sino también en una serie de sectores industriales como el químico, siderúrgico, las industrias cementeras y las refinerías. Así mismo, el fomento por la CAC reside en la mitigación del cambio climático ofreciendo seguridad energética y la transición de una economía basada en combustibles fósiles a una economía con bajas emisiones de carbono [Conama, 2010; Padilla, 2015]. Sin embargo, la incorporación de las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂, requiere reforzar y cubrir los siguientes pilares:

- **Opinión pública:** quizás la aceptación de la tecnología CAC por parte de la sociedad es una de las principales barreras dentro de la hoja de ruta de la energía para 2050 [Cortés-Galeano, 2008; Clemente, 2009; COM, 2011]. Tal es así, que el desconocimiento público referente a estos temas hace que surjan presiones sociales que pueden dificultar o ralentizar su implantación a gran escala. En este sentido, los últimos informes referentes a la COP-21, manifiestan la necesidad de implantar interlocutores sociales a todos los niveles, exigiendo un empeño en la enseñanza, la formación y el diálogo social, informando sobre las ventajas y los posibles riesgos que conlleva la CAC antes de su desarrollo comercial.
- **Demanda del mercado:** un aspecto crucial a tener en cuenta a la hora de

evaluar la implantación de la CAC es el régimen de comercio de los derechos de emisión, pilar central de la política europea en materia de clima.

En la actualidad, no existe un verdadero beneficio comercial para la CAC, ya que los costes del CO₂ capturado no son competitivos con los derechos de emisión, (siendo los valores actuales de 35 €/t CO₂ y 20€/t CO₂ respectivamente). Por tanto, el coste objetivo futuro de las tecnologías CAC debería situarse por debajo de los derechos de emisión con vista a que los distintos emisores de CO₂ opten por almacenar frente a adquirir derechos de emisión en el mercado. Dentro de este marco, resulta evidente que, para superar esta barrera, se requiere de un marco legislativo adecuado (normas, directrices y metodologías) que contribuya al desarrollo de mejoras tecnológicas a nivel mundial. Así mismo, ello permitirá fijar regulaciones fiables a largo plazo, de tal modo que los suministradores de equipos dispongan de una perspectiva global y continua en el tiempo, para ir en la misma dirección que el desarrollo tecnológico. Paralelo a las medidas políticas requeridas, se hace necesario un importante esfuerzo económico a nivel mundial. En este sentido, se han llevado a cabo un amplio número de actividades de I+D, financiadas por los diferentes Programas Marcos (PM) de la Unión Europea, aunque la tendencia de este apoyo financiero para los próximos años apunta al desarrollo de las energías renovables, lo cual podría ralentizar el desarrollo de la técnica CAC a nivel comercial.

- **Desarrollo tecnológico:** finalmente, es fundamental contribuir en la investigación y el desarrollo en cada una de las tres etapas de la CAC (captura, transporte y almacenamiento) que minimice los posibles riesgos relacionados con las fugas repentinas de CO₂ y consiga una continua mejora energética en el proceso.

En definitiva, para alcanzar el reto propuesto por la cumbre de cambio climático de París, es necesario fijar las bases legales y normativas adaptadas a cada una de las etapas de la CAC a nivel mundial que, además de garantizar la integridad ambiental y facilitar la aceptación social, permita conseguir el mayor desarrollo tecnológico.

1.1.2 Tecnologías de captura de CO₂

Las tecnologías CAC (captura, transporte y almacenamiento de CO₂) se muestran como opciones viables para mitigar las emisiones de CO₂ en los procesos de generación termoeléctrica y de producción de calor a escala industrial. Si bien, en principio, la totalidad del flujo de gas a bajas concentraciones de dióxido de carbono podría ser transportado e inyectada bajo tierra, los costes de la energía y otros gastos relacionados hacen que este método sea inviable. Por tanto, es preciso obtener un flujo casi puro de CO₂ para su transporte y almacenamiento [Bert, 2005; Cortés-París, 2010].

Se hace, por tanto, necesario el empleo de técnicas de separación para obtener una corriente concentrada de CO₂ a alta presión que pueda ser fácilmente transportada a una formación geológica adecuada para el almacenamiento. Cabe mencionar que la etapa de separación o captura de CO₂ es clave en todo el sistema CAC, puesto que consume en torno al 75 – 80 % del coste total [Davinson, 2005]. Dentro de esta etapa, se plantean diferentes alternativas tecnológicas próximas al mercado (Figura 1-8). La selección viene fuertemente condicionada por las características del gas de combustión. En el Caso de centrales térmicas convencionales, las características principales son:

- Baja presión parcial de CO₂ en los gases de combustión, como consecuencia de su baja concentración. Típicamente, las concentraciones de CO₂ en los gases procedentes de las grandes instalaciones termoeléctricas, varían entre 4 % v/v (ciclo combinado de GN) y el 12 – 15 % v/v (en la combustión de carbón). Por tanto, es necesario seleccionar un tratamiento que consiga unas concentraciones mucho más elevadas, con la finalidad de reducir costes de compresión, transporte y purificación de impurezas hasta llegar a los niveles que pueda exigir la futura normativa o legislación en materia de transporte y almacenamiento.
- Gran volumen de gas a tratar (superior a 2.000.000 m³/h).
- Presencia de otros gases ácidos contaminantes como los SO_x y los NO_x, que pueden interferir con los reactivos/equipos de cada una de las alternativas tecnológicas disponibles.

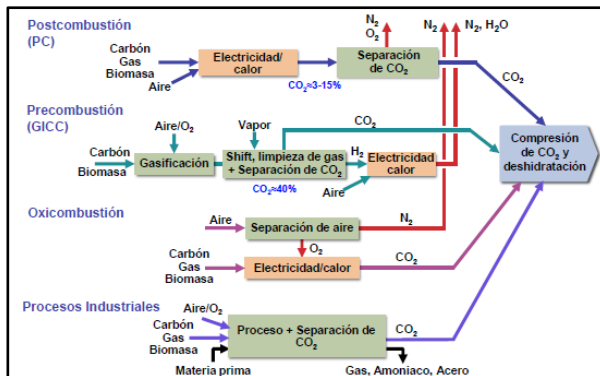


Figura 1-8 Alternativas para la captura de CO₂ [adaptado de Castro, 2017]

A continuación, se procede a describir los principales aspectos de las distintas alternativas planteadas en la Figura 1-8:

Precombustión

Los procesos de captura de CO₂ en precombustión o previos a la combustión se basan en la transformación del combustible primario en una corriente gaseosa en un proceso de gasificación o reformado. Los principales componentes del gas de síntesis resultante son CO₂ y H₂, que pueden ser separados con relativa facilidad mediante absorción física dadas las concentraciones y altas presiones de operación (Figura 1-9).

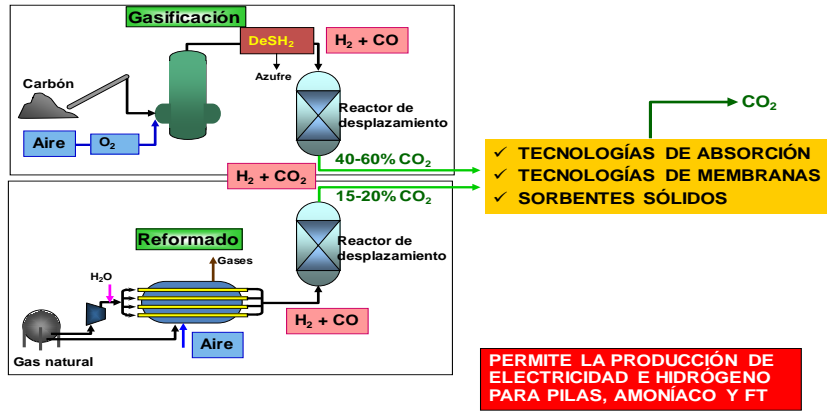
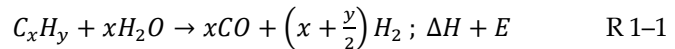


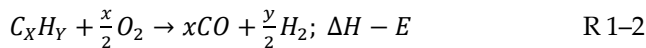
Figura 1–9 Esquema simplificado de la Precombustión [Cortés-Galeano, 2010]

Esta técnica puede ser aplicada a todos los recursos fósiles, tales como gas natural, fuel y carbón, haciéndose extensible también a la biomasa y residuos. Las etapas principales de esta tecnología son:

- **Gasificación del carbón:** proceso que lleva a la generación de una corriente compuesta principalmente por H_2 y monóxido de carbono (CO) a partir del combustible primario. Dentro de esta etapa se pueden emplear procesos comerciales actuales basados en los siguientes procesos químicos o sus combinaciones [Conama, 2010]:
 - a) Reformado con vapor de agua: En este Caso, el agua actúa como agente oxidante en una reacción endotérmica catalítica y sintetizada del siguiente modo:



- b) Reacción con oxígeno, oxidación parcial o gasificación: Proceso donde el combustible primario se oxida con una cantidad limitada de oxígeno produciendo una gas de síntesis formado principalmente por H_2 y CO . En este caso, la reacción es exotérmica y se expresa del siguiente modo:



Cuando la generación del gas de síntesis se realiza con reacción con oxígeno, la producción de hidrógeno por unidad de combustible aportado es inferior al reformado. No obstante, los tiempos de reacción son menores, por lo que los reactores son más reducidos y no es necesario la utilización de catalizador.

- **Shift conversión:** etapa en la que el CO del gas de síntesis es convertido en CO₂ mediante la reacción de desplazamiento con vapor de agua (R 1-3), resultando una corriente rica en CO₂ y H₂.



La reacción requiere de catalizador para la optimización de su cinética y temperatura de trabajo.

- **Separación de CO₂:** etapa cuyo objetivo es separar el CO₂ de la corriente de gas, compuesta principalmente por CO₂/H₂. Se pueden utilizar distintas alternativas de separación, pero en general la absorción física suele conducir a las mejores eficiencias y a menores costes de operación que otras alternativas. Dependiendo del grado de captura que se aplique del combustible primario, y del proceso seguido, la composición del gas producido es mayoritariamente hidrógeno de mayor o menor riqueza.

Postcombustión

Es actualmente la opción de captura de CO₂ más desarrollada y más próxima al mercado a escala real. Se realiza sobre los gases de combustión una vez ha tenido lugar la oxidación del combustible primario (carbón, gas natural, petróleo o biomasa) con exceso de aire, de ahí su nombre de postcombustión. La razón de su mayor grado de desarrollo deriva de que no requiere una actuación sobre el proceso de transformación del combustible, sino que obedece a la filosofía de tratamiento de fin de línea típico de los sistemas de control de contaminantes minoritarios (Figura 1-10). El proceso previo a la emisión de los gases de combustión sería el mismo que en una central convencional hasta rebasar el sistema de desulfuración donde, seguidamente, se colocaría el sistema de captura de CO₂.

Este consistiría en una instalación capaz de separar el CO₂ del resto de gases para, seguidamente, comprimirlo y bombearlo hasta el lugar de almacenamiento.

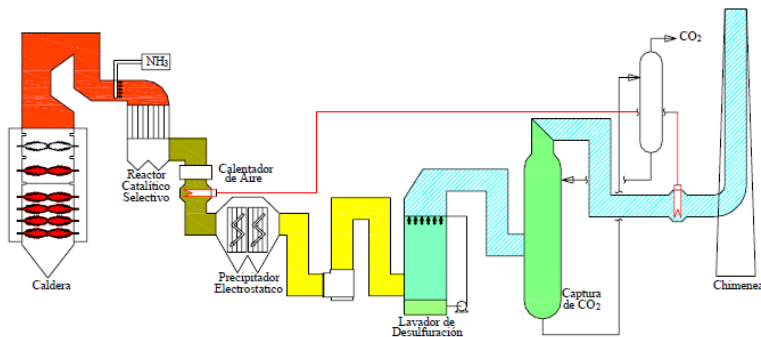


Figura 1–10 Esquema de una planta de carbón pulverizado con captura de CO₂ y control de otras emisiones contaminantes [Prieto, 2008]

Actualmente, dentro esta tecnología existen diversos procesos comerciales disponibles que pueden, en principio, ser usados para capturar del dióxido de carbono: absorción física o química, adsorción, los procesos de difusión a través de membranas y la criogenización. Además de estos procesos, hay otros sistemas como técnicas biológicas que capturan y transforman bioquímicamente al CO₂ en otros compuestos. Aunque existen numerosas líneas de investigación abiertas que abarcan las diversas opciones de postcombustión, los estudios de evaluación comparativa [Conama, 2010; Cortés-París, 2010; Nwaoha, 2017] destacan a los procesos de absorción con disolventes químicos como la opción más atractiva, puesto que ofrecen gran eficiencia y selectividad a la vez que un menor coste y menor requerimiento energético frente al resto de alternativas existente. No obstante, la absorción química precisa de esfuerzos importantes en investigación y desarrollo que permita abaratar los costes de captura y que minimicen los principales inconvenientes que dificultan su paso a escala real.

Oxicombustión

Técnica basada en la captura de CO₂ (Figura 1-11) durante la combustión directa del combustible empleando oxígeno puro como comburente, en vez de aire, por lo que se produce en ausencia de nitrógeno. Como ventaja principal, esta alternativa no precisa de un proceso de separación de CO₂ posterior al abatimiento

de contaminantes, análogo a la combustión convencional. La razón de ello es que el gas de salida está compuesto mayoritariamente por CO_2 (> 90-95 % en base seca), vapor de agua y pequeñas cantidades de gases nobles, que resultan relativamente fáciles de separar en el proceso final de purificación de la corriente de CO_2 . Por tanto, esta técnica se considera como una tecnología prometedora con potencial para reducir significativamente la penalización asociada al proceso de separación del dióxido de carbono presente en los gases de combustión [Mancini, 2011].

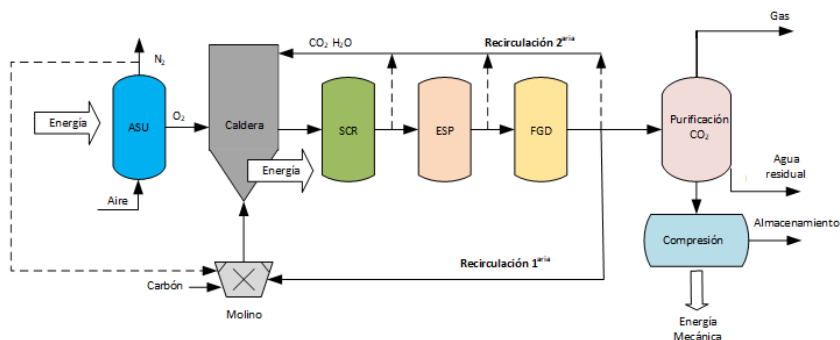


Figura 1–11 Diagrama de bloque de la Oxidación [Adaptado Maja, 2010]

Las principales características que esta tecnología presenta son:

- Alta temperatura en el hogar (3.500°C) y elevada transmisión de calor por radiación, con disminución del volumen de la caldera y de la zona de recuperación de calor. En el caso de una caldera existente (retrofitting), el oxígeno no podría utilizarse de forma directa en la combustión, pues las temperaturas de llama superarían los límites tolerables de los materiales que conforman el recinto donde tiene lugar el proceso. Para evitar este problema es necesario utilizar una corriente de atemperación consistente en gases recirculados de la propia combustión, llegando a unos 1.900°C en una caldera de oxidación y carbón usando la tecnología actual.
- Baja formación de NO_x y producción neta de agua mediante la condensación de los gases de combustión.
- Posibilidad de aparición de problemas de corrosión que exigen una cuidadosa selección de materiales en caldera.

- Finalmente, dado que el oxígeno es el requisito clave para un sistema de oxidación, se requiere de una unidad de separación de oxígeno del aire. En este sentido, la tecnología de mayor desarrollo tecnológico actual que proporciona la cantidad y pureza de oxígeno requerido a gran escala es el proceso criogénico de separación de aire (ASU). A pesar de su complejidad, las unidades criogénicas logran bajar las pérdidas de eficiencia hasta un 8,5 % en comparación con las típicas CCGN (Ciclo combinado de gas natural) sin CCS [Mancini, 2011].

En la actualidad no existe ninguna instalación industrial a escala real operando en condiciones de oxidación con el fin de capturar el CO₂. Todas las actuaciones en este ámbito se encuentran en fase de investigación y desarrollo (Tabla 1-1 y Tabla 1-2) centradas en obtener una visión suficiente para aclarar los impactos de esta tecnología relacionados a problemas de emisión, limpieza de gases de combustión, generación de productos residuales y aparición de problemas de transferencia de calor y corrosión.

Tabla 1-1 Principales iniciativas internacionales de planta de desarrollo tecnológico (PDTs) de I+D en oxidación [KIM, 2009; Wall, 2009; Conama, 2010; Marion, 2011; Santos, 2013; Andrews, 2012; Spero, 2014; Alonso, 2015; Monne, 2015; Herzog, 2016]

| PDTs | Escala (Dem/P.piloto) | En marcha | Tipo Caldera, MW | Combustible |
|---------------------|-----------------------|-------------|-------------------|----------------|
| NET Power (USA) | P | Planeándose | 50 | Carbón |
| Jamestown (USA) | P | 2013 | LFC, 50 | Bituminoso |
| Doosan Babcock (UK) | P | 2011 | CP,13 | Carbón/Biomasa |
| Hust (CHN) | P | 2011 | CP,12 | Bituminoso |
| Ciuden (ES) | P | 2010 | CP, 20 LFC, 30 | Antracita |

Tabla 1–2 Principales iniciativas internacionales de planta de desarrollo tecnológico (PDTs) de I+D en oxidación (cont.) [KIM, 2009; Wall, 2009; Briongos, 2011; Andrews, 2012; Santos, 2013; Spero, 2014; Alonso, 2015; Monne, 2015; Herzog, 2016]

| PDTs | Escala (Dem/P.piloto) | En marcha | Tipo Caldera, MW | Combustible |
|-------------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------------|
| Babcock & Wilcox (USA) | P | 2008 | CP, 30 | Bituminoso, Sub.Bituminoso, Lignito |
| Jupiter (USA) | P | 2007 | CP, 15 | Carbón/Gas Natural |
| Hunt (CHN) | D | En construcción | CP, 100 | Bituminoso |
| Young Dong (KR) | D | Para 2018 | CP, 100 | Antracita/Subituminoso |
| FutureGen 2.0 (USA) | D | Cancelado | CP, 200 | Carbón |
| Wyoming (USA) | D | 2016 | CP, 100 | Sub-bituminoso |
| Datang Daqing CCS (CHN) | D | Fase de viabilidad | 350 MW 1.000 MW | Carbón |
| Huazhong (CHN) | D | Construida en 2012 | CP, 35 CP, 3 | n.e. |
| Callide (AUST) | D | 2013 | CP, 30 | n.e. |
| CS Energy (AUST) | | 2011 | CP, 90 | |
| Lacq Total (FR) | D | 2009 | CP, 30 | Carbón Vattenfall (DE)/GN |
| White Rose (UK) | D | Fase evaluación | LFC, USC | Carbón/Gas |

Finalmente, en un escenario donde se proponen diferentes alternativas de separación de CO₂, la elección de la tecnología dependerá de una serie de factores, tales como: economía, desarrollo esperado en la eficiencia de la planta, madurez, disponibilidad esperada, flexibilidad operativa, implementación de plantas retrofitting o planta verde construidas y preferencias de los servicios públicos.

Tabla 1– 3 Ventajas e inconvenientes de las técnicas de captura de CO₂

| Técnica | Ventajas | Inconvenientes |
|-----------------------|---|--|
| Postcombustión | <ul style="list-style-type: none"> - Aplicable a las plantas actuales de generación de energía sin necesidad de una modificación significativa - Mercado maduro con más de 60 años de experiencia - Actualmente se encuentra en desarrollo con aplicaciones, pero a menor escala | <ul style="list-style-type: none"> - Requerimiento de pretratamiento de gases (T, NO_x, SO_x, etc.) - Compromiso entre velocidad de reacción y energía de regeneración - Altos costes y equipos muy grandes |
| Precombustión | <ul style="list-style-type: none"> - Los humos de salida se encuentran a mayor presión y con mayor concentración de CO₂, lo que reduce el coste de captura - Los costes de compresión para el transporte son menores frente a la postcombustión, ya que la corriente sale presurizada - Permite la utilización de un amplio rango de combustibles - Se consigue menor cantidad impurezas | <ul style="list-style-type: none"> - La utilización del carbón implica una limpieza del gas de síntesis debido a la presencia de S, Cl y NH₃ - Se necesita cambios importantes para adaptar a instalaciones retrofitting - El hecho de utilizar Turbomáquinas para la utilización de hidrógeno implica una complejidad del proceso adicional |
| Oxicombustión | <ul style="list-style-type: none"> - Elevada concentración de CO₂ en el gas de combustión - Aplicable a las plantas actuales de generación de energía | <ul style="list-style-type: none"> - Elevada demanda energética en la producción de O₂ criogénico - Necesidad de gran número de modificaciones en etapas de combustión, depuración de gases y aparición de problemas de degradación en zonas de radiación por problemas de corrosión. |

Tecnologías emergentes

Teniendo en cuenta que las tecnologías comercialmente existentes presentan una serie de aspectos negativos y desventajas, aún sin resolver, el desarrollo de tecnologías nuevas o emergente es un aspecto importante a tener en cuenta dentro de las actividades de I+D [Conama, 2010; García, 2014] como un abanico de oportunidades que persiguen reducir drásticamente el coste de la electricidad y la penalización energética relacionada a las plantas de captura. En este sentido, en la Tabla 1-4 se resumen los principales procesos o tecnologías emergentes de captura de CO₂, desarrollados hasta ahora a pequeña escala o en plantas de demostración a escala de laboratorio, que incluyen desde variaciones de los procesos existentes (precombustión, postcombustión y oxidación) hasta alternativas completamente innovadoras.

Tabla 1-4 Principales procesos emergentes de captura de CO₂

| Precombustión | Postcombustión | Oxidación |
|---|---|---|
| Reacción mejorada con adsorción (SER) | Procesos avanzados de absorción | Procesos avanzados de absorción |
| Reactores de membrana (WGSMR) | Procesos de carbonatación-calcinación (Calcium looping) | Combustión con transportadores de oxígeno (Chemical looping combustion) |
| Conversión a hidrógeno y carbono | Procesos con membranas | Membranas de conducción mixtas de separación de oxígeno |
| Tecnologías basadas en óxidos de calcio | Procesos de adsorción | Oxidación Parcial |

Dentro de las tecnologías emergentes o de segunda generación de captura expuestas en la Tabla 1-4, esta Tesis se centrará en el estudio de membranas de conducción mixta (óxidos mixtos complejos) como alternativa a los procesos criogénicos de separación de oxígeno de cara a facilitar la incorporación de la oxidación como técnica de captura de CO₂. Aunque esta tecnología se

encuentra a un nivel de desarrollo más retrasado que otras alternativas emergentes, existen compañías productoras de gases, tales como Air Products o Praxair, que han apostado por el estudio de esta opción dado que al operar a altas temperaturas, tiene una mejor sinergia con sistemas de generación de energía, requiere de una inversión de capital un 35% menor y presenta un consumo energético entre el 35-60% menor que la separación criogénica [Mancini, 2011]. Por tanto, el desarrollo de este tipo de sistemas daría lugar una tecnología clave, más eficiente y más barata para la producción de oxígeno, facilitando la implantación de la oxicomustión como la tecnología de captura de CO₂.

1.2 Antecedentes, objetivos y alcance

Como se ha comentado en la sección 1.1, la oxicomustión es considerada como una tecnología prometedora de cara a su aplicación a centrales térmicas y a otras instalaciones industriales. Sin embargo, este sistema de captura se enfrenta a una serie de desafíos que obligan a buscar mejoras con soluciones tecnológicas cuyos costes energéticos, económicos y medioambientales sean lo suficientemente bajos como para hacer atractivo su implantación y uso de forma extensiva.

En este contexto, esta tesis se enmarca dentro de una de las principales líneas de investigación del Departamento de Ingeniería y Ambiental de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Sevilla. En este sentido, esta línea de investigación cuenta con más de 25 años de experiencia en el desarrollo y optimización de procesos, modelización, diseño, montaje y operación de instalaciones experimentales, a pequeña y media escala, para la eliminación de contaminantes gaseosos, tales como partículas, SO₂, NO_x y CO₂. A día de hoy, este grupo se ha centrado en el estudio de tecnologías de depuración basadas en plasma no térmico, filtración de gases a elevada temperatura y procesos de captura de CO₂ mediante oxicomustión, postcombustión por absorción química regenerativa y oxicomustión parcial.

Concretamente, la línea de investigación desarrollada en esta Tesis doctoral está motivada de cara a minimizar las sanciones termodinámicas y económicas que penaliza el sistema de separación de oxígeno presente en una central térmica en modo oxicomustión. La idea y estudios de este trabajo nacen con el Proyecto AvantO₂II "Nueva generación de membranas de transporte iónico avanzadas

aplicadas a procesos de separación de oxígeno para su integración en sistemas de oxidación”, bajo liderazgo de Instalaciones Inabensa, S.A y con financiación de la Consejería de Innovación Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía. El 25 de mayo de 2011, se firmó un acuerdo de colaboración entre la empresa Instalaciones Inabensa S.A., el instituto de tecnología química (ITQ) de la universidad politécnica de Valencia (CSIC) y el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental (DIQA) de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ETSI) de la Universidad de Sevilla (en el cual está inscrito esta Tesis Doctoral). La meta final de este proyecto era el desarrollo de materiales que permitan la fabricación de nuevas membranas cerámicas conductoras mixtas de iones y electrones diseñadas para su aplicación en procesos de separación de oxígeno del aire que garanticen altos rendimientos de separación, elevada estabilidad y menores costes de operación en comparación con las tecnologías disponibles actualmente. El diseño de nuevos módulos de producción de oxígeno que utilicen esta membrana novedosa y su integración en los ciclos de oxidación actualmente en demostración internacionalmente es también objetivo de este trabajo.

En el marco del proyecto, la contribución principal de esta Tesis es el desarrollo de herramientas que permitan evaluar el comportamiento del sistema ITM en unas condiciones de operación que, hasta la fecha, no han sido contemplado en otros proyectos experimentales y que podrían contribuir a la mejora de las tecnologías disponibles sobre las membranas ITM, así como fijar retos tecnológicos para futuras líneas de investigación a una mayor escala. En este contexto, los objetivos específicos que se pretenden alcanzar son:

- Revisión del estado del arte de la tecnología ITM de cara a fijar la tipología y las características de las membranas de intercambio iónico actualmente disponibles, que pueden resultar aptas para su aplicación a grandes centrales térmicas operando en condiciones de oxidación y que garanticen a su vez una elevada permeabilidad de oxígeno aptas para las condiciones de oxidación
- Analizar la influencia de los parámetros de operación de la instalación industrial sobre el funcionamiento y la conservación de las capacidades de producción de las membranas e identificar los diferentes modos de integración de las membranas en el proceso de captura por oxidación. Con ello se pretende poner de manifiesto los parámetros de mayor influencia en el proceso de separación de oxígeno y proponer las opciones de integración de

ITM que mejor se adecúen a las características de un proceso de generación eléctrica con captura en oxidación.

- Desarrollar un modelo de simulación, mediante un software informático de las alternativas de integración ITM-oxidación consideradas como más adecuadas desde un punto de vista técnico, con el objetivo de predecir su eficiencia, área de permeación a través de la membrana y evaluar su demanda energética. Así mismo, este modelo permitirá abordar un estudio técnico-económico que conduzca a la selección de aquella configuración es más ventajosa en términos energéticos y económicos junto con un comportamiento adecuado para su integración en un proceso de oxidación a escala real.
- Diseñar, montar y utilizar como herramienta experimental una planta de ensayos, a escala de laboratorio, capaz de probar el comportamiento de distintos tipos de membranas ITM en forma de testigos sometidos a un amplio rango de condiciones de operación, coincidentes con las que se esperables en los distintos escenarios de integración. Su diseño permite el estudio sistemático de la influencia de parámetros de operación tales como la temperatura, el contenido de humedad y la composición del gas de combustión en contacto con la membrana a través de la generación de una atmósfera artificial programable.
- Probar las membranas ITM, seleccionadas previamente, en una instalación piloto de lecho fluido circulante en modo oxidación de 30 MWt con la ayuda de un tren de muestreo diseñado y elaborado para este trabajo. Con ello se ha culminado el estudio con el análisis de dichos materiales bajo unas condiciones reales de operación.

CAPÍTULO 2
ESTADO DEL ARTE

2 ESTADO DEL ARTE

Según lo expuesto en el apartado anterior, para una futura implantación de la tecnología de oxicomustión en grandes centrales térmicas, es crucial abaratar la producción de oxígeno a gran escala. Actualmente, el oxígeno comercial es producido mediante la destilación criogénica (ASU), adsorción a alta presión (PSA) o a vacío (VSA) o mediante separación con membranas poliméricas. Sin embargo, las cantidades de oxígeno requeridas junto con una elevada pureza (por encima de 99,5%) hacen que, por un lado, el proceso criogénico sea inviable debido a su elevada demanda energética y que, por el otro lado, los procesos de adsorción o de membranas poliméricas, sólo sean económicamente rentables siempre y cuando la pureza del oxígeno sea relativamente baja.

Ante esta situación tecnológica, muchos investigadores han planteado un enfoque alternativo para procesos industriales que requieren un suministro continuo de oxígeno puro mediante el uso de membranas selectivas [Dhavanesan et al. 2014; Donkelaar 2015; Da Costa et al. 2013; García 2012; Anderson et al. 2011; Mancini 2011; Haslbeck 2008; Stadler et al. 2011; Castillo 2011b, 2011a; Hashim, Mohamed, and Bhatia 2011; Engels et al. 2010; Carbo et al. 2009; Pfaff and Kather 2009; Foy 2007; Kluiters 2006; Allam et al. 2005; Bouwmeester and Burggraaf 1996]. Este concepto utiliza membranas de intercambio iónico ¹ (ITM) que, a partir del aire, producen oxígeno de alta pureza y, en algunos casos, oxidan simultáneamente un combustible dentro de la misma unidad. Entre los aspectos que motivan el uso de los sistemas ITM destaca su baja caída de presión a través de la unidad en comparación con los requisitos de trabajo de las unidades criogénicas [Mancini 2011; Bose 2009; Yantovski et al. 2004; Zeng et al. 2003]. A mismo, existen trabajos técnico-económicos [Dorris et al. 2016; Donkelaar 2015; Anderson et al. 2011; Mancini 2011; Ellett 2010], que predicen un coste de CO₂ evitado igual a 57 €/ t, lo que supone un 10% menos que el coste asociado a una planta basada en separación de oxígeno mediante la tecnología ASU . Sin embargo, los posibles beneficios no se percibirán hasta estudiar y abordar las implicaciones y limitaciones operacionales que comparen las diferentes alternativas de la

¹ Otros nombres alternativos que reciben estas unidades son membranas cerámicas de conducción iónica-electrónica (MIEC) o membranas de transporte de oxígeno (OTM) [Smith, 2001]

separación mediante membranas ITM bajo unas mismas condiciones de operación, junto con un estudio termodinámico minucioso que englobe a todo el proceso de generación eléctrica, con objeto de ver cuál es la mejor opción de integración entre ITM-oxidación.

En este sentido, este capítulo se centra en el estado actual de las tecnologías de membranas de intercambio iónico. Concretamente, en el apartado 2.1, se han analizado las distintas líneas de investigación, poniendo de manifiesto el impacto científico observado desde que fue desarrollado este tipo de material. Seguidamente, en el apartado 2.2 se ha estudiado el fundamento teórico de esta tecnología, analizando aspectos como su mecanismo de transporte, condiciones de operación, naturaleza, características y aspecto físico. Finalmente, en el apartado 2.3 se describen las principales aplicaciones donde las unidades ITM podrían intervenir en procesos industrial a gran escala, así como los proyectos e iniciativas internacionales más relevantes de los últimos años.

Así mismo, se ha procedido a la homogeneización de la información procedente de las diferentes fuentes bibliográficas consultadas, lo que ha facilitado la interpretación y comparación de características, propiedades y datos operacionales.

2.1 Introducción

En la actualidad, existen distintas vías de obtención de oxígeno, distinguiéndose entre procesos criogénicos (destilación criogénica) o no criogénicos (adsorción, membranas poliméricas y membranas de intercambio iónico) [As 2015; Alsultannty and Al-Shammari 2014; Hashim, Mohamed, and Bhatia 2011; Médecine et al. 2011; Smith and Klosek 2001]. Atendiendo a los parámetros comparativos de la Tabla 2-1, se podría decir que la adsorción y los sistemas poliméricos son los grandes candidatos para desafiar a los sistemas criogénicos, dada su sencillez operacional y su continuo desarrollo tecnológico en un estado semi-maduro. En cuanto a la puesta en marcha, estas tecnologías precisan de pocos minutos para reiniciar el proceso y alcanzar la pureza después de un apagado. No obstante, debido a su producción de oxígeno con relativa pureza, hacen que sean inviables para la línea en la que se centra esta Tesis Doctoral.

Tabla 2–1 Comparación de alternativas de producción de oxígeno desde la separación de aire [(Hashim, Mohamed, and Bhatia 2011; Häring 2008; Smith and Klosek 2001)]

| Proceso | Estado | Rango Económico (ϵ TPD ²) | Pureza Límite (%) | Puesta en marcha |
|--------------------------|---------------|--|----------------------|---------------------|
| Adsorción | Maduro | <150 | 95 | Minutos |
| Criogénico | Maduro | >20 | >99 | Horas |
| Membranas Poliméricas | Semi-maduro | <20 | \approx 40 | Minutos |
| ITM | En desarrollo | Indeterminado | >99 | Horas |

Por tanto, la tecnología entra en un estado en desarrollo, podría ser el mejor candidato para reemplazar a los sistemas criogénicos en el suministro de oxígeno en grandes cantidades y elevada pureza. Como se observa en la Figura 2-1, el interés por esta tecnología comienza a principios del siglo 21, momento en el que importantes empresas como, en colaboración con el Departamento de la Energía de los Estados Unidos (DOE), comienzan a desarrollar membranas de transporte iónico para la producción de gas de síntesis e hidrógeno a partir de gas natural [Carolan *et al.* 2001]. Este hecho queda reflejado con más de 50 patentes registradas durante los años 1993-2001. El creciente interés por esta tecnología alcanza su máximo histórico en la actualidad, siendo los periodos 2005-2007 y 2011-2016, los años de mayor intensidad de investigación.

² TPD: Tonelada de oxígeno por día

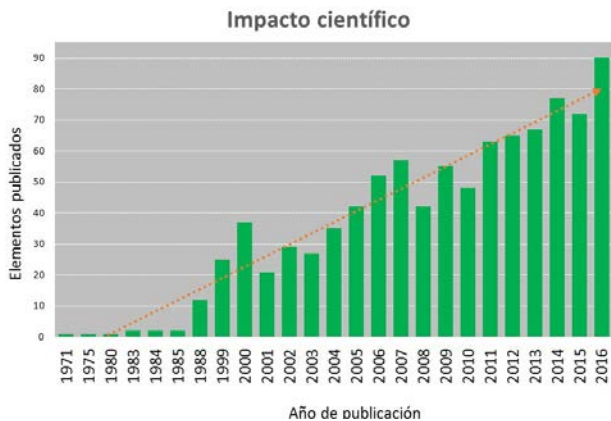


Figura 2-1 Representación de elementos publicados referentes a la tecnología de membranas de intercambio iónico en las últimas décadas [adaptado de “Web of Science - Please Sign In to Access Web of Science” n.d.]

Desde el punto de vista de las líneas de investigación tratadas en las publicaciones de las últimas décadas (Figura 2-2), el 28% se centra exclusivamente en el desarrollo de materiales aptos para la separación y obtención de oxígeno de elevada pureza en distintos rangos de temperatura. El 15 % de las referencias se dedica al análisis de aspectos teóricos y parámetros que afectan al grado de separación de oxígeno. Entre ellos, cabe destacar el espesor de la membrana, la temperatura de operación y el tipo de material utilizado para el desarrollo de las unidades ITM. Para estudiar el comportamiento de estos materiales, el 8% incluye técnicas de caracterización que permitan validarlos y un 13% describe las instalaciones experimentales a escala de laboratorio donde se especifica las condiciones de operación, la geometría adoptada, el tipo de sellado y el soporte utilizado durante las experiencias. Dentro de las cuestiones geométricas, un 10 % de las publicaciones analiza aspectos relacionados al diseño de unidades ITM y hace referencia al factor de escala desarrollado a lo largo de los años, indicando el número de módulos adoptado para una elevada demanda de oxígeno.

En cuanto a las aplicaciones, sólo un 3 % hace referencia a los distintos usos que las unidades ITM ofrecen a los procesos industriales. Dentro de las técnicas de oxidación, un 14 % de los investigadores plantea varias alternativas para la

integración con los sistemas ITM y un 6% realiza estudios de integración mediante modelizaciones por ordenador. Aunque, la mayoría de los científicos afirman una reducción de costes frente a la unidad ASU, sólo un 3 % de las referencias evalúan su integración en la oxicomustión desde un punto de vista económico.



Figura 2–2 Representación de elementos publicados referentes a la tecnología de membranas de intercambio iónico en las últimas décadas [*Elaboración Propia*]

En resumen, aunque existen numerosas investigaciones centradas en este tipo de tecnología, la mayoría de los científicos se limita a desarrollar y estudiar experimentalmente estos materiales en unas condiciones que no coinciden con las condiciones de operación de los sistemas propuestos. En este sentido, habría que reforzar y realizar investigaciones en cuanto al estudio de la estabilidad química de estos materiales en dichas condiciones, con vista a detectar y evitar posibles deformaciones del material o infiltraciones de especies indeseables a la hora de pasar a una escala superior.

Así mismo, cuando se baraja la posibilidad de la integración con el proceso oxicomustión, ya sea por medio de modelizaciones matemáticas o vía software, la mayoría de los científicos no realizan una comparación completa de todas las configuraciones existentes ni lo evalúan técnico-económicamente. Por tanto, para

seleccionar el proceso compuesto por unidad ITM más sistema oxidación, es vital realizar un estudio completo que evalúen todas las alternativas planteadas. Ello permitirá detectar las ventajas e inconvenientes de cada una, para luego, seleccionar la tecnológica ITM más atractivas y pasar a una escala superior.

Por tanto, con el trabajo realizado en esta Tesis doctoral se pretende reforzar aquellos aspectos no planteados en investigaciones hasta la fecha. Para ello, previamente, se realizará un exhaustivo estudio dentro de las tecnologías de membrana de intercambio iónico (sección 2.2) así como las vías de integración en un proceso de oxidación (sección 2.3).

2.2 Tecnologías de membranas de intercambio iónico

2.2.1 Introducción

En 1999, A. H. calificó los procesos basados en membranas como un campo nuevo y prometedor en el área de los procesos industriales de separación [Hernández, 1999]. Según los datos bibliográficos, en el 2004 el mercado anual total de membranas y equipos de membrana, alcanzaron los 8.721 millones de dólares en todo el mundo, llegando a más de 12.400 millones de dólares en 2008 [Drioli, Curcio, and Fontananova, n.d.] Se podría decir, por tanto, que la industria de las membranas es un importante factor económico, pero conlleva un mercado extremadamente heterogéneo como consecuencia de la elevada variedad en materiales y aplicaciones.

Desde un punto de vista del material, las membranas se clasifican en orgánicas (o poliméricas), inorgánicas y biológicas (o bio-membranas). A nivel industrial, la gran mayoría son fabricadas a partir de materiales poliméricos como resultado de su fácil procesamiento para adoptar diferentes configuraciones y su amplia variedad de material poliméricos [Ladewig and Al-Shaeli 2017; Macanás de Benito 2006]. Recientemente, las membranas inorgánicas, más concretamente, membranas cerámicas están registrando una tremenda atención debido a importantes ventajas (Tabla 2-2) frente a las membranas poliméricas [Ladewig and Al-Shaeli 2017; Hernandez 1999].

Tabla 2–2 Ventajas e inconvenientes de membranas inorgánicas [*Ladewig and Al-Shaeli 2017*]

| Ventajas | Inconvenientes |
|---|---|
| Estabilidad a largo plazo a elevadas temperaturas | Elevado coste de inversión |
| Resistencia a ambientes agresivos (por ejemplo degradación química, pH, etc.) | Fenómeno de fragilización (en el caso de las membranas densas de Pd) |
| Resistencia a elevadas caídas de presión | Sistemas con baja superficie de membrana por unidad de volumen |
| Resistencia a degradación microbiológica | Dificultad para lograr altas selectividades en membranas microporosas a gran escala |
| Fácil de limpieza tras ensuciamiento | Baja permeabilidad de las membranas (densas) altamente selectivas de hidrógeno a bajas temperaturas |
| Fácil activación catalítica | Dificultad en el sellado a altas temperaturas |

Respecto a las aplicaciones de las membranas cerámicas, su ventaja en cuanto a la estabilidad química, térmica y mecánica hace que sean adecuadas para procesos de Ultrafiltración o Microfiltración en campos de aplicación como: alimentación, biotecnología y aplicaciones farmacéuticas. Así mismo, este tipo de membranas han sido propuestas para procesos de separación de gases al presentar bajo requerimiento energético y capacidad de operación en condiciones extremas de temperatura y presión.

Dentro de las membranas cerámicas, la tecnología de materiales ITM se encuentra en fase de desarrollo e investigación con el propósito de ampliar y desplegar su campo de aplicación. El trabajo inicial se centró principalmente en el desarrollo de células de combustible de óxido sólido y sensores. Sin embargo, el interés por las membranas ITM como unidad de separación del oxígeno no surge hasta la década de los 80, cuando Air Products identificó una variedad de materiales cerámicos de conducción mixta (iónica-electrónica) como una tecnología barata, limpia y flexible que proporcionaba una elevada permeación del oxígeno

[Anderson et al. 2011; Ellett 2010; Li 2007; Van der Haar 2001].

2.2.2 Fundamento Teórico: Mecanismo de transporte del oxígeno

En una membrana de intercambio iónico, el mecanismo de transporte del oxígeno es propiciado por un proceso electroquímico. Partiendo de esta base, la capacidad de separación de este tipo de materiales radica en la existencia de una elevada concentración de vacantes de oxígeno en la red cristalina del material. La conductividad electrónica de los materiales ITM juega un papel importante, ya que estos materiales no precisan de electrodos ni de un circuito externo para mantener una neutralidad eléctrica. No obstante, para que el oxígeno pase a través de la membrana es necesario:

- Crear un gradiente de potencial químico o fuerza impulsora que, en este caso, es un gradiente de presión parcial de oxígeno desde la corriente de alimentación (zona de alto potencial químico de oxígeno) al otro lado de la membrana (corriente permeado o zona de bajo potencial químico de oxígeno).
- Los aniones de oxígeno deben tener la suficiente energía como para superar la barrera energética para saltar de un sitio de la red cristalina a otro, lo cual se consigue con elevadas temperaturas de operación [Anderson et al. 2011; Ellett 2010; Li 2007].

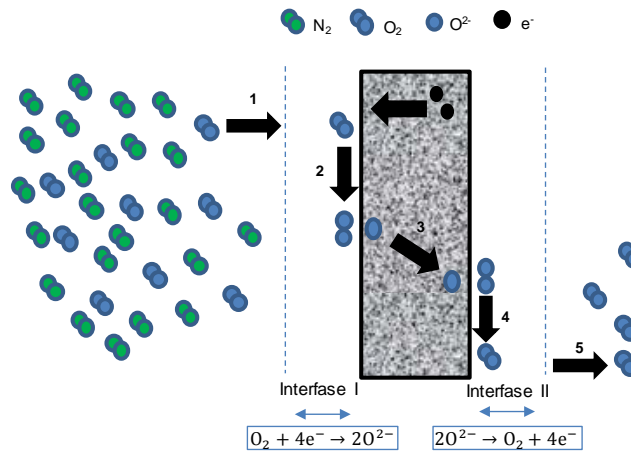


Figura 2–3 Esquema de la permeación del oxígeno a través de la membrana
[Adaptado de Da Costa et al. 2013]

Como se observa en la Figura 2–3, la membrana se divide en una zona central controlada por difusión másica (Wagner) y zonas de interfaces adyacentes, entre la fase gaseosa y la membrana, donde predominan las cinéticas superficiales. Esquemáticamente, el transporte de oxígeno ocurre mediante las siguientes cinco etapas progresivas [(Da Costa et al. 2013; A. Basiles et al. 2011; Fiaschi et al. 2005):

- **Etap 1 (Transporte desde el lado de alimentación):** La molécula del oxígeno es transportado desde la fase gaseosa a la superficie de la membrana por difusión.
- **Etap 2 (Disociación por reacción superficial en la interfase del lado de alimentación):** Las moléculas del oxígeno son adsorbidas en la superficie de la membrana donde, seguidamente, se disocian debido a la actividad catalítica del material cerámico.
- **Etap 3 (Transporte iónico):** Los iones del oxígeno se difunden a través de las redes cristalinas del material, impulsados por un gradiente de presión parcial de oxígeno a través de la membrana. Al mismo tiempo, los electrones se transportan en la dirección opuesta para mantener la neutralidad eléctrica de las membranas.
- **Etap 4 (Asociación por reacción superficial en la interfase del lado del permeado):** Los iones del oxígeno se recombinan en moléculas de oxígeno y se desorben desde la superficie de la membrana.
- **Etap 5 (Transporte del gas al lado permeado):** Las moléculas del oxígeno son transportadas a la corriente de permeado por difusión desde la superficie de la membrana.

Aunque la permeación de oxígeno está controlada por la difusión dentro del material y la cinética superficial en ambos lados, la mayoría de los estudios afirman que la resistencia entre la fase gaseosa y la membrana suele ser tan pequeña, que la difusión másica es el factor limitante para el flujo del oxígeno a través del material. Por tanto, el flujo de oxígeno permeado puede quedar descrito por la ecuación de Wagner (Ec 2–1) [Castillo 2011b; Bose 2009; Li 2007].

$$J_{O_2} = -\left(\frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e}\right) \frac{R \cdot T_{mem}}{16 \cdot d_{mem} \cdot F^2} \cdot \ln\left(\frac{P_{O_2, feed}}{P_{O_2, perm}}\right) \quad (\text{Ec 2-1})$$

Donde:

- J_{O_2} es el flujo de oxígeno a través de la membrana [$\text{mol/s}\cdot\text{m}^2$].
- F es la constante de Faraday [C/mol].
- d_{mem} es el espesor de la membrana [m].
- R es la constante de los gases ideales [$\text{J/mol}\cdot\text{K}$].
- T_{mem} es la temperatura absoluta de operación [K].
- $P_{O_2, feed}$, $P_{O_2, perm}$ son las presiones parciales del oxígeno en el lado de alimentación y en el lado permeado, respectivamente [bar].
- σ_i, σ_e , es la conductividad iónica y electrónica del material [S/m^2].

Analizando la ecuación Ec 2-1, se observa que existe una relación inversa entre el flujo de oxígeno y el espesor de la membrana, lo que pone de manifiesto la necesidad de diseñar membranas de película delgada que permitan maximizar el flujo de oxígeno, a la vez de reducir el área requerida de dicho material. Por contrapartida, las membranas de película delgada también deben que ser capaces de soportar las diferencias de presiones impuestas en ambos lados de la membrana para crear la fuerza impulsora de la presión parcial de O_2 . Si no es así, tendrían un coste adicional de cambio periódico. En este sentido, este parámetro fue evaluado por primera vez por Teraoka, quien propone utilizar membrana de película delgada sobre un soporte poroso que proporciona rigidez y reduce el riesgo de rotura [(A.F. Sammells, 2006]. Actualmente, la mayoría de los materiales ITM tienen un espesor característico entre 200-300 μm [Dhavanesan et al. 2014; Donkelaar 2015; Hunt 2015; M. Lipińska-Chwalek et al., 2013; Ellett, 2010].

Otra variable que juega un papel fundamental sobre el flujo de oxígeno permeado es la temperatura, siendo 800 – 900 $^{\circ}\text{C}$ valores típicos para este tipo de materiales. Como se observa en la ecuación de Wagner, la cantidad de oxígeno que atraviesa la membrana es proporcional a la temperatura de operación. Sin embargo, diferentes materiales ITM soportan diferente temperatura de funcionamiento

debido a sus propiedades físicas [Médicine et al., 2011]. Por tanto, resulta de gran interés estudiar aquellos materiales (Figura 2-4) que sean capaces de soportar grandes temperaturas sin sufrir fracturas mecánicas. En este sentido, se realizará un estudio bibliográfico en la sección 2.2.4 sobre los materiales que, a fecha de hoy, se están investigando para este tipo de aplicación industrial.

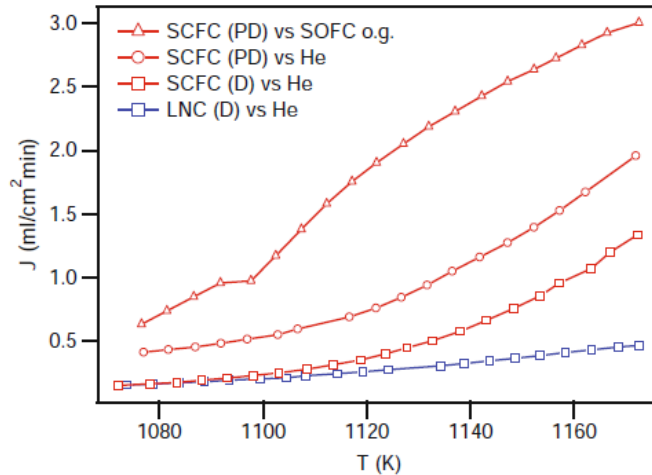


Figura 2-4 Dependencia de la temperatura con el flujo de oxígeno de algunos de los materiales utilizados en las membranas de intercambio iónico [Bose, 2009]

En cuanto a la conductividad, el paso de oxígeno a través de la membrana se ve favorecido con materiales que presenten elevadas conductividades. Los factores responsables de la conductividad iónica y electrónica son diferentes e independientes entre sí. Por un lado, la conductividad iónica, que controla la tasa de permeación de oxígeno, se relaciona a menudo con la estructura cristalina y es generada por la introducción de vacantes de oxígeno en la matriz de la membrana. En el caso de σ_e , su generación es mediante la formación de huecos electrónicos, permitiendo la circulación de e^- entre los cationes de la estructura, compensando la conducción de iones de oxígeno [García 2012; Sunarso et al. 2008]. Comúnmente, los

valores de movilidad de electrones son aproximadamente de dos o tres órdenes de magnitud mayor que la de los iones [Sunarso *et al.* 2008]. Por tanto, se puede asumir que la conducción iónica será la dominante, pudiendo expresar el flujo de oxígeno permeado con la aproximación de Arrhenius [Castillo 2011b; Engels *et al.* 2010], llegando a la siguiente expresión:

$$j_{O_2} = C_{Wagner} \frac{T_{mem}}{d_{mem}} \cdot e^{(-K_{Wagner}/T_{mem})} \cdot \ln \frac{P_{O_2 feed}}{P_{O_2 perm}} \quad (Ec 2-2)$$

Donde C_{Wagner} , K_{Wagner} son constantes de Wagner características del material que compone a la membrana y que se determinan experimentalmente en un rango de temperatura elevado. En base a las referencias bibliográficas [Castillo 2011b; Engels *et al.* 2010], los valores disponibles de C_{Wagner} y K_{Wagner} son iguales a $1,004 \cdot 10^{-8}$ (mol/cm·s·K) y 6.201 K, respectivamente.

Finalmente, el flujo de oxígeno es directamente proporcional a la fuerza impulsora³. De manera que, cuanto mayor sea la diferencia entre las presiones parciales del oxígeno, mayor será la cantidad de oxígeno permeado. La fuerza impulsora se consigue mediante la generación de vacío o mediante el empleo de una corriente de arrastre que circula en Iso- o Contra-corriente respecto a la de alimentación (Figura 2-5) [Morska, Kotowicz, and Michalski 2012; Hashim, Mohamed, and Bhatia 2011; M. Gambini 2011; Castillo 2011b; Engels *et al.* 2010; Franz Beggel, Stefan Engels, Michael Modigell 2009].

³ Llámese fuerza impulsora a la diferencia de presiones parciales de oxígeno a ambas caras de la unidad ITM.

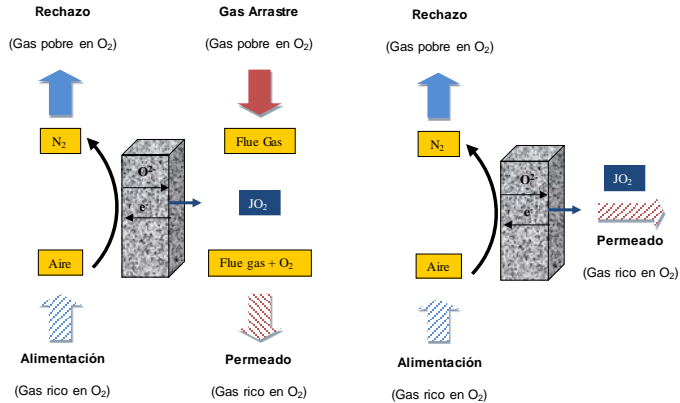


Figura 2–5 Esquema básico de la separación de O_2 a través de una ITM con gas de arrastre en contracorriente (modo 4-end) y mediante vacío (modo 3-end) [Adaptado de Stadler et al. 2011; Franz Beggel, Stefan Engels, Michael Modigell 2009]

En resumen, para llevar a cabo la integración al proceso de oxicomustión, es necesario desarrollar un sistema ITM cuyas condiciones de operación, basadas en la ecuación de Wagner, se determinan basándose en los requerimientos de oxígeno a producir, las características del módulo de membrana (geometría y materiales principalmente) y la configuración⁴ del sistema ITM establecido.

En cuanto a la configuración del sistema de ITM, existen diferentes alternativas (sección 2.2.3), aunque los objetivos perseguidos son los mismos:

- Alcanzar las condiciones de presión y temperatura necesarias para un correcto funcionamiento de la membrana: máximo flujo de oxígeno y pureza de O_2 .
- Maximizar el aprovechamiento energético para reducir los costes de operación.

Tanto la geometría como las características del módulo de la unidad ITM, son aspectos que serán descritos y analizados en la sección 2.2.4.

⁴ Se entiende por “Configuración del sistema ITM” a la disposición adoptada por la membrana más sus equipos auxiliares, los cuales proporcionan las condiciones de presión y temperatura requeridas para, por un lado, generar la fuerza impulsora que separa el oxígeno del aire a través de la membrana y, por el otro, facilitar su integración ITM a la unidad de producción de energía eléctrica.

2.2.3 Conceptos y condiciones de operación

En general, una membrana cerámica ITM se describe como una barrera permanente donde la permeabilidad y la separación son los indicadores más importantes que afectan al rendimiento. En este sentido, tal como se comentó en la sección anterior (sección 2.2.2), las condiciones de operación son aspectos cruciales que afectan a la permeabilidad, consiguiendo un mayor flujo de oxígeno permeado a través de la membrana. En este caso, las condiciones típicas de presión y temperatura son 7-20 bar(a) y 600-1.100°C, respectivamente [Lemes-Rachadel *et al.* 2014; García 2012; Allam *et al.* 2005; Allam 2009; Armstrong 2002].

A fin de estudiar el efecto de las condiciones de operación, a continuación, se analizarán las diferentes configuraciones de sistemas ITM propuestas en la literatura. En cada una de las configuraciones analizadas, se fijará un modo de alcanzar la temperatura y diferencia de presiones parciales de O₂ requerida para la operación de la misma, generando una corriente de comburente acondicionada y válida para su alimentación a una caldera de oxidación.

- **Configuración 1 (Conf-1)** [Stadler *et al.* 2011; Engels *et al.* 2010; Pfaff and Kather 2009; Foy 2007]:

En la imagen de la izquierda mostrada en Figura 2-6 se representa el diagrama de la Configuración 1 (Conf-1), indicando la numeración de cada corriente (Cor n°). Atendiendo a dicho esquema, para reducir la presión parcial de oxígeno en el lado del permeado, se utilizará un arrastre con gases de combustión procedentes de la caldera del proceso de oxidación en contracorriente con la alimentación de la membrana (Cor 6). Se dispone de un intercambiador tipo Gas-Gas (INT-1a) en el que la corriente de salida de la membrana que contiene el O₂ permeado (Cor 7) se emplea para incrementar la temperatura de la corriente de aire comprimido hasta el valor requerido para la alimentación a la membrana (Cor 3). A pesar de que, con ese intercambio, la temperatura de los gases de combustión disminuye, excede los límites operativos de la soplante del quemador (SOP-1a). La temperatura máxima que puede soportar dicha soplante ronda los 500-600°C [Stadler *et al.* 2011] aunque, desde un punto de vista económico, la temperatura óptima de entrada a la soplante se encuentra entre 300-400°C [Stadler *et al.* 2011]. Para disminuir esta temperatura, en esta configuración, se utiliza un economizador

(**ECO_{c,a}**) que precalienta una corriente de agua que será incorporada al ciclo de vapor del proceso de oxidación [Castillo 2011b, 2011a; Stadler et al. 2011; Pfaff and Kather 2009].

Por otro lado, con objeto de aprovechar la energía residual de la corriente de rechazo (Cor 9), esta se conduce a la turbina de recuperación **TUR_m** que, junto con el compresor de aire de alimentación **COM_m**, constituye un grupo turbo-compresor. Este modo de aprovechamiento energético se repetirá en todas las configuraciones.

- **Configuración 2 (Conf-2):**

En la imagen de la derecha mostrada en Figura 2-6, se recoge el esquema de la Configuración 2 (Conf-2) [Carbo et al. 2009], indicando la numeración de cada corriente (Cor n^o). Al igual que en la Configuración 1, Conf-2 emplea como gas de arrastre del permeado los gases de combustión circulando en contracorriente con la alimentación de la membrana (Cor 13).

La corriente de aire a alta presión (Cor 2) es precalentada en un intercambiador gas-gas (**INT-1a**) con la corriente de rechazo de la membrana (Cor 6) que es conducida, a continuación, a la turbina de recuperación (**TUR_m**). Tras este precalentamiento, la corriente de aire (Cor 4) es introducida en un combustor de gas natural (**COMB-1**) para alcanzar la temperatura de operación de la membrana.

Antes de ser empleada para el arrastre del permeado, la corriente de gases de combustión (Cor 12) es precalentada en un intercambiador gas-gas (**INT-2a**) con la corriente de salida de la membrana rica en O₂ (Cor 9) que, del mismo modo que en la Configuración 1, es enfriada posteriormente hasta la temperatura de operación de la soplante de impulsión (**SOP-1a**).

- **Configuración 3 (Conf-3):**

El diagrama de la Configuración 3 (Conf-3) se presenta en la imagen de la izquierda de Figura 2-7 [Carbo et al. 2009; Mancini 2011; Foy 2007; Kluiters 2006], indicando la numeración de cada corriente (Cor n^o). En este caso, el arrastre del permeado se realiza con una corriente de gases de combustión (Cor 7) que, al contrario que en las Configuraciones 1 y 2, circula en isocorriente respecto de la alimentación a la membrana (Cor 3).

Para alcanzar la temperatura de operación de la membrana, el aire comprimido (Cor 2) se calienta con la corriente de gases de combustión (Cor 6) en

un intercambiador gas-gas (**INT-1a**). El rechazo (Cor 4) pasa directamente a la turbina de recuperación (**TURm**).

Aunque esta configuración aparece en varias referencias [*Mancini 2011; Foy 2007; Kluiters 2006*] no contemplan cómo adecuar las condiciones de presión y temperatura de la corriente permeado (Cor 11) de cara a su alimentación al proceso de combustión. En este sentido, podrían emplearse cualquiera de las opciones contempladas en las configuraciones anteriores. Por otro lado, esta configuración tampoco analiza ni considera el equipo necesario para alcanzar la presión fijada a la entrada de la membrana (**MEM**), lo que supondría un consumo energético adicional en el proceso y un aspecto a tener en cuenta a la hora de seleccionarlo como alternativa en la integración del proceso oxidación.

- **Configuración 4 (Conf-4):**

En la imagen de la derecha de Figura 2-7, se muestra el diagrama de la Configuración 4 (Conf-4). En este caso, las corrientes de aire de alimentación (Cor 1) y de rechazo (Cor 6) presentan un tratamiento idéntico al de la Configuración 2 [*Mancini 2011; Engels et al. 2010; Carolan et al. 2001*].

Por otro lado, en lugar de emplear un gas de arrastre, como en las configuraciones anteriores, para reducir la presión parcial de O₂ en el lado del permeado, se emplea la generación de vacío mediante una bomba con la que se extrae la corriente de O₂ generada (**BV-0**). Las limitaciones operativas de esta bomba obligan a la corriente de permeado (Cor 12) a tener una temperatura a la entrada de la misma próxima a los 20°C. El salto de temperatura desde la temperatura de operación de la membrana (Cor 9) hasta 20°C se consigue mediante un sistema compuesto por un economizador (**ECOca**) y dos intercambiadores (**INT-2a**, **INT-3a**) [*Stadler, 2011*]. Una vez que la corriente de permeado (Cor 16) es enfriada, mediante el equipo **MEZCL-1a**, se mezcla con la corriente de recirculación de gases de combustión del proceso de oxidación (Cor 14). Por otro lado, al igual que en los casos anteriores, la corriente rechazo (Cor 7) se aprovechará para una recuperación energética a partir de una turbina (**TURm**).

Hay investigadores que incluyen un segundo combustor (**COMB-2**) antes de que la línea de rechazo pase por la turbina **TURm** [*Allam et al. 2005; Paul N. Dyer Steven L. Russek, Dale M. Taylor 2000*]. Aunque con esta medida se consigue un mayor aprovechamiento energético, se dispone de poca información al respecto (Figura 2-8) por lo que no se tendrá en cuenta para el estudio de este trabajo.

- **Configuración 5 (Conf-5):**

La configuración 5 (Conf-5), tal como se muestra en la Figura 2-9, es similar a la Conf-4, salvo por dos diferencias. La primera de ellas es que la temperatura de operación de la membrana se alcanza por calentamiento del aire (Cor 2) a través de un intercambiador gas-gas (*INT-1a*) más un intercambiador (*INT_{Boiler}*) situado dentro de la propia caldera del proceso de oxidación. Las especificaciones técnicas del intercambiador *INT_{Boiler}* quedarán fuera de los límites de batería de este trabajo. La segunda diferencia es que la turbina TURm se sitúa aguas arriba del intercambiador *INT-1a*.

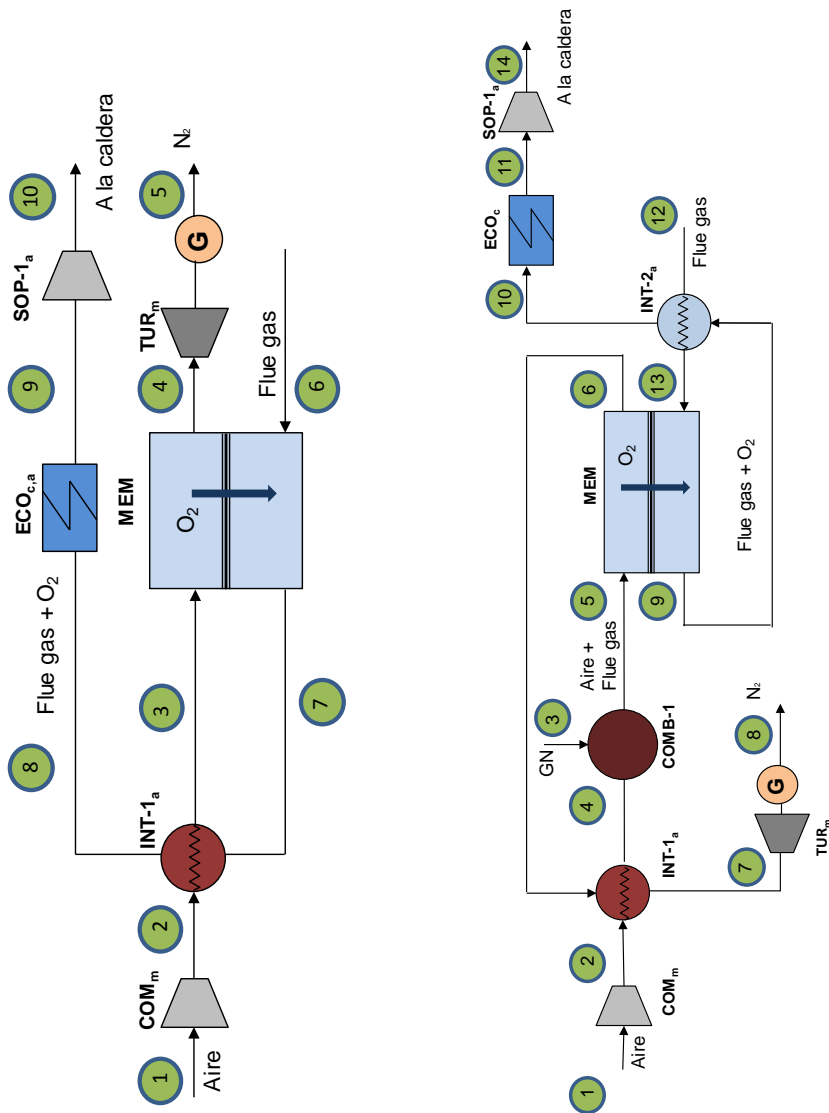


Figura 2-6 Diagramas de flujo de la operación del módulo ITM para la Conf-1 (Imagen de la izquierda) y Conf-2 (Imagen de la derecha)

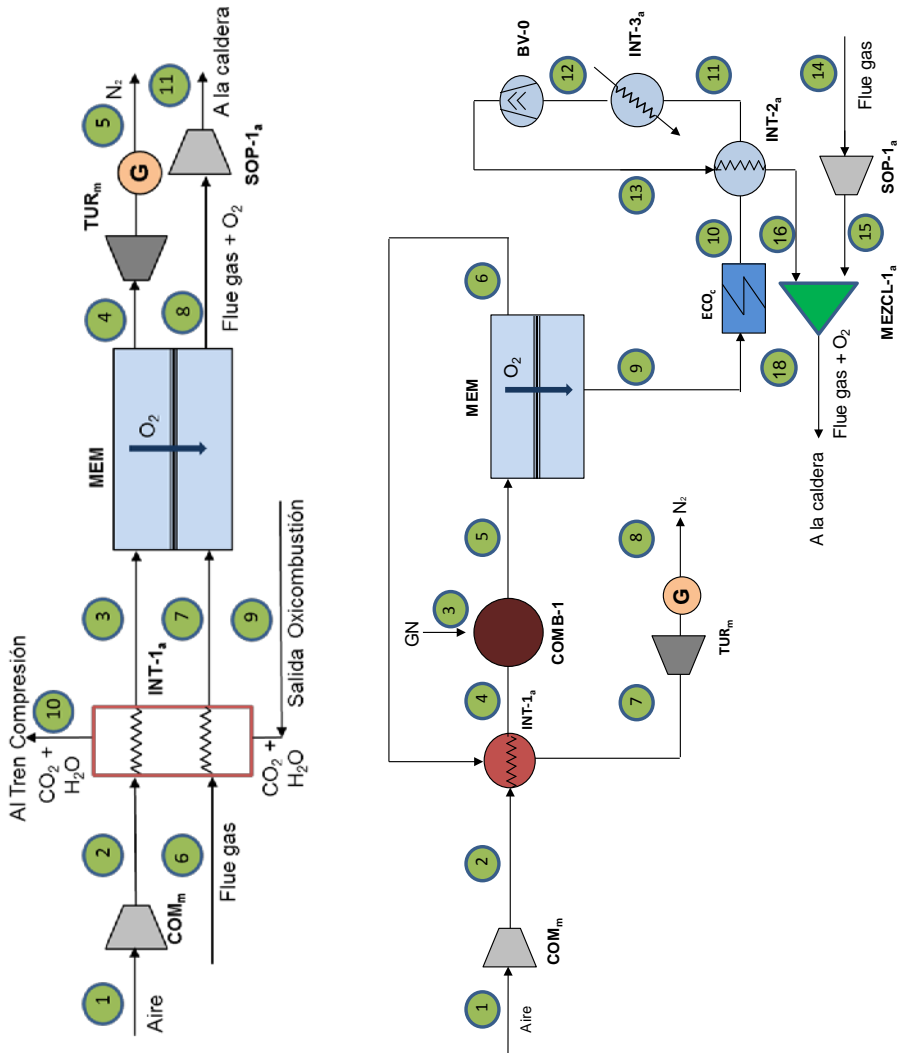


Figura 2-7 Diagramas de flujo de la operación del módulo ITM para la Conf-3 (Imagen de la izquierda) y Conf-4 (Imagen de la derecha)

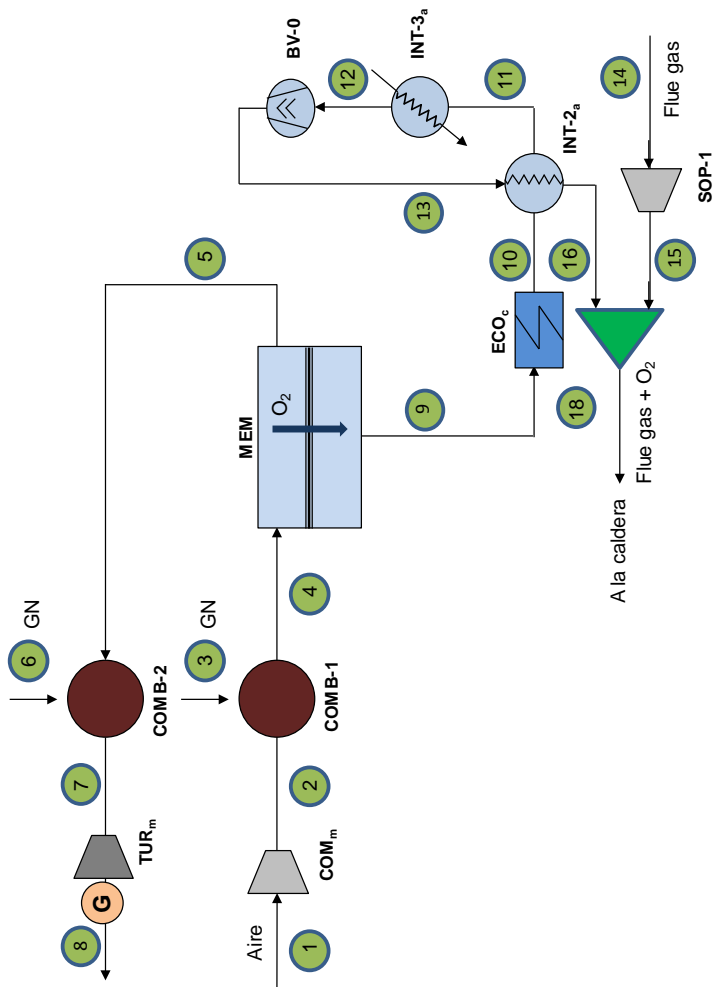


Figura 2–8 Diagramas de flujo de la operación del módulo ITM para la Conf-4 modificado

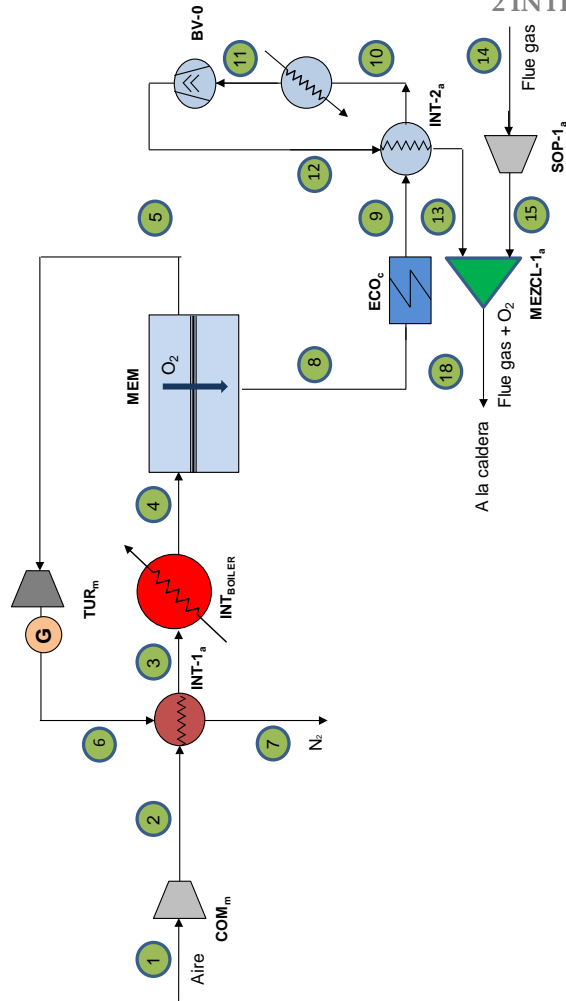


Figura 2-9 Diagrama de flujo de la operación del módulo ITM para la configuración 5 [Castillo, 2011 b; Stadler, 2011; Carbo, 2009]

Además de la configuración seleccionada para la integración del sistema ITM en el proceso de oxicomustión, existen otros parámetros que definen las condiciones de operación de la membrana [Castillo 2011b; Pfaff and Kather 2009; Armstrong 2002]. Estos parámetros son: el grado de agotamiento y el ratio de presiones parciales de oxígeno.

Grado de agotamiento (R) de la corriente de alimentación: fracción del oxígeno introducido con la corriente de alimentación que es separado por el módulo de membrana. Este parámetro se define a partir de la Ecuación (Ec 2-3) cuando la separación de O_2 sea a vacío.

$$R = \frac{y_{O_2,p} \cdot F_{perm}}{y_{O_2,f} \cdot F_{feed}} \quad (\text{Ec 2-3})$$

donde $y_{O_2,p}$ es la fracción molar de O_2 en el permeado, F_{perm} es el flujo molar de permeado, $y_{O_2,f}$ es la fracción molar de O_2 en la alimentación y F_{feed} el flujo molar de alimentación. En el caso de que se opere con arrastre de gases de combustión, se deberá restar a $y_{O_2,f}$ la fracción de oxígeno que contenga el gas de arrastre a la entrada de la membrana.

El grado de agotamiento viene limitado por la fuerza impulsora aplicada. A medida que el gas de alimentación pasa a través de la unidad ITM se irá agotando de oxígeno. La mínima fracción molar de oxígeno en el rechazo se obtendrá cuando la fuerza impulsora del proceso de transferencia se haga cero. Es decir:

$$(P_{O_2,perm} - P_{O_2,feed}) = 0 \rightarrow (P_{perm} \cdot y_{O_2,p} - P_{feed} \cdot y_{O_2,r}) = 0 \rightarrow y_{O_2,r} = \frac{P_{perm}}{P_{feed}} \quad (\text{Ec 2-4})$$

donde $P_{O_2,p}$ es la presión parcial de O_2 en el permeado, $P_{O_2,f}$ es la presión parcial de O_2 en la alimentación, P_{perm} , la presión en el lado de permeado, P_{feed} , la presión en el lado de alimentación, $y_{O_2,r}$ la fracción molar de O_2 en el rechazo e $y_{O_2,p}$, la fracción molar de O_2 en el permeado, y cuyo valor puede aproximarse a 1. El valor de $y_{O_2,r}$, calculado en Ec 2-4, representa el máximo grado de agotamiento teórico (RT), cuyo valor puede calcularse mediante la Ecuación Ec 2-5:

$$R_T = 1 - \frac{(1 - y_{O_2,f})}{y_{O_2,f}} \cdot \frac{P_{perm}}{(P_{feed} - P_{perm})} \quad (\text{Ec 2-5})$$

Para el correcto funcionamiento de una membrana ITM, el grado de agotamiento (R) se encuentra entre un 25-85% de la recuperación teórica (RT)

[Armstrong 2002]. Esto permite calcular el caudal de alimentación a la membrana a partir de la siguiente expresión [Armstrong 2002]:

$$F_{feed} = \frac{F_{perm}}{R \cdot y_{O_2,f}} \quad (\text{Ec 2-6})$$

Ratio de presiones parciales de oxígeno en la membrana (π_{Mem}): parámetro que relaciona la presión parcial de oxígeno en los extremos del proceso de separación en la membrana:

$$\pi_{Mem} = \frac{\pi_{feed} + \pi_{ret}}{2} \quad (\text{Ec 2-7})$$

donde π_{feed} es la relación de presiones parciales de oxígeno a la entrada de la membrana y π_{ret} es relación de presiones parciales de oxígeno a la salida de la membrana.

Las expresiones de π_{feed} y π_{ret} cambiarán de acuerdo al modo de operación (separación con o sin gases de arrastre en iso/contracorriente) [Castillo 2011b; Franz Beggel et al. 2009; Pfaff et al.2009]:

a. Operación a vacío:

$$\pi_{feed} = \frac{PO_{2,feed}}{PO_{2,perm}} \quad (\text{Ec 2-8}) \quad \pi_{ret} = \frac{PO_{2,ret}}{PO_{2,perm}} \quad (\text{Ec 2-9})$$

b. Operación con gases de arrastre en contracorriente:

$$\pi_{feed} = \frac{PO_{2,feed}}{PO_{2,perm}} \quad (\text{Ec 2-10}) \quad \pi_{ret} = \frac{PO_{2,ret}}{PO_{2,FG}} \quad (\text{Ec 2-11})$$

Donde $PO_{2,FG}$: es la presión parcial de oxígeno en el gas de arrastre.

c. Operación con gases de arrastre en isocorriente:

$$\pi_{feed} = \frac{PO_{2,feed}}{PO_{2,FG}} \quad (\text{Ec 2-12}) \quad \pi_{ret} = \frac{PO_{2,ret}}{PO_{2,perm}} \quad (\text{Ec 2-13})$$

Teniendo en cuenta todo lo anterior, a continuación, se adjuntan las Tablas 2-3, 2-4 y 2-5, que resumen los datos operacionales disponibles en la bibliografía para cada configuración descrita. Además de los parámetros anteriormente definidos, en las tablas se incluyen las temperaturas T_{feed} y T_{perm} correspondientes a alimentación y permeado respectivamente.

Tabla 2-3 Condiciones de operación de sistemas ITM para su integración en procesos de generación eléctrica en modo oxidación

| Parámetro | Referencias | | | | |
|--------------------------------|---------------------------|------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | <i>Dorris et al. 2016</i> | <i>Chen 2014</i> | <i>Kotowicz et al. 2014</i> | <i>Chiesa et al. 2013</i> | <i>Morska et al. 2012</i> |
| $T_{feed}/T_{perm}(^{\circ}C)$ | 500/500 | 950/ | 850 | 800/800 | 750-850 |
| $P_{feed}/P_{perm}(bar(a))$ | 1.55/1,19 | 10/1,7 | 13,82/2,46 | 10,95/- | 30-2/1 |
| R | 95 | 84 | 100 | 80 | 40-100 |
| Modo de operación | Vacío | Arrastre | Vacío | Vacío | Arrastre |
| Corrientes Alim/Perm | - | Contracorriente | - | - | Contracorriente |
| Π_{Mem}/Π_{ret} | -- | 3,53/0,336 | 1,2/- | -/- | - |
| Tipo de configuración | 4 | 1 | 5 | 5 | 1 |

Tabla 2-4 Condiciones de operación de sistemas ITM para su integración en procesos de generación eléctrica en modo oxicomustión (cont. a)

| Parámetro | Referencias | | | | |
|--------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|---------------------|----------------------|
| | Mancini 2011 | Castillo 2011a | M. Gambini 2011 | Stadler et al. 2011 | Verbaere et al. 2011 |
| $T_{feed}/T_{perm}(^{\circ}C)$ | 700/900 | 850/850 | 800/750 | 750/850 | 825-750/825-750 |
| $P_{feed}/P_{perm}(bar(a))$ | 10/10 | 10/10 | 10-20/1,2 | 20/- | 10-30/0,85 |
| R | 75-25 | 50-90 | 60-75 | 90 | 90 |
| Modo de operación | Arrastre | Vacío | Arrastre/vacío | Arrastre | Arrastre/vacío |
| Corrientes Alim/Perm | Contracorriente /Isocorriente | - | Contracorriente | Contracorriente | Contracorriente |
| $[\eta]_{Mem}/[\eta]_{ret}$ | 1,52-4,26/- | 2,8-9,2/2 | - | 26/- | 20/- |
| Tipo de configuración | 1/3 | 5 | 1/4 | 1 | 1/5 |

Tabla 2-5 Condiciones de operación de sistemas ITM para su integración en procesos de generación eléctrica en modo oxidación (con. b)

| Parámetro | Referencias | | | | | |
|---------------------------------|----------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------|------------------|----------------------------------|
| | <i>Engels, 2010</i> | <i>Beggel, 2009_a</i> | <i>Carbo, 2009</i> | <i>Pfaff, 2009</i> | <i>Doe, 2007</i> | <i>Foy, 2007</i> |
| T_{feed}/T_{perm} (°C) | 744-825/825-844 | 850-850 | 800/800 | 850/850 | 802/802 | 927-825/ 700-850 |
| P_{feed}/P_{perm} (bar(a)) | 12-17/ 0,642-0,89 | 5-20/ 0,001-0,08 | 18/- | - | 13,8/0,7 | 14,74-20/ 17,1-20 |
| R | 50-81 | 50-90 | - | 90 | 70 | 25-60 |
| Modo de operación | Arrastre/vacío | Vacío | Arrastre | Arrastre | Vacío | Arrastre |
| Corrientes Alim/Perm | Contracorriente/- | - | Contracorriente | Contracorriente | - | Isocorriente/ Contracorriente |
| Π_{Mem}/Π_{ret} | - | -/≥1 | - | 25/- | 0,13/- | 1,5-12,4/- |
| Tipo de configuración | 1/4' | 5 | 2 | 3 | 4 | 1 |

Atendiendo a la información resumida en las tres últimas tablas y, con objeto de homogeneizar los parámetros de operación para desarrollar un estudio comparativo de las distintas configuraciones ITM, se llega a las siguientes observaciones:

- La mayoría de las investigaciones utilizadas se decantan por sistemas ITM basados en la configuración 1. El 42 % de los trabajos evalúa integraciones del proceso de oxidación con sistemas ITM en modo vacío, de los cuales el 23% se inclina por la configuración 5. Como consecuencia de la poca información disponible referente a las configuraciones 3 y 4-modificada, no se tendrá en cuenta para el estudio de este trabajo.

- El valor de R oscila entre 25 y 100 %, siendo el 75 % el valor que más se repite. En los estudios donde se comparan las dos vías de crear la fuerza impulsora en una membrana ITM [M. Gambini 2011; Mancini 2011; Verbaere et al. 2011; Engels et al. 2010], siempre se fija un grado de separación R mayor en el modo 4-end.
- Con respecto al Ratio de presiones parciales, el $\Pi_{\text{Mem, promedio}}$ oscila entre 1,5 –10 y 4 – 26, para un sistema 3-end y 4-end, respectivamente.
- En cuanto a las condiciones de presión y temperatura, se observa cierta concordancia en los diferentes estudios, obteniendo un valor promedio igual a 850 °C y 15 bar en la corriente de alimentación. En el lado permeado, la condición promedio de presión entre 0,6 – 8 bar.

2.2.4 Naturaleza, composición y geometría

La naturaleza, composición y geometría del material son aspectos que, del mismo modo que las condiciones de operación, deben considerarse si el objetivo es analizar todos los aspectos geométricos para desarrollar un dispositivo ITM que permita pasar a una escala superior.

Naturaleza y composición

En el presente sub-apartado se procede a describir el estado actual de aquellos materiales cerámicos que son aptos para la fabricación de membranas de intercambio iónico. Para ello, las características que debe presentar un buen material como membrana ITM [Mancini 2011; Bose 2009; A.F. Sammells 2006] son:

- Alta selectividad y permeabilidad para el transporte de componentes específicos. En este caso, el material debe presentar una permeabilidad al oxígeno muy superior a la del nitrógeno.
- Presentar elevada conductividad de iones oxígeno, así como elevada conductividad de electrones.
- Bajo coste, bajo requerimiento energético y simplicidad operativa.
- Buena estabilidad térmica y química en condiciones operativas.
- Construcción con una capa lo más fina posible, pero con la suficiente fuerza y robustez para evitar el fallo mecánico.

En la siguiente tabla se resume los valores recomendados de cada una de estas propiedades, con vista a conseguir un correcto funcionamiento, incluyendo los valores máximos y mínimos.

Tabla 2-6 Propiedades de materiales para ser utilizados como membranas cerámicas de transporte de oxígeno [A.F. Sammells 2006]

| Propiedad | Unidad | Máximo | Mínimo | Valor adecuado |
|--|---------------------|-----------|-----------|----------------------|
| Conductividad iónica de oxígeno | S/cm | N/A | 1 | 2 – 4 |
| Conductividad electrónica | S/cm | N/A | 5 | 20 – 500 |
| Coefficiente de intercambio superficial de oxígeno | cm/s | N/A | 10^{-7} | $10^{-5} - 10^{-7}$ |
| Coefficiente de expansión térmica | ppm/k | 20 | 8 | 12 – 17 |
| Coefficiente de expansión química | % | 0,25 | -0,25 | 0 – 0,01 |
| Velocidad de deformación | cm/s | 10^{-8} | N/A | $10^{-9} - 10^{-11}$ |
| Tolerancia en CO ₂ | bar CO ₂ | N/A | 0,1 | 0,6 – 1 |

Entre los muchos tipos de estructuras disponibles, los materiales de tipo fluorita o perovskita son los mejores en términos de propiedades de permeación de oxígeno [Grabowska 2016; Blanco and Fuertes 2015; García 2012; Escolástico 2012]. Otros compuestos que disponen de buenas propiedades de conducción mixta son lo que presentan estructuras como pirocloro ($A_2B_2O_7$), brownmillerita ($A_2B_2O_5$), series Ruddlesden-Popper ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$), estructuras ortorrómbicas tipo K_2NiF_4 y compuestos tipo $Sr_4Fe_{6-x}Co_xO_{13}$. No obstante, dichos materiales no presentan tan buenas propiedades como la fluorita o perovskita, por lo que resultan de menor interés en el campo de la separación de oxígeno quedando, por tanto, fuera del alcance de esta Tesis doctoral. En la Figura 2-10, se presenta un esquema en el que se incluyen las estructuras más utilizadas para fabricar una membrana de

conducción mixta de tipo Fluorita y Perovskita, incluyendo las abreviaturas de las especies químicas utilizadas durante la síntesis del material mediante dopaje⁵. Así mismo, en dicha figura se ha incluido las especies químicas que pueden sustituir, total o parcialmente, a las especies principales que constituyen a la estructura de la membrana.

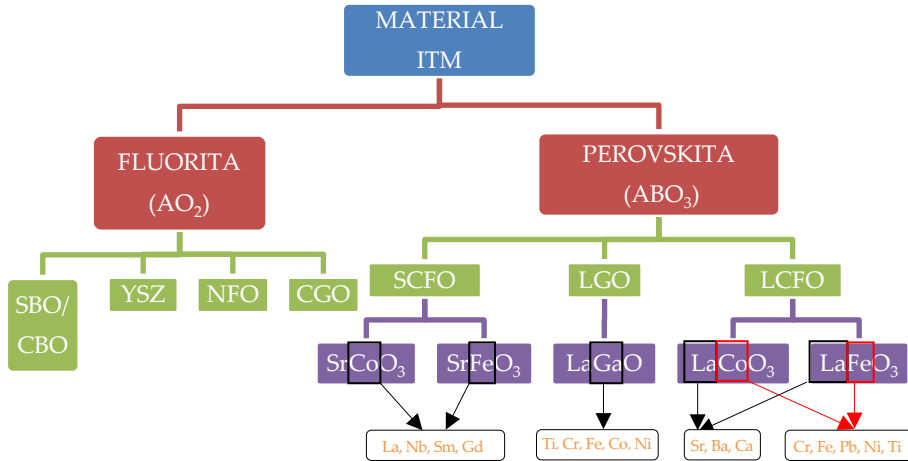


Figura 2–10 Estructuras químicas típicas de una membrana ITM, incluyendo las especies químicas que pueden utilizarse para el dopaje [*Elaboración propia*]

A continuación se procede a describir las características, ventajas e inconvenientes de cada una de las estructuras incluidas en la Figura 2-10:

- Fluorita

La estructura tipo fluorita (AO_2), consiste en una estructura cúbica (Figura 2–11) de caras centradas donde todas las posiciones tetraédricas simples están ocupadas por los aniones mientras que los cationes forman un empaquetado cúbico compacto. De esta manera, los cationes tienen una coordinación hexaédrica y ocupan los vértices, dejando a los aniones en el centro.

⁵ Llámese “dopaje” a la adición de una cierta cantidad de distintas especies químicas durante la síntesis de la membrana ITM.

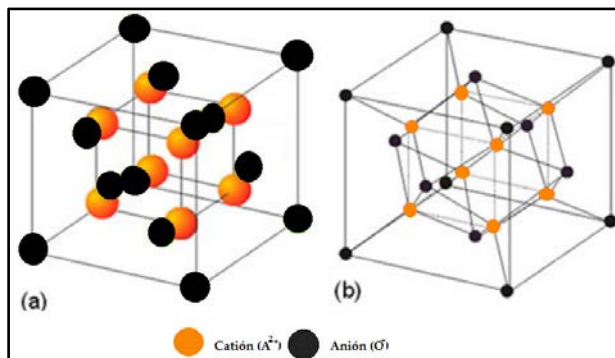


Figura 2–11 Estructura de la fluorita: 3 dimensiones (imagen de la izquierda), proyección sobreplano (imagen de la derecha) [Adaptado de T.C 2006]

Un aspecto a destacar de los materiales con estructura fluorita es que poseen alta conductividad eléctrica, debido principalmente a la movilidad de los iones de oxígeno. Además, tiende a presentar cationes ocupando todos los sitios catiónicos mientras que muchos de los espacios de oxígeno quedan vacíos. Estas vacantes de oxígeno en la estructura cristalina son los efectos puntuales dominantes y responsables de la conducción iónica, permitiendo su uso como membrana ITM [García 2012; Gil 2006].

Los materiales más conocidos de este tipo de estructura son el óxido de bismuto estabilizado (SBO) o $Ce_{1-x}B_xO_{2-x}$ (B=Lantánidos) por su elevada conductividad iónica y estabilidad química frente a materiales tipo perovskita. Así mismo, la fluorita comúnmente conocida como YSZ (óxido de circonio (ZrO_2) estabilizado con itrio (Y_2O_3), es bastante utilizada en los procesos de separación por su bajo precio y alta disponibilidad [M. Balanguer et al. 2013; Foy 2007; Gil 2006]. Recientemente, se están realizando una serie de investigaciones en las que se realizan mezclas de materiales de fluorita $NiFeO_4$ (NFO) con $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO) con vista a obtener un compuesto estable a los gases ácidos como el CO_2 [M. Balanguer et al. 2013].

Las propiedades de estos materiales han sido ampliamente estudiados [Carolan et al. 2001; Subbarao et al.1984] y, como conclusión de estos estudio se puede decir que la principal ventaja de estos materiales es su elevada estabilidad química y térmica en comparación con la mayoría de las perovskita, lo que implica a que

sean capaces de tolerar condiciones más extremas en un dispositivo de separación de oxígeno. También muestran una buena toleración tanto al CO₂ como al vapor. La dificultad se encuentra, por un lado, en el coste de estos materiales que imposibilita su incorporación a dispositivos comerciales. Así mismo, resulta difícil encontrar un material electrónicamente conductor, lo cual conlleva que el flujo de oxígeno permeado sea inferior con respecto al grupo perovskita [Foy 2007; Carolan et al. 2001], $6 \cdot 10^{-11}$ - $1,19 \cdot 10^{-5}$ mol/scm² frente a $1 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$, respectivamente⁶.

- Perovskita

El segundo tipo de material objeto de estudio y, más comúnmente utilizado para este tipo de aplicaciones, es la **estructura tipo perovskita (ABO₃)**. Adicionalmente, este tipo de material es el nombre de un grupo de cristales que toman la misma estructura o, lo que es lo mismo, las perovskitas cerámicas (sólidos que combinan elementos metálicos con no metálicos) que tienen la disposición atómica de CaTiO₃. Por lo general, presentan comportamiento aislante y una amplia gama de propiedades ferro, piezoeléctricas, piroeléctricas y efectos electroópticos. Por tanto, estos materiales han sido utilizados como materiales eléctricos, estructurales, magnéticos y refractarios en numerosas aplicaciones [Grabowska 2016; Blanco et al. 2015].

En su forma ideal, las perovskitas presentan una expresión generalizada ABX₃, formando estructuras cúbicas compuesta por una mezcla de dos o más elementos intercalados en las posiciones A y B de dicha estructura [Médecine et al. 2011; Donkelaar 2015; Foy 2007]. Los átomos A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva), a diferencia del átomo X que son aniones no metálicos (iones con carga negativa, generalmente oxígeno). El catión A, átomo de mayor radio atómico de la estructura, se encuentra en el centro del cubo; el catión B, con un radio iónico más pequeño, ocupa los ocho vértices mientras que en el centro de las aristas de la celda cúbica se encuentran centrados los aniones del oxígeno, tal como se observa en la Figura 2-12.

⁶ Valores promedios obtenidos tras analizar los datos operativos comprendidos entre las Tablas 2-8 y 2-12

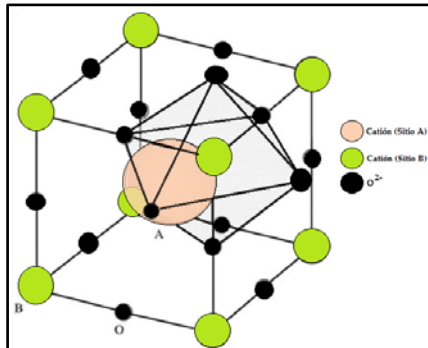


Figura 2–12 Estructura de la perovskita [Adaptado de Alarcon 2011]

En el caso de la posición A, los elementos que pueden ser utilizados son los pertenecientes al grupo de los alcalinos o alcalinotérreos como calcio, bario, potasio, estroncio o, en general, al grupo de tierras raras como el grupo de los lantánidos correspondientes a los elementos de transición interna (Figura 2-13). La selección de A se basa en lograr una baja expansión de la fase densa con la temperatura [Bose, 2009]. En este sentido, el cobre proporciona un mejor control sobre los cambios dimensionales frente a la mezcla de cobalto y hierro.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|----|----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|-----|----|-----|-----|----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|--|--|
| Alcalino-térreos (A) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | He | | | | | | | | | | | | | | |
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | Be | Posición | | | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | | | | | | | | | | | | | |
| Na | Mg | " | | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | | | | | | | | | | | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fr | Ra | Ac | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Uut | Fl | Uup | Lv | Uus | Uuo | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Alcalino (A) | | | | | | | | | | | | | | | | | | Lantánidos (A) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | | |

Figura 2–13 Elementos pertenecientes a la posición A y B dentro de la tabla periódica

En cuanto a la posición de B de la estructura de la perovskita, los elementos que pueden ocupar dicha posición son metales de transición como Fe, Mn, Cr, Mo y Co, puesto que se ha demostrado que poseen una excelente conductividad de iones de oxígeno y alta permeabilidad de este mismo gas [Leo et al. 2009]. Su estructura ortorrómbica permite que esta sea muy estable a altas temperaturas [Médecine et al. 2011; Leo et al. 2009].

En un marco donde la estructura tipo perovskita presenta una amplia gama de variantes, la mayoría de los materiales incluye familias importantes como “Sr (Co, Fe) O_{3-δ} o SCFO”, “La (Co, Fe) O_{3-δ} o LCFO” y “LaGaO_{3-δ} o LGO”. El aumento de la conductividad iónica y/o la conductividad electrónica y la mejora de la estabilidad de los materiales son las principales tareas en el desarrollo actual de los materiales y membranas, puesto que influye significativamente en la permeabilidad del oxígeno [Médecine et al. 2011; Li 2007]. Estudios recientes muestran que los materiales más prometedores son los siguientes:

1) Sr (Co, Fe) O_{3-δ} (SCFO)

Los óxidos de perovskita basados en materiales SrCoO₃ y SrFeO₃ han sido estudiados extensamente, ya que presentan una alta velocidad de permeación de oxígeno (0,023 mol/m²·s a 850°C [Li, 2007]) frente a otros óxidos. Según los estudios, las propiedades de estos materiales son muy dependientes de las composiciones químicas, pudiendo cambiar sustancialmente cuando el Sr es parcialmente sustituido por otros iones metálicos con diferentes valencias usando estrategias de dopaje. En consecuencia, el catión de dopaje y su concentración afectan notablemente al rendimiento, incluyendo la conductividad eléctrica total, el número de transferencia iónica y la estabilidad de fase. La deficiencia de cationes en el sub-conjunto B de SCFO tiene una menor influencia sobre la permeabilidad en comparación con la del subconjunto A. Tanto la permeabilidad al oxígeno como la conductividad iónica de los óxidos disminuyen al mismo tiempo que disminuyen el radio medio de los cationes en el subconjunto A. Por ejemplo, los materiales Sr_{0,7}M_{0,3}CoO_{3-δ} (M = La, Nd, Sm, Gd), la secuencia por la que se reduce es La > Nd > Sm > Gd.

Además del efecto de la conductividad iónica y electrónica, la permeabilidad a través de este tipo de materiales depende de la tasa de intercambio de oxígeno entre los óxidos y la fase gaseosa. En consecuencia, algún tipo de modificación de la superficie de los óxidos como un tratamiento con ácido podría mejorar mucho la

permeabilidad al oxígeno. Miura et al. atribuyeron este resultado a la eliminación de algunas impurezas, como SrO, por el tratamiento con ácido [Li 2007].

2) La (Co, Fe) O_{3-δ} (LCFO)

Las cerámicas basadas en la estructura llamada LCFO son otro tipo de conductores mixtos donde su conductividad iónica es mucho más baja que la electrónica (pudiendo alcanzar un valor de hasta 1.000 S/cm). Por lo tanto, la conductividad iónica es el factor limitante de caudal para el permeado de oxígeno. En comparación con el SCFO, la permeabilidad de este material es mucho menor, aunque los problemas derivados por los SCFO se ven minimizados [Médecine et al. 2011; Li 2007].

Al igual que en los materiales SCFO, los cationes de este tipo de estructuras pueden ser sustituidos parcialmente. En este caso, el catión La del material puede ser parcialmente sustituidos por cationes metálicos M²⁺ (Sr, Ba, Ca) y en el caso de la posición del catión B, la sustitución parcial por otros cationes incluyen galio, cromo, hierro, plomo o níquel. La sustitución parcial del catión B fue estudiado por Kharton et al [Li 2007] y demostraron que los flujos de permeación de oxígeno, las conductividades y expansiones térmicas de LaCo_{1-x}Cr_xO₃ disminuyen con el aumento de cromo. Su estudio demostró que la introducción de níquel en el cobalto provocaba una fuerte disminución en la conductividad iónica y un aumento de la conductividad electrónica. Finalmente, la sustitución del cobalto por titanio en los óxidos condujo a un aumento en la expansión térmica, así como de conductividades iónicas y electrónicas del oxígeno.

3) LaGaO₃ (LGO)

En el caso de las cerámicas con estructura del tipo LGO, su conductividad iónica es mucho más elevada frente a la conductividad electrónica [Kharton et al. 1999]. LaGaO₃ también muestra un coeficiente de expansión térmica relativamente baja (TEC) y un gran dominio electrolítico [Li 2007]. Kharton et al. investigaron los efectos de los diferentes dopantes catiónicos (titanio, cromo, hierro, cobalto, níquel) y las concentraciones de contaminantes sobre las propiedades fisicoquímicas y de transporte de los materiales a base de LaGaO₃. Según dichos estudios, la sustitución de Ga con cationes de valencia más altos (titanio, cromo) disminuye la conductividad iónica, mientras que pequeñas cantidades de hierro o cobalto (~ 5%)

aumentan la conductividad iónica. Las perovskitas $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ ($x=0,2-0,5$) tienen flujos de permeación de oxígeno significativos, así como coeficientes de expansión térmica [Li 2007].

En resumen, la estructura perovskita presenta una serie de características y propiedades en base a su composición ideal basada en la forma ABX_3 . El número de estructuras derivadas de la perovskita se incrementa notablemente cuando se considera la sustitución catiónica parcial en la estructura ABX_3 , dando lugar a nuevas estructuras conocidas como perovskitas complejas. Si la sustitución sólo tiene lugar en un sitio cristalográfico, por ejemplo, $\text{A}(\text{BB}')\text{O}_3$ o $(\text{AA}')\text{BO}_3$ donde A, A', B y B' son cationes diferentes, se denominan perovskitas dobles. Si la sustitución se da simultáneamente en ambos sitios, $(\text{AA}'\text{BB}')\text{O}_3$, se denominan perovskitas cuádruples como es el caso de la membrana de conducción mixta preferida cuya composición es del tipo " $\text{La}_x\text{A}'_x\text{Co}_y\text{Fe}_y\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ " [Bose 2009]. Esta composición también proporciona una resistencia superior en presencia de humedad y existen estudios en los que se describen las elecciones de los cationes A, A', B y B', en un régimen de temperatura, para superar los problemas de la degradación de los óxidos causados por el efecto del dióxido de carbono [Bose 2009]. En cuanto a impurezas como el dióxido de azufre, sería aconsejable considerarlo puesto que pueden atacar a las membranas y reducir el rendimiento y el contenido de oxígeno permeado. Aunque existen pocas investigaciones al respecto, se ha observado que cada composición de membrana tiene un umbral crítico en cuanto al SO_2 que, por encima de dicho valor, el dióxido de azufre reaccionará con alguna especie reactiva presente en el material [Bose 2009].

A continuación, en las Tablas 2-8, 2-9, 2-10, 2-11 y 2-12 se presentan los valores característicos de los materiales ITM estudiados en las últimas décadas por distintos investigadores.

Tabla 2-7 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo fluorita y perovskita registrados en la bibliografía

| Composición | Conductividad (800 -1.000°C) σ (S/cm) | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|--|---|--|---|
| 60 NF ₂ O ₄ -40 CeTb _{0,8} O _{2-δ} , 0,7 <i>mm</i> | | (12,61 – 14,84) × 10 ⁻³ | Balanguer, 2013 |
| 40 NF ₂ O ₄ -60 CeTb _{0,8} O _{2-δ} , 0,7 <i>mm</i> | | | |
| Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95} , 1,35 mm | | (6 × 10 ⁻⁷ – 5,95 × 10 ⁻³) | Ramanchabdra, 2016 |
| Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95} , 1,2-0,03 mm | | (0,05-119) × 10 ⁻³ | Zang, 2015 Corbel, 2005 |
| BaBi _{0,5} Co _{0,2} Fe _{0,3} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (2,789 – 5,589) × 10 ⁻³ | Chao, 2000 |
| BaBi _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,4} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (3,064 – 5,98) × 10 ⁻³ | |
| BaBi _{0,2} Co _{0,2} Fe _{0,6} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (29,68 – 14,8) × 10 ⁻³ | |
| BaCe _{0,4} Fe _{0,6} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (0,74 – 1,786) × 10 ⁻³ | |
| BaCe _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (0,94 – 2,902) × 10 ⁻³ | Sunarso, 2008 |
| BaCe _{0,15} Fe _{0,85} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (1,68 – 3,891) × 10 ⁻³ | |
| BaFeCoZrO _{3-δ} , 1,5 mm | | | Doz, 2009 |
| Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} , 1,5 mm | 0,06 – 0,1 | (0,67 – 1,15) × 10 ⁻³ | Chen, 2014 Baumann 2011; Li, 2006; Chao, 2000b |
| Ba _{0,5} Sr _{0,5} Zn _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} , 1,45 mm | | (11,16 – 26,04) × 10 ⁻³ | Sunarso, 2008 |

Tabla 2-8 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía(cont. a)

| Composición | Conductividad (800–1.000 °C) σ (S/cm) | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|---|---|--|----------------------------|
| Ba _{0,5} Ti _{0,2} Co _{0,4} Fe _{0,8} O _{3-δ} , 1,2 mm | | (6,696) × 10 ⁻² | Sunarso, 2008 |
| Ba _{0,5} Ti _{0,2} Co _{0,5} Fe _{0,3} O _{3-δ} , 1,2 mm | | (4,836) × 10 ⁻² | |
| SrCo _{0,33} Fe _{0,67} O _{3-δ} , 1,5 mm | ≈ 100 | (0,89 - 2,06) × 10 ⁻² | Li, 2006 |
| SrCo _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} , 1,5 mm | ≈ 100 | (4,3 - 9,3) × 10 ⁻³ | Shao, 2008 |
| SrFeCo _{0,5} O _x , 2,9 mm | 17 - 7 | (29,68 - 14,8) × 10 ⁻³ | Balul, 2006 |
| SrCo _{0,89} Fe _{0,1} Cr _{0,01} O _{3-δ} , 1,4 mm | | 4,7 × 10 ⁻³ | Kharton, 1999 |
| SrCo _{0,85} Fe _{0,1} Cr _{0,05} O _{3-δ} , 1,4 mm | | 5,2 × 10 ⁻³ | |
| SrCo _{0,8} Ti _{0,2} O _{3-δ} , 1,4 mm | ≈ 63,1 - 100 | 4,5 × 10 ⁻³ | Li, 2006; Shao, 2008 |
| SrCo _{0,8} Ti _{0,05} O _{3-δ} , 1,4 mm | | 4,8 × 10 ⁻³ | |
| Gd _{0,6} Sr _{0,4} CoO _{3-δ} , 1,14 mm | | 1,179) × 10 ⁻² | Li, 2006; Sunarso, 2008 |
| CaFe _{0,2} Ti _{0,8} O _{3-δ} , 1,14 mm | 0,06 - 0,1 | (0,32 - 7,79) × 10 ⁻⁵ | Li, 2006; Sunarso, 2008 |
| SrCo _{0,8} Ti _{0,2} O _{3-δ} | ≈ 63,1 - 100 | | Li, 2006 |
| SrCo _{0,9} Nb _{0,2} O _{3-δ} | | 28 × 10 ⁻³ | Zang, 2008 |
| SrM _{0,3} CoO _{3-δ} , 1,4 mm | a 880 °C | (2,6 - 0,41) × 10 ⁻³ | Li, 2006 |
| M (La, Nd, Sm, Gd) | | | |

Tabla 2-9 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía a una temperatura entre 800 – 1.000°C (cont. b)

| Composición | Conductividad (800–1.000 °C) σ (S/cm) | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|--|---|--|---------------|
| $SrFeCo_{0,5}O_{3-\delta}$, 2,9 mm | 7-17 | $(18,55) \times 10^{-3}$ | Balul, 2006 |
| $Sr_{0,97}Fe_{0,8}Ti_{0,2}O_{3-\delta}$, 1,0 mm | 10 – 31,6 | $(0,66 – 3,98) \times 10^{-3}$ | Li, 2006; |
| $Sr_{0,97}Fe_{0,4}Ti_{0,6}O_{3-\delta}$, 1,0 mm | ≈ 1 | $(0,25 – 1,12) \times 10^{-3}$ | Kharton, 1999 |
| $SrLa_xCoO_{3-\delta}$, 1,4 mm ($x=0,3-0,35$) | | $(2,8 – 1,71) \times 10^{-3}$ | Li, 2006 |
| $La_{0,6}Ca_{0,4}CoO_{3-\delta}$ | | $3,54 \times 10^{-6}$ | Lemes, 2014 |
| $LaCoMO_{3-\delta}$, 1,0 mm | ≈ 800 | $1,86 \times 10^{-3}$ | Li, 2006 |
| $LaCo_{0,9}Cr_{0,1}O_{3-\delta}$, 1,4 mm | 400 – 500 | $(0,4 – 0,8) \times 10^{-3}$ | |
| $LaCo_{0,8}Cr_{0,2}O_{3-\delta}$, 1,4 mm | ≈ 355 | | Li, 2006; |
| $LaCo_{0,7}Cr_{0,3}O_{3-\delta}$, 1,4 mm | 316 – 355 | | Kharton, 1999 |
| $LaCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, 1,5 mm | | $1,1 \times 10^{-5}$ | Teraoka, 1988 |
| $LaCo_{0,4}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$, 1,5 mm | | 0 | Teraoka, 1985 |
| $LaCo_{0,6}Cr_{0,4}O_{3-\delta}$, 1,4 mm | 158 – 200 | | Li, 2006 |
| $LaCo_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$ | ≈ 1.000 | $(0,4 – 1,2) \times 10^{-3}$ | Li, 2006 |
| $LaCo_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-\delta}$, 1,0 mm | 630 – 794 | | |
| $LaFe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$, 1,0mm ($x=0,2-0,5$) | 50 – 316 | $(0,43 – 8,6) \times 10^{-4}$ | Li, 2006 |

Tabla 2–10 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía a una temperatura entre 800 – 1.000°C (cont. c)

| Composición | Conductividad σ (S/cm) | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|--|----------------------------------|--|--------------------|
| LaCo _{0,7} Fe _{0,1} Ni _{0,1} O _{3-δ} | 630 – 660 | (0,46 – 1,08) × 10 ⁻⁵ | |
| LaCo _{0,8} Fe _{0,1} Ni _{0,2} O _{3-δ} | 760 – 800 | (1,68 – 3,20) × 10 ⁻⁵ | |
| LaCo _{0,6} Fe _{0,2} Ni _{0,3} O _{3-δ} | 530 – 580 | (0,27 – 1,17) × 10 ⁻⁵ | Li, 2006 |
| LaCo _{0,5} Fe _{0,2} Ni _{0,3} O _{3-δ} | 470 – 500 | (1,57 – 3,11) × 10 ⁻⁵ | |
| La _{0,3} Sr _{0,7} CoO _{3-δ} , 1,15 mm | | | |
| La _{0,2} Sr _{0,8} CoO _{3-δ} , 0,5 mm | | (0,32 – 1) × 10 ⁻² | Li, 2006 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} CoO _{3-δ} , 2 mm | 0,028 – 0,003 | 5,011 × 10 ⁻⁴ | Van der Haar, 2007 |
| La _{0,5} Sr _{0,5} CoO _{3-δ} , 2 mm | 0,27 – 0,18 | 1,99 × 10 ⁻⁷ | |
| La _{0,5} Sr _{0,5} CoO _{3-δ} , 2 m | 0,2 – 0,04 | 5,012 × 10 ⁻³ | |
| La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} | 252 | (0,3 – 3,0) × 10 ⁻² | García-Fayos, 2015 |
| La _{0,4} Sr _{0,6} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} | 219 | | Li, 2006 |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} | 120 | (1,1 – 8,9) × 10 ⁻² | Bosé, 2009 |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} | 310 | (2,5 – 8,3) × 10 ⁻² | Dexter, 2009 |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} | | (1,9 – 6,6) × 10 ⁻⁴ | |
| La _{0,6} Sr _{0,8} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} | | 4,46 × 10 ⁻⁵ | |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Co _{0,6} Cu _{0,4} O _{3-δ} | 250 – 600 | (1,2 – 6) × 10 ⁻³ | Li, 2006 |
| La _{0,9} Pb _{0,1} FeO _{3-δ} , 1,0 mm | 0,5 – 0,8 | (1 – 2) × 10 ⁻⁴ | Li, 2006 |
| La _{0,8} Pb _{0,2} FeO _{3-δ} , 1,0 mm | 2,5 – 4,0 | a 1.000 °C | Li, 2006 |
| La _{0,7} Pb _{0,3} FeO _{3-δ} , 1,0 mm | 3,5 – 5,0 | | Li, 2006 |

Tabla 2-11 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía (cont. d)

| Composición | Conductividad (800 – 1.000 | | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|--|----------------------------|-----------------|--|----------|
| | °C) | σ (S/cm) | | |
| La _{0,6} Pb _{0,4} FeO _{3-δ} , 1,0 mm | | ≈ 17 | | Li, 2006 |
| LaGa _{0,8} Ni _{0,2} O _{3-δ} | | ≈ 2 | (4,47 – 8,91) × 10 ⁻⁴ | Li, 2006 |
| LaGa _{0,5} Ni _{0,5} O _{3-δ} | | 20 – 32 | | |
| LaGa _{0,4} Co _{0,6} O _{3-δ} | | 12,6 – 63 | | Li, 2006 |
| LaGa _{0,6} Co _{0,4} O _{3-δ} | | 2 – 4 | | |
| LaGa _{0,85} Mg _{0,15} O _{3-δ} | | 0,02 – 0,09 | | Li, 2006 |
| LaGa _{0,4} Mg _{0,2} Cr _{0,4} O _{3-δ} | | 0,32 – 0,33 | | |
| LaGa _{0,4} Mg _{0,2} Fe _{0,4} O _{3-δ} | | ≈ 5 | | |
| LaGa _{0,4} Mg _{0,2} Co _{0,4} O _{3-δ} | | ≈ 18 | (5 – 6,31) × 10 ⁻⁴ | |
| LaGa _{0,3} Mg _{0,1} Co _{0,6} O _{3-δ} | | 79 – 126 | (0,04 – 1) × 10 ⁻⁴ | |
| LaGa _{0,4} Mg _{0,25} Co _{0,35} O _{3-δ} | | 9 – 10 | (3,8 – 5) × 10 ⁻⁴ | |
| | | | | |

A parte de las características mencionadas anteriormente, los óxidos tipo perovskita o relacionados tienen todavía algunas desventajas como:

- Relativa baja permeabilidad al oxígeno. La velocidad de penetración de oxígeno de la mayoría de los materiales de esta clase es inferior a 0,0074 mol/m²·s (1 cm³/cm²·min).
- Presentan una mayor permeabilidad al oxígeno en condiciones oxidantes, pero es termodinámicamente y/o dimensionalmente inestable bajo grandes gradientes de potencial químico de oxígeno tales como aire o metano.
- Muestran una alta reactividad con especies de gases tales como CO₂ a temperaturas inferiores a 1.000 K, lo que lleva a la degradación de dicho

material transcurrido un tiempo. En este sentido, los materiales con niveles altos de dopaje de Sr, Ca o Ba tienen baja tolerancia al dióxido de carbono, sufriendo importantes degradaciones, como consecuencia a su gran facilidad a formar carbonatos. Por el contrario, la mayoría de las perovskitas de hierro tiene una buena estabilidad en los límites de exposición de un dispositivo de separación de oxígeno [Sammells, 2006]. Teniendo en cuenta las especies que podría estar presentes en el material perovskita, las propiedades de interés de los materiales siguen una tendencia sistemática, tal como se observa en la Tabla 2–12, donde el primer elemento enumerado da como resultado el parámetro de valor más alto y el último es el valor más bajo.

Tabla 2–12 Tendencia que presentan los elementos de la perovskita [Sammells, 2006]

| Propiedad | Elementos |
|--|------------------------|
| Conductividad iónica de oxígeno | Co, Fe, Ga, Mn, Cr, Ti |
| Conductividad electrónica | Co, Fe, Mn, Cr, Ga, Ti |
| Coefficiente de intercambio superficial de oxígeno | Co, Fe, Ga, Mn, Cr, Ti |
| Coefficiente de expansión térmica | Co, Fe, Mn, Cr, Ga, Ti |
| Coefficiente de expansión química | Co, Fe, Mn, Cr, Ga, Ti |
| Velocidad de deformación | Ti, Ga, Cr, Mn, Fe, Co |
| Tolerancia en CO ₂ | Ti, Ga, Cr, Mn, Fe, Co |

Geometría

La arquitectura de una membrana es tan variada como el tipo de material a seleccionar e, igualmente importante, para conseguir un correcto y adecuado dispositivo de transporte de oxígeno. En este sentido, el concepto de geometría puede considerarse desde dos puntos de vista: por un lado, se analizará el aspecto físico interno que presenta la membrana tras su sinterización; y por el otro, el modo de empaquetamiento que se somete el material.

Atendiendo al aspecto de la membrana, la configuración típica que suelen presentar es una estructura compuesta por múltiples capas. Cuando una membrana presenta este tipo de configuración se la denomina como membrana asimétrica. Como se ilustra en la Figura 2–14, primero se prepara una capa de un material electro-catalizador para proporcionar resistencia mecánica y una cinética apropiada para maximizar el flujo; seguido por un recubrimiento de una o más capas intermedias de poro fino para facilitar la transferencia de oxígeno fuera de la membrana; finalmente, se encuentra una capa fina y densa de la membrana soportada por una capa macroporosa [Dhavanesan *et al.* 2014; Li 2007; A.F. Sammells 2006].

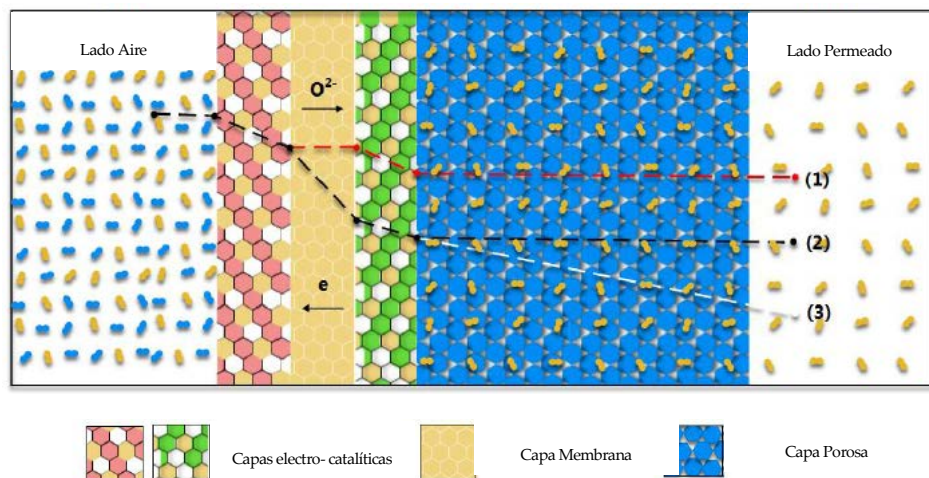


Figura 2–14 Estructura típica de una membranas de transporte iónico [Dhavanesan *et al.* 2014]

Un aspecto a destacar sobre el material poroso es que puede ser un inerte porque no es químicamente activo en el transporte de oxígeno. Esto permite el uso de materiales menos costosos y con mejores características de resistencia [Dhavanesan *et al.* 2014; Bose 2009; A.F. Sammells 2006]. Por otra parte, recientes estudios afirman que la capa electro-catalítica puede ser preparada con actividad catalítica por infiltraciones de nanopartículas de materiales porosos, dando como resultado capas catalíticas de alto rendimiento [Dhavanesan *et al.* 2014].

En cuanto al aspecto geométrico desde el punto de vista del sistema, convencionalmente el material está empaquetado en un dispositivo denominado “módulo de membrana”, el cual presenta distintas configuraciones. Las características que dicho módulo debe presentar son: alta densidad de embalaje, bajo coste de producción, bajo consumo energético y buen control ante variaciones de concentración [A. Basiles 2011; A.F. Sammells 2006]. Debe tenerse en cuenta que, aunque hoy en día, cada uno de las configuraciones existentes están diseñadas para una aplicación específica, la elección del módulo de la membrana depende de [Da Costa et al. 2013; A. Basiles 2011; Drioli et al., n.d]:

- Tipo de problema de separación.
- Facilidad de limpieza, mantenimiento y operación.
- Compactidad del sistema.
- Factor de escala y posibilidad de reemplazo de membrana.

Además del módulo y de la estructura que debe presentar la membrana, es necesario incluir un colector metálico para la recogida de la corriente permeada. Como consecuencia de la gran diferencia de presión a través del módulo, los requisitos de las juntas de “metal-cerámico” o “cuarzo-cerámico” son extremadamente exigente, pudiendo obtenerse una importante disminución en la pureza del producto ante una leve fuga. Por tanto, el sellado seleccionado debe ser químicamente resistente con características mecánicas, químicas y de expansión similar a las del material de la membrana. En este sentido, existen investigaciones que proponen un sellado de oro [García-Fayos et al. 2015; Chen 2014; Serra et al. 2013; Habib et al. 2013; Engels et al. 2010], vermiculita [Meng 2013], plata [Zhu et al. 2009] e incluso de silicona [Tan et al. 2008], aunque la mayoría se decanta por la primera opción. En cuanto a la expansión térmica, el coeficiente de la cerámica debe coincidir con el del colector metálico [A.F. Sammells 2006].

En cuanto a la tipología de los módulos se encuentran: tipo “plana con forma de disco o plate and frame”, “en espiral” o “tubulares” (Figura 2-15 y Figura 2-16), aunque las de tipo espiral no despiertan interés en las membranas ITM. Dentro de las membranas tubulares se pueden distinguir entre: fibras huecas (diámetro de fibra inferior a 0,5 mm), capilares (diámetro de fibra comprendido entre 0,5 y 10 mm) y tubulares (diámetro de fibra > 10 mm).

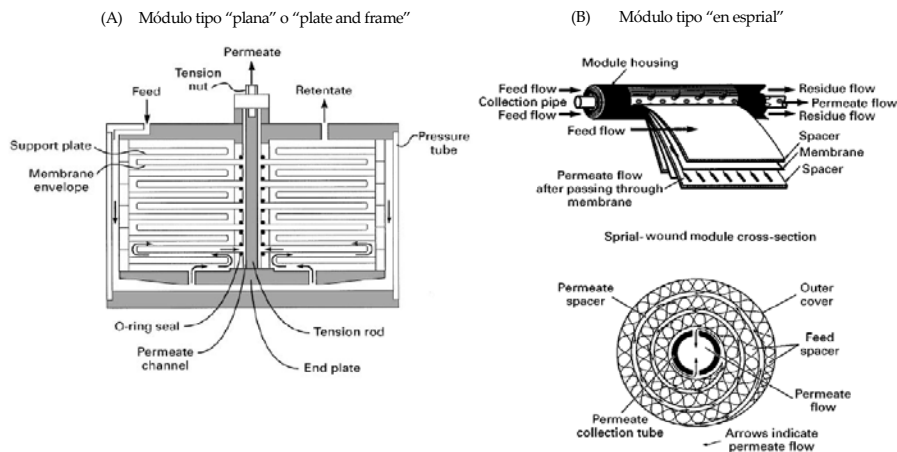


Figura 2–15 Esquemas de los módulos de (lado A) y "en espiral" (lado B) para la permeación de gases [Baker 2002]

En el diseño tipo "plate and frame", mostrado en la Figura 2-15 A, se presenta una serie de discos de membrana apilados, una encima de otras, dejando una separación entre ellas (mediante separadores) y soportados en placas conectadas por un vástago de tensión. Este tipo de membranas presentan un sencillo proceso de fabricación, utilizando métodos convencionales de prensado estático [Médecine et al. 2011]. La geometría es tal que, la alimentación que entra en un extremo del módulo, pasa secuencialmente sobre toda el área de la membrana, mientras que la corriente de permeado se recoge en un colector central. En cuanto a un sellado eficaz, este tipo de configuraciones tienen problemas para conseguirlo, debido a la elevada presión diferencial y a las elevadas áreas de sellado requeridas. Así mismo, las membranas planas pueden sufrir deformaciones del tipo flexión que, a corto plazo, pueden provocar fallos.

En el caso de los módulos de espiral, aunque su principal aplicación es la ósmosis inversa, también se está usando en procesos de ultra-filtración y separación de gases. El diseño mostrado en la Figura 2-15 B es el más común, donde la membrana se encuentra enrollada alrededor de un tubo central perforado de recogida. El módulo, a su vez, se coloca dentro de un recipiente de presión, y la

alimentación se hace circular axialmente por el módulo a través de la envolvente de membrana. Una parte de la alimentación penetra en la envoltura de la membrana, gira en espiral hacia el centro del módulo y sale a través del tubo de recogida.

Finalmente, una configuración tubular se caracteriza por presentar una geometría fácil de operar [A.F. *Sammells 2006*]. En cuanto a la tipología, el diámetro de la fibra es la principal diferencia entre membranas capilares, fibra hueca o tubulares, siendo su proceso de fabricación bastante similar y sencillo. Como se observa en la Figura 2-19, esta configuración puede presentar diferentes diseños operacionales y, básicamente, consiste en un tubo o tubos porosos recubiertos superficialmente por la membrana densa y selectiva con un soporte de acero o de plástico capaz de soportar la presión aplicada. Como consecuencia de la elevada presión diferencial, la configuración tipo tubular presenta:

- Un sellado de materiales difícil, aunque el requerimiento de área de sellado por unidad de área superficial de membrana es pequeño. La dificultad radica en las altas exigencias con respecto a los materiales, ya que tienen que operar en condiciones bastantes extremas en términos de un ambiente oxidante en combinación con una alta temperatura.
- Tensiones generadas por el gradiente de presión relativamente simétrica, dando lugar a que la cerámica esté bajo un estado de compresión.
- Si el soporte no es lo suficientemente robusto para tolerar la combinación de alta presión y temperatura, se podría tener lugar una deformación por fluencia de los tubos.

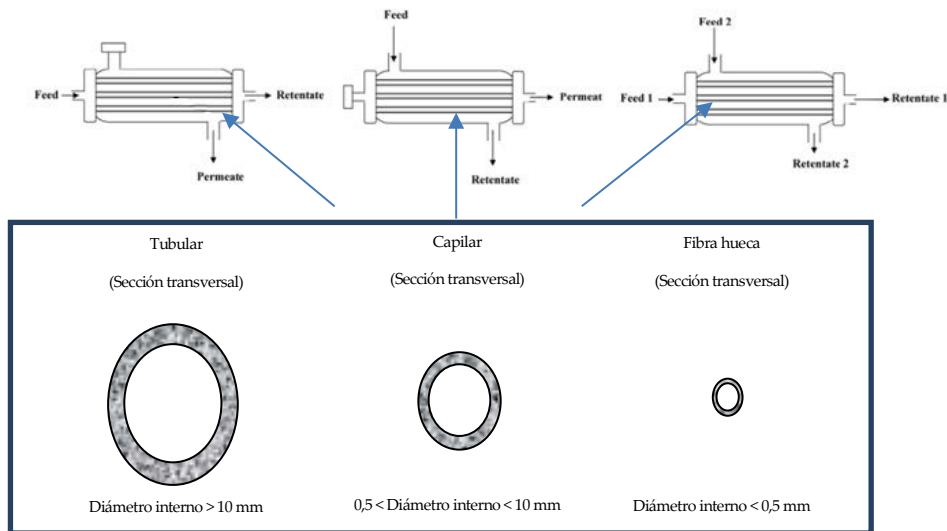


Figura 2-16 Esquemas de configuración tubular con distintos diseños operacionales
[Jolomi 2012; Drioli et al., n.d.]

Finalmente y, para concluir con el aspecto geométrico de las membranas ITM, se adjunta la Tabla 2-13 donde se resume las propiedades y características de los módulos anteriormente mencionado. Es importante dejar claro que, sea cual sea la configuración adoptada para la separación de oxígeno, todos los diseños e investigaciones se marcan como objetivo contener la mayor área de interfase posible en un volumen reducido, conservando su integridad física y química.

Tabla 2–13 Propiedades y característica de las distintas configuraciones de módulos de membranas [Adaptado de (Drioli et al., n.d.)]

| Propiedades | Plana | Espiral | Tubular | Capilar | Fibra hueca |
|---|--|---------------|-------------------|-----------|-------------|
| Densidad de empaque (m ² /m ³) | 100–400 | 300–1.000 | <300 | 600–1.200 | >30.000 |
| Coste de inversión | Alto | Medio-alto | Alto | Bajo | Bajo |
| Tendencia al ensuciamiento | Bajo-medio | Medio-alto | Bajo | Alto | Muy alto |
| Facilidad al limpieza | Buena | Pobre a buena | Buena a excelente | Pobre | Pobre |
| Coste operacional | Alto | Moderado | Alto | Bajo | Bajo |
| Referencias | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | Hunt 2015; Nemitallah, Habib, and Mansour 2013; Armstrong 2002; Bose 2009; Meng 2013; V. Stein, P. Armstrong, T. Foster 2009; Huizing et al. 2008 | | | | |
| 2, 4 | Drioli et al., n.d. | | | | |
| 3 | Chen 2014; Kim et al. 2012; Castillo 2011b, 2011a; Médecine et al. 2011; Engels et al. 2010; Pfaff and Kather 2009; Rui, Li, and Lin 2009; Wang et al. 2016; | | | | |
| 5 | Médecine et al. 2011; Tan et al. 2008; G. H. Meng 2013; B. Meng et al. 2009; Allam et al. 2005 | | | | |

Desde un punto de vista económico, las membranas de fibra hueca, capilares y en espiral requieren una menor inversión, aunque previo a la década de los 80, tanto las membranas planas como las tubulares fueron ampliamente utilizadas [Baker 2002].

En cuanto a la densidad de empaque, las membranas de fibra hueca presentan un área de membrana grande envasadas en un pequeño volumen. Con ello y con su estructura asimétrica hacen que presenten menos resistencia a la penetración de oxígeno [Da Costa et al. 2013; Médecine et al. 2011]. Por tanto, si el objetivo perseguido es un dispositivo que garantice un elevado flujo de oxígeno

bajo unas condiciones extremas de presión y temperatura, la configuración capaz de cumplir estos requisitos es la membrana de fibra hueca. Sin embargo, su elevada tendencia al ensuciamiento, tendencia a presentar fallos mecánicos (especialmente bajo esfuerzos de vibración y fricción expuestos en un entorno industrial) y su limitación de pequeñas unidades de módulos, para evitar caídas de presión, hacen que las futuras previsiones apunten por otro tipo de módulos. En este sentido, existen investigaciones que se decantan membranas capilares ($0,5 < \varnothing < 10$ mm) o tubulares ($\varnothing > 10$ mm). Recientemente, trabajos tanto en el Instituto Fraunhofer de Tecnologías y Sistemas Cerámicos (IKTS) como en RWTH Aachen han conseguido módulos de membrana de ambos tipos con mayor escala (hasta 1 m^2 en área de membrana) [Costa, 2013]. Otro ejemplo claro de esta afirmación se puede obtener en el trabajo realizado por Vente et al. Este investigador, mediante un cálculo matemático de diferentes módulos de membranas ITM (Tabla 2-14), determinó que para un caudal de $30.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de oxígeno, el módulo que proporcionaba mejores resultados es mediante una configuración tubular [Vente van et al. 2006; Vente 2009].

Tabla 2–14 Especificación y resultados de distintas configuraciones geométricas de módulos ITM para la producción de 30.000 Nm³/h a una velocidad de 25 m/s [Vente van et al. 2006]

| Caso | 1 | 2 | 3 | 4-5 | 6-7 |
|--|-------------|---------|---------|---------------------------------|---|
| Geometría | Fibra Hueca | Tubular | Capilar | Monolito | Plana |
| dt (mm) | 1 | 19 | 10 | 100 | 250–70 |
| Otras dimensiones (mm) | w = 0,2 | w = 3 | w = 1 | w = 2 g = 2-5 s = 0,2–0,5 | d _p = 950–240 t = 8–2 z _t = 3–1 z _p = 1,5–0,5 |
| f (mm) | 10 | 10 | 10 | 40 | 5 |
| n _{pl} | - | - | - | 41 | 51 |
| l (mm) | 98 | 2500 | 1750 | 490-1230 | 840-280 |
| n _{sup} | 9042 | 1038 | 2232 | 37 | 1-10 |
| Superficie por módulo (m ²) | 2,8 | 154,8 | 122,6 | 127,8–126,5 | 54,1–42,2 |
| Geometría básica | 1797 | 32 | 41 | 39 | 93–119 |
| D _{int} (mm) | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| L _{int} (mm) | 148 | 2550 | 1800 | 540 - 1280 | 890–330 |
| D _{ext} (mm) | 2.060 | 2.060 | 2.060 | 2.060 | 2.060–2.850 |
| L _{ext} (mm) | 2.148 | 4.500 | 3.750 | 3.060–3.800 | 3.220–2.660 |
| A _a (m ² /m ³) | 30 | 81,9 | 90,7 | 543,7–232,4 | 74–273,1 |
| A _{int} (m ² /m ³) | 24 | 77 | 87 | 302–126 | 77 - 168 |
| A _{ext} (m ² /m ³) | 0,4 | 10,5 | 9,8 | 12,5–10 | 2,6–4,8 |

En el caso de las geometrías planas, son típicamente problemáticas de manejar por su naturaleza quebradiza inherente y sus elevados requisitos de sellado. No obstante y, como se mostrará en la sección 2.3.3, la configuración de demostración más exitosa ha sido el diseño de Air Products con una tecnología de chapa plana en su planta de 5 TPD.

2.3 Aplicaciones e integración en procesos de generación eléctrica

Entre las principales aplicaciones de la tecnología ITM cabe destacar: la separación de oxígeno del aire para su integración en ciclos de generación de energía con captura de CO₂ (línea de investigación de esta Tesis Doctoral), reactores de membranas catalíticas para la producción de gas de síntesis (sistemas de gasificación de carbón) y la oxidación parcial de hidrocarburos o las plantas de gas líquido (GTL) [Hashim, 2011]. En la siguiente tabla se muestra la viabilidad de los procesos de producción de electricidad, basados en membranas de intercambio iónico.

Tabla 2–15 Viabilidad de procesos basados en membranas ITM en sistemas de generación de electricidad [Adaptado de Hashim et al. 2011]

| Proceso de oxidación | Alimentación de carbón, biomasas, lodos, lechada, etc. | Gas natural, gasolina, gas de síntesis, etc. |
|--|---|---|
| Oxidación completa en un reactor de membrana | No viable, deterioro mecánico de la membrana | Viable pero caro y con dificultad en el control de la temperatura |
| Oxidación parcial en un reactor de membrana | No viable, deterioro mecánico de la membrana | Viable como generador de gas de síntesis libre de nitrógeno |
| Oxidación y separación no integrada | En principio viable, pero con incertidumbres tecno-económicamente Viable para la gasificación del carbón y probado como sustituto al proceso ASU | Viable, siendo un sistema bajo investigación por varios grupos |
| Post-oxidación en un reactor de membrana | Viable si la corriente gaseosa en N ₂ | Viable, especialmente en aplicaciones SOFC |

2.3.1 Aplicaciones industriales de la tecnología ITM para una producción de combustible sostenible

A continuación, se procede a describir el proceso de integración entre las membranas de intercambio iónico y los procesos anteriormente mencionados,

entrando en mayor profundidad en las instalaciones de generación eléctrica con captura de CO₂ en modo oxidación (sub-apartado 2.3.2) [(Hashim *et al.* 2011; Smith *et al.* 2001)].

Gasificación del carbón

Como ya se explicó en el apartado 1.1.2, la gasificación es un método de generación eléctrica mediante la transformación de materias primas (carbón, coque de petróleo de gas natural localizados en sitios aislados o geográficamente desfavorables; biomasa o desechos orgánicos), en una corriente de gas de síntesis (corriente compuesta por monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂)). Generalmente, la configuración establecida para obtención de electricidad mediante gasificación es mediante un ciclo combinado de gasificación integrada (IGCC) [Hashim *et al.* 2011]. Tradicionalmente, el proceso de obtención del comburente se lleva a cabo por medio de una destilación criogénica. Como ya se ha comentado (Sección 2.2.1), esta vía de obtención de oxígeno presenta ciertas ineficiencias que obligan a buscar otras alternativas tales como el uso de portadores de oxígeno sólido (ciclos cerrados de CaSO₄ o manganeso, níquel y hierro). Sin embargo, esta alternativa también presenta problemas relacionados a la manipulación de sólidos, a una cinética lenta y a la necesidad de depósito voluminoso [Hashim *et al.* 2011]. Desde un punto de vista más próximo a la línea de investigación de esta Tesis doctoral, se cree que la introducción de un método basado en ITM podría aumentar la eficiencia de la central eléctrica IGCC, puesto que no implica partes móviles, facilitando el proceso de operación y manejo. Prueba de ello, son los resultados mostrados en la Figura 2-17, donde se compara el rendimiento obtenido de un proceso ASU frente a un sistema ITM en un proceso de gasificación integrada en un ciclo combinado. Cabe destacar que el sistema ITM fue 2,3% más eficiente y produjo 7 MW más de electricidad que el sistema criogénico. Además, la planta de ITM requirió un 37% menos de electricidad para fabricar O₂ que la ASU criogénica.

| Case Designation | ITM Oxygen | Cryo ASU | % Change |
|--|------------|------------|-------------|
| Fuel HHV (MMBtu/hr) | 3704 | 3539 | +4.7 |
| HP O ₂ to Gasifier (mTPD) | 2860 | 2732 | +4.7 |
| LP O ₂ to Claus SRU (mTPD) | 39 | 22 | |
| Nominal O ₂ Plant Size (mTPD) | 2900 | 2760 | +5.3 |
| O ₂ Plant Power (kWh/tonne O ₂) | 162 | 259 | -37 |
| W501G MWe | 272 | 272 | --- |
| Steam Turbine MWe | 189 | 172 | |
| Syngas Expander MWe | 14 | 13 | |
| IGCC Gross MWe | 475 | 457 | +3.9 |
| IGCC Power Consumption MWe | 37 | 48 | |
| IGCC Net MWe | 438 | 409 | +7.0 |
| Net IGCC Efficiency (HHV) | 40.4 | 39.5 | +2.3 |
| Net IGCC Efficiency (LHV) | 41.8 | 40.9 | |
| Sulfur (mTPD) | 70 | 67 | |
| Solid Waste (mTPD) | 430 | 411 | |

Figura 2-17: Comparación entre la separación de oxígeno vía ASU y membranas ITM en IGCC [P. Rao et al. 2007]

Desde un punto de vista del proceso de integración, la Figura 2-18 ilustra donde se incorporaría la membrana cerámica en la gasificación del carbón. Un aspecto importante a considerar es que, a diferencia de un sistema ITM utilizado en una oxidación, la membrana utilizada en una planta IGCC debe ser resistente al vapor en lugar de los efectos reductores del CO₂.

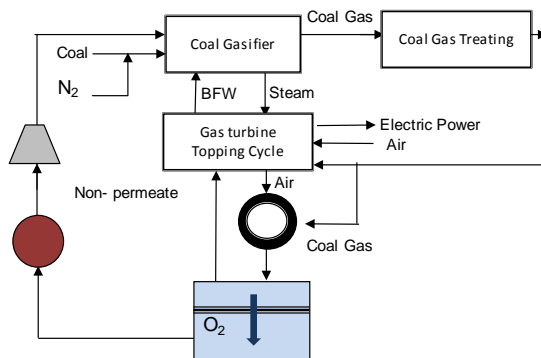


Figura 2-18: Proceso de integración entre un sistema ITM y un ciclo combinado de gasificación integrada (IGCC) [Hashim et al 2011; Médecine et al. 2011; Dyer et al. 2000]

Debe observarse que, por un lado, el gas de síntesis producido durante la gasificación se utiliza como combustible en la turbina de gas y, por el otro, el calor generado en la combustión se utiliza para generar vapor para impulsar la turbina de vapor. Para conseguir un ciclo efectivo, la unidad ITM está conectada al sistema de generación de la turbina de gas y alcanza la temperatura de funcionamiento usando la combustión directa con un gas de síntesis. El aire caliente pasa a través de la membrana dando como resultado el oxígeno, el cual tras atravesar la membrana se enfría y comprime para ser usado en el gasificador. Por otro lado, el vapor no permeado se calienta adicionalmente mediante la combustión directa antes de ser transportado a la turbina de vapor.

En pocas palabras, el uso de membranas MIEC en sistemas de gasificación de carbón resulta ser una tecnología prometedora, siempre y cuando la investigación se dirija a superar los problemas de diseño y de ingeniería relacionados con el sellado hermético y los materiales de la membrana.

Plantas de gas- líquido (GTL)

La tecnología GTL es un proceso de conversión del gas natural a hidrocarburos líquidos, limpios y útiles, con vista a superar problemas como el precio del crudo, la contaminación ambiental o la utilización de gases a distancia [Hashim et al. 2011].

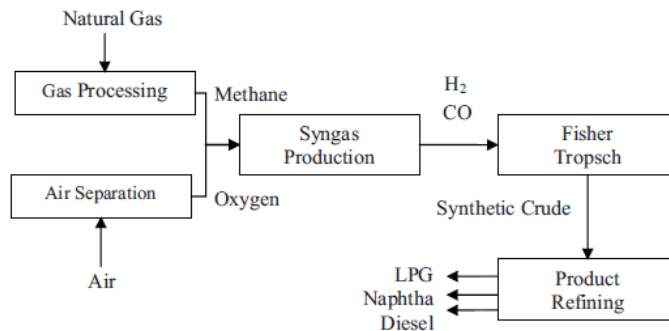


Figura 2–19: Pasos principales de un proceso comercial de GTL [Hashim et al. 2011]

Atendiendo a la Figura 2-19, los pasos principales en un proceso GTL comercial consta de: (1) separación de aire, (2) procesamiento de gas, (3) producción de gas de síntesis, (4) síntesis de Fisher-Tropsch (FT), (5) hidrocraqueo y (6)

Separación del producto. Dado que la etapa 4 requiere una corriente de elevada pureza de oxígeno, estudios de investigación sugieren que la separación de oxígeno vía ITM reduciría significativamente los costes de capital, así como ofrecer una vía de obtención de alta eficiencia para producir gas de síntesis a partir de gas natural [Hashim *et al.* 2011]. Como se muestra en la Figura 2-20, tras la generación del diferencia de potencial químico, el oxígeno atraviesa el sistema ITM y, seguidamente tiene lugar la obtención del Gas Natural, el cual se encuentra en una atmósfera reductora. Cabe mencionar que, en este caso, la estructura contiene una capa densa de material de intercambio iónico, para facilitar el paso del oxígeno; más una capa donde se incorpora el catalizador del reformado, con vista a favorecer la reacción del gas de síntesis.

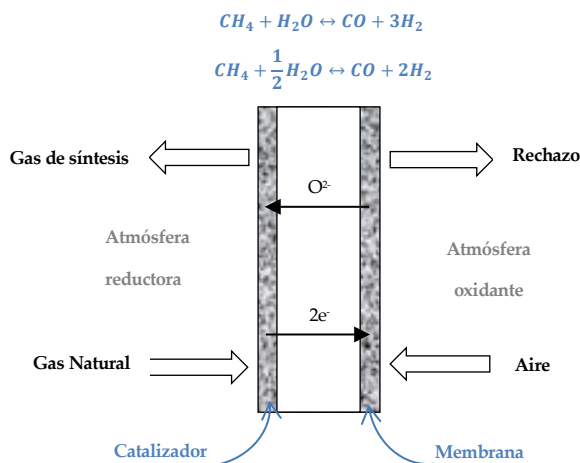


Figura 2-20: Esquema del proceso de producción de gas de síntesis [adaptado de Hashim *et al.* 2011]

2.3.2 Integración en procesos de generación eléctrica en modo Oxidación

La tecnología de oxidación, tal como se explicó en la sección 1.1.2, es un proceso de combustión con un comburente muy concentrado en oxígeno (pureza superior al 95%) y muy baja presencia de nitrógeno, consiguiendo una

concentración de CO₂ de los gases de combustión resultante muy elevada (llegando a pasar de un 17% a una concentración próxima al 70% en masa). Con todo ello se consigue, por un lado, facilitar la captura del CO₂ y, por el otro, reducir las emisiones de otros contaminantes tales como los NO_x. Una vez que se dispone de un gas con alto contenido en CO₂, es necesario comprimirlo a elevada presión (alcanzando más de 200 bar) e inyectarlo en los almacenamientos adecuados.

Al igual que en las aplicaciones anteriores y, como se ha resaltado en la sección 2.1, la separación criogénica del aire conlleva ciertas limitaciones que imposibilitan su implantación en un proceso de generación eléctrica en modo oxidación. En este sentido, según los resultados de Foster Wheeler o de Hong et al, el requisito para la producción de varios miles de toneladas de oxígeno es igual a 220 y 245 kWh/tO₂, respectivamente [Hashim et al. 2011]. Actualmente, gracias a las continuas mejoras en la recuperación de calor en las unidades criogénicas y a la optimización del proceso de separación, se podría reducir la demanda energética a 160 kWh/tCO₂. No obstante, estas mejoras no son suficientes para satisfacer la demanda de oxígeno en un proceso de oxidación a gran escala, lo que obliga a plantear otras alternativas como el uso de un sistema de membranas de intercambio iónico. En este sentido, la configuración del sistema ITM podría ser cualquiera de las alternativas planteadas en la sección 2.2.2, donde la fuerza impulsora requerida para separar el oxígeno del aire se consigue con vacío (Configuración 4 y 5) o con una corriente gas de arrastre (configuración 1 y 2) y cuyo acondicionamiento de presión y temperatura requiere de equipos auxiliares como multicompresores e intercambiadores o combustor, respectivamente.

En cuanto al emplazamiento del sistema ITM, se plantean varias opciones como es su ubicación en: salida de un proceso de filtración en caliente de partículas; tras el tren de tratamiento de final de línea de la corriente gaseosa; o incluso en la propia caldera (Figura 2-21). Dichas integraciones quedan resumidas en Tabla 2-16 y Tabla 2-17, donde varios investigadores no sólo plantean distintas configuraciones del sistema ITM sino también evalúan y analizan modificaciones en el tipo de caldera y sistema de tratamiento de final de línea durante una oxidación o una gasificación (en proceso IGCC).

Tabla 2–16 Alternativas para el proceso de integración entre un sistema ITM y un sistema de generación de electricidad

| Ref. | Integraciones ITM | | | Características del proceso de oxidación | | | | | |
|---|-------------------|-------------------------|--------------------|--|------------------|-------------------------------|------------|--------|--------|
| | Fza impulsora | Ubicación | Tipo configuración | Caldera & Ciclo vapor | | | Filtración | De-Nox | De-Sox |
| | | | | Tipo | MW _{ne} | $\eta_{\text{eléctrico}}(\%)$ | | | |
| Chen 2014 | Arrastre | Salida Caldera | 1 | CP | 54 | 29,6 | - | - | - |
| Chiesa et al. 2013 | Vacío | En la caldera | 5 | LFC | 616 | 39,1 | Hot filter | - | LFC |
| Markewitz et al. 2013 | Vacío | Salida tren tratamiento | n.d | LFC(SC) | 479 | 39,6 | n.d | - | FGD |
| | | | | LFC(USC) | 510 | 42,2 | | | |
| Berdowska et al. 2012 | Vacío | Salida tren tratamiento | Vacío+ ASU | CP | 600 | n.d | ESP | SRC | FGD |
| M. Kotowicz et al. 2012; Nötges et al. 2007 | Arrastre | Salida Filtración | 1 | CP | 460 | n.d | Hot filter | n.d | n.d |
| Ramasubramanian et al. 2012 | Vacío+arrastrés | Salida caldera | 1/5 | CP | 550 | n.d | | n.d | |
| Castillo 2011a | Vacío | En la caldera | 5 | CP (SC) | 493 | 40,8 | Hot filter | SRC | FGD |
| Castillo 2011b | Vacío | En la caldera | 5 | CP (USC) | 479,5 | 39,6 | ESP | SRC | FGD |
| | | | | (SC) | 510 | 42,2 | | | |
| M. Gambini 2011 | Arrastre | Salida Filtración | 1 | CP (USC) | 482,1 | 37,30 | | n.d | |
| | Vacío | | n.d | | 465 | 38,22 | | | |
| Mancini et al. 2011 | Arrastre | Salida tren tratamiento | 1 | | n.d | | | n.d | |

Tabla 2-17 Alternativas para el proceso de integración entre un sistema ITM y un sistema de generación de electricidad (cont.)

| Ref. | Integraciones ITM | | | Características del proceso de oxidación | | | | | |
|---|-------------------|-------------------------|--------------------|---|-----------------------|-------------------------------|------------|--------|------------|
| | Fza impulsora | Ubicación | Tipo configuración | Caldera & Ciclo vapor | | | Filtración | De-Nox | De-Sox |
| | | | | Tipo | MW _{ne} | $\eta_{\text{eléctrico}}(\%)$ | | | |
| Quintrell et al. 2011 | Vacío | En la caldera | 5 | n.d | n.d | 35 | | n.d | |
| Carbo et al. 2009 | Arrastre | Salida Filtración | 2 | LFC | 50 MW _{th} | n.d | ESP | - | En caldera |
| Pfaff et al. 2009; Engels et al. 2010 | Arrastre | Salida Filtración | 1 | CP | 1210 MW _{th} | 41,2 | FM | - | FGD |
| Haslbeck 2008 | Vacío | Salida tren tratamiento | 4 | CP (SC) | 550 | 29,3 | FM | - | FGD |
| Nötges et al. 2007 | Arrastre | Salida Filtración | 1 | | n.d | | Hot filter | n.d | n.d |
| Fiaschi et al. 2005 | Arrastre | En la caldera | 2 | | n.d | | | n.d | |
| (Christie et al. 2007) | Vacío | Salida caldera | 4 | CP | 250 | n.d | | n.d | |
| Ref. | Integraciones ITM | | | Características del proceso de gasificación | | | | | |
| | Fza impulsora | Ubicación | Tipo configuración | Caldera & Ciclo vapor | | | Filtración | De-Nox | De-Sox |
| | | | | Tipo | MW _{ne} | $\eta_{\text{eléctrico}}(\%)$ | | | |
| Chiesa et al. 2013; Tonziello et al. 2011; Epri 2010; Carolan et al. 2001 | Vacío | En la caldera | 5 | Gasificador | 394 297 | 48,74 37,12 | - | Nox | Sox |
| Gambini et al. 2012 | Arrastre | Salida caldera | 1 | IGCC | 297 | 37,09 | | n.d | |

Atendiendo a la información obtenida de las referencias consultadas, la mayoría de las integraciones se puede resumir en el siguiente esquema (Figura 2-21).

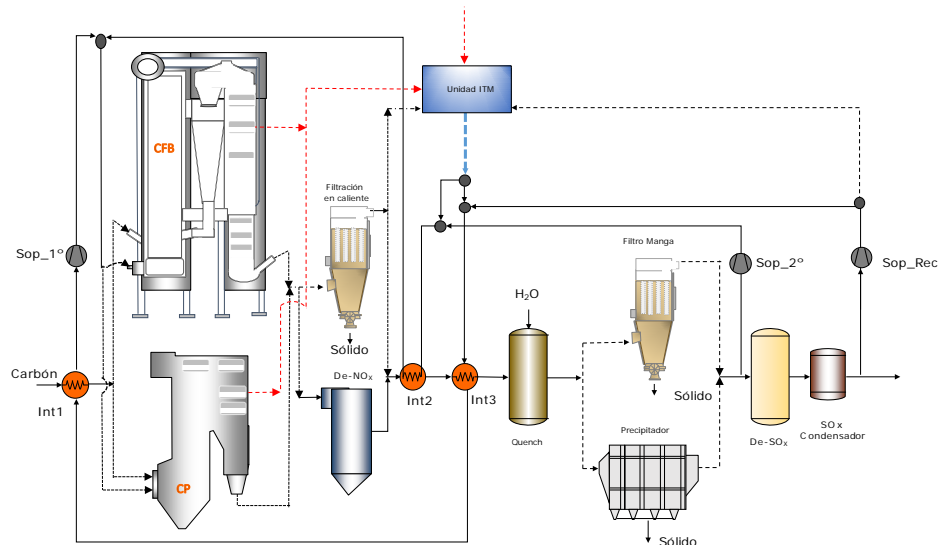


Figura 2-21: Esquema de las alternativas de integración del proceso ITM en un proceso de generación eléctrica en modo oxidación

2.3.3 Estado actual de la tecnología ITM

Una vez analizado los parámetros de mayor influencia sobre el proceso de integración entre un proceso de oxidación y un sistema ITM, a continuación, se procede a describir las principales investigaciones y proyectos desarrollados hasta la fecha. Es importante mencionar que, hoy en día, con el estado actual de la técnica, no existe ningún módulo desarrollado capaz de conseguir el caudal de oxígeno que satisfaga las exigencias de la demanda requerida por los procesos de generación eléctrica.

Air Products-Ceramatec

Air Products y Ceramatec en colaboración con el departamento de energía

de los Estados Unidos (DOE) ha desarrollado un módulo ITM a pequeña escala (0,5 t de O_2 al día) cuya implantación a escala industrial podría reducir un 35 % los costes de capital y un 60 % el consumo de energía por kg de O_2 producido respecto a los sistemas criogénicos convencionales [Médecine et al. 2011; P. A. Armstrong et al. 2005]. En la Figura 2-22, se muestra el montaje de 80 placas planas cuadradas de unos 10 centímetros de lado que se corresponde con un módulo capaz de producir 0,5 t O_2 /día. En la Figura 2-23, se muestra un detalle del funcionamiento del módulo.

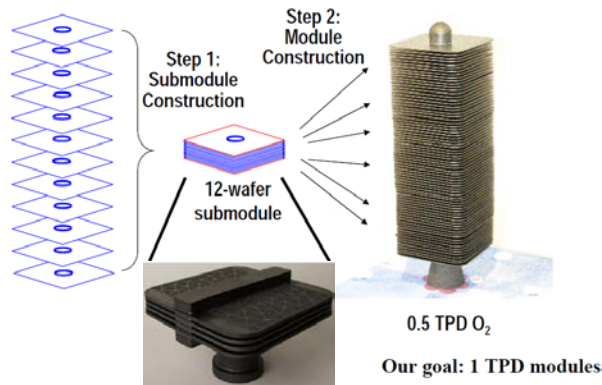


Figura 2-22: Módulo de placas planas desarrollado por Air Products and Ceramtec [Hunt 2015; Médecine et al. 2011; P. Armstrong 2002]

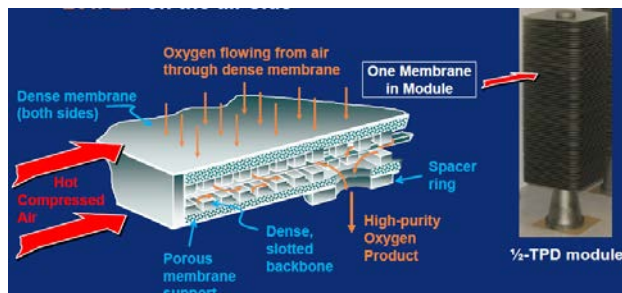


Figura 2-23: Funcionamiento del módulo OTM desarrollado por Air Products and Ceramtec [V. Stein et al. 2009]

Con la intención de dar un salto de escala, Air Products propone un diseño (Figura 2-24) que consiste en una carcasa metálica que permite alojar módulos de placas con una capacidad de 1 t O₂/día, llegando a construir un módulo piloto para 6 módulos de placas [P. A. Armstrong *et al.* 2005; V. Stein *et al.* 2009; Vente van *et al.* 2006].

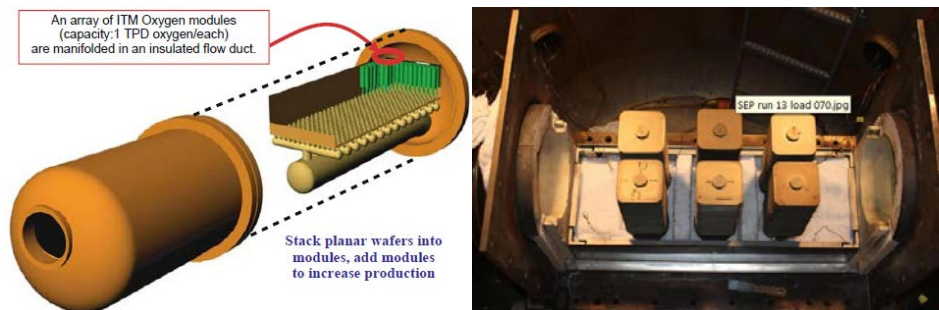


Figura 2-24: Diseño propuesto por Air Products para una capacidad de 1 t O₂/día (Izquierda) [Bose, 2009] y módulo ITM constituido por 6 bloques de placas planas fabricado por Air Products (Deracha) [V. Stein *et al.* 2009]

Durante el 2013, Air Products se encontraba en fase de diseño, construcción y operación de una instalación cerámica para satisfacer una producción inferior a 800 TPD [Repasky, 2011; Bose, 2009; Stein, 2009]. Según sus previsiones, para el 2020 se espera desarrollar sistemas ITM capaces de separar 1.000 TPD (Figura 2-25).

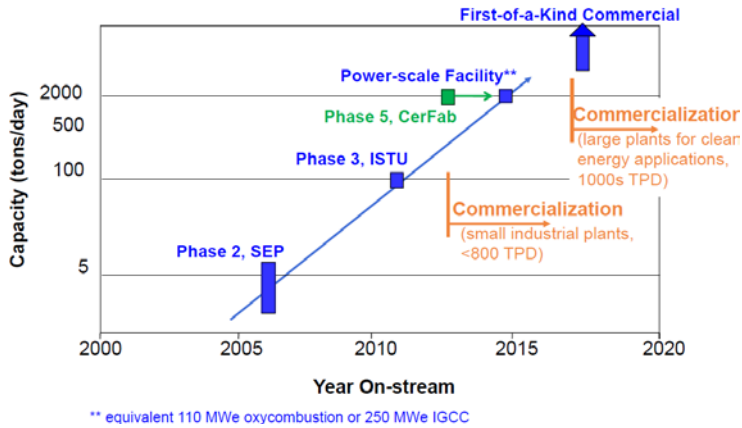


Figura 2–25 Pronóstico de la empresa Air Products para el 2020 [(Repasky et al. 2009; V. Stein et al. 2009)]

Oxycoal-AC

La universidad de Aachen, bajo el patrocinio de la empresa Oxycoal-AC, ha estudiado, a escala de laboratorio, el empleo de una perovskita tipo BSCF dentro de una carcasa tubular. Como puede verse en la Figura 2-26, el módulo fabricado consiste en un tubo de membrana conectado a dos tubos de acero de cromo-níquel (Din 1.4841) con diámetros exterior e interior de 10 mm y 8 mm, respectivamente. En el montaje, la unión de la membrana tubular con estos dos tubos se ha sellado a 1.000°C con anillas de oro. Por su interior, circulará el gas de barrido seleccionado; en este caso, He. El aire circula en contracorriente con el flujo de permeado por el interior de un segundo tubo de acero de 18 mm de diámetro interno que sirve de tubo soporte envolviendo a la membrana (lado carcasa).

La membrana tubular de tipo perovskita BSCF fue proporcionada por Hermsdorfer Institut fur Technische Keramik (HITK, Alemania) con un diámetro de 15 mm, una longitud de 100 mm y un espesor de 1 mm.

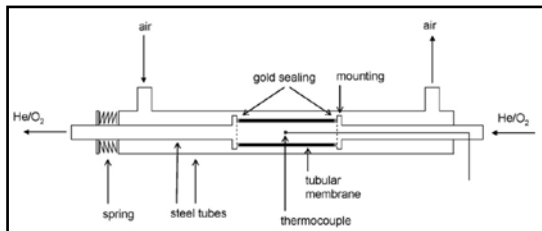


Figura 2-26 Representación del módulo tubular fabricado para el estudio realizado por la universidad de Aachen [Engels et al. 2010]

Tras el estudio de laboratorio, se realizaron una serie de simulaciones con el módulo tubular representado en la Figura 2-27. El área específica de membrana requerida para obtener un flujo de oxígeno de $0,021 \text{ mol}_{\text{STP}}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ fue de $0,34 \text{ m}^2/\text{kW}_{\text{th}}$ [Engels et al. 2010].

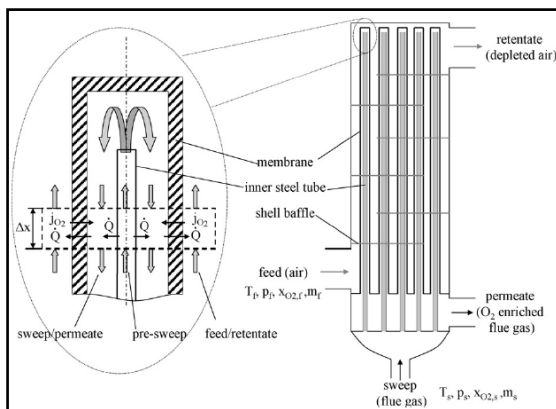


Figura 2-27 Esquema del módulo tubular objeto de simulación Módulo ITM constituido por 6 bloques de placas planas fabricado por Air Products [Engels et al. 2010]

En la Figura 2-28, se muestra el diseño propuesto por OXYCOAL-AC para la fabricación de un módulo con capacidad para producir 2,4 t O₂/d y que se basa en los estudios antes mencionados.

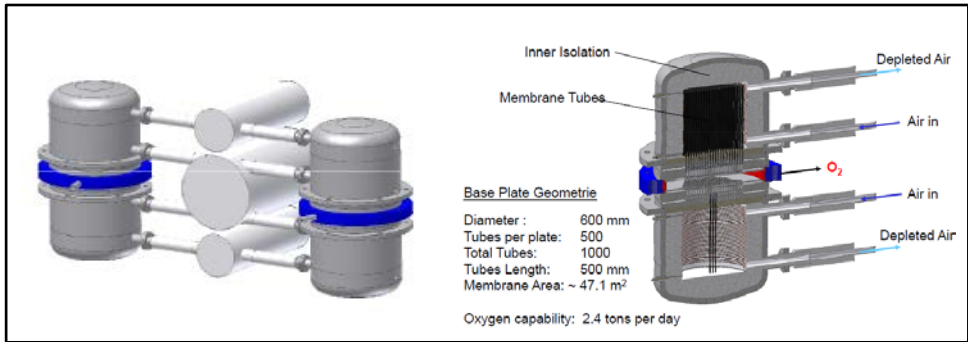


Figura 2–28 Esquema de un módulo tubular mostrado por OXYCOAL-AC [Franz Beggel et al. 2009]

Praxair

También Praxair ha estudiado una geometría tubular similar a la propuesta por OXYCOAL-AC mediante la fabricación de un módulo de 6 Nm³ O₂/h de capacidad. En las conclusiones del estudio, se destaca la simplicidad de fabricación, sellado, y distribución de flujo, que se presenta como una ventaja respecto de otras soluciones de mayor relación superficie/volumen como la propuesta por Air Products [Vente van et al. 2006].

Escuelas de Ingeniería Química de Tianjin, Shandong y Londres

En [Tan, 2010] se describe un estudio a escala de laboratorio en el que se seleccionó un tipo de perovskita (LSCF) para proceder a la construcción del módulo OTM constituido por fibras de membrana del material citado dispuestas en paralelo y empaquetadas con acero inoxidable (Figura 2-29 a, b y c y Figura 2-30). Se utilizó un sellado de silicona para el empaquetado de 7 fibras juntas.

Se observó la buena estabilidad de este tipo de perovskita (LSCF) y se consiguió un flujo de oxígeno de 1,4t/día con un grado de pureza del 99,8%. Como inconveniente se destaca como la posibilidad de ruptura de las fibras si la membrana excede de 1070 °C. Se han hecho experimentos hasta un máximo 1167 horas de funcionamiento.

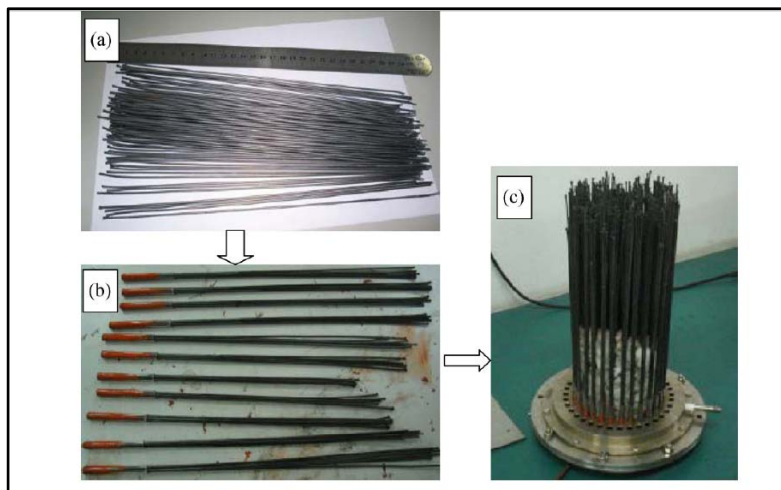


Figura 2–29 (a) Membranas de fibra hueca; (b) Empaquetado de membranas de fibra hueca; y (c) disposición de las fibras conformando el módulo [Tan et al. 2008]

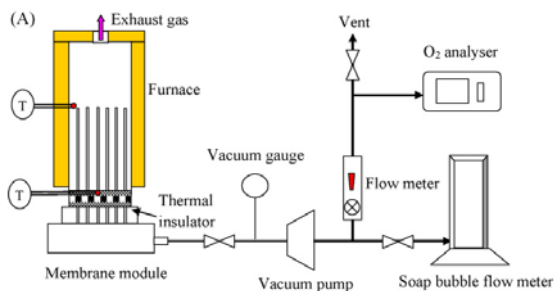


Figura 2–30 Esquema del módulo de fibra hueca con la instrumentación utilizada en la prueba de laboratorio [Tan et al. 2008]

Linde/BOC

El proceso de recuperación auto-térmica de cerámica (CAR) utiliza material de pellets de perovskita de óxido mixto como un adsorbente de O_2 en una operación de ciclo de doble lecho. El O_2 de la alimentación se ioniza y se adsorbe mientras los iones metálicos se elevan a un estado de mayor valencia proporcionando electrones.

Jaap F. Vente.

Vente (2006) llevó a cabo un estudio teórico en el que comparó los diferentes diseños de módulos OTM, cuyos resultados se pueden ver en la Tabla 2-15. En dicho estudio se incluyen los diseños presentados hasta ahora (placas planas, tubular y fibras huecas) más el módulo monolítico multicanal.

El módulo monolítico multicanal (Figura 2-31) posee una serie de multicanales con sección cuadrada en su interior por donde circula el aire de alimentación, mientras que el oxígeno circula por dentro de la membrana en contracorriente. Su relación área de interfase/volumen es de $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ y tiene buenas propiedades mecánicas. Se considera un diseño muy compacto y con facilidad para la fabricación. Sin embargo, la gran desventaja de este tipo de estructura es la dificultad de distribuir adecuadamente los gases en su interior [Mancini 2011].

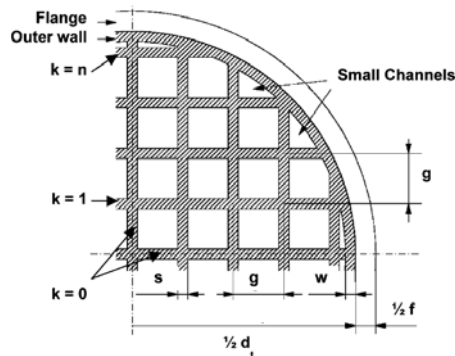


Figura 2-31 Sección de un módulo monolítico multicanal [Vente van et al. 2006]

El estudio concluye que los sistemas tubulares son el diseño óptimo para todas las condiciones investigadas [Vente van et al. 2006].

Proyecto AZEP (Proyecto avanzado de planta de emisiones cero)

El concepto AZEP propone una opción más rentable y, por lo tanto, más eficiente en una planta avanzada de cero emisiones. El punto de investigación se encuentra en integrar un reactor MCM a una turbina de gas convencional [Hashim et al. 2011; Colombo et al 2009; Sundkvist et al. 2001]. Esencialmente, el reactor MCM combina los procesos de separación de oxígeno, combustión y transferencia de calor, reemplazando al quemador convencional en una planta estándar de turbina de gas (Figura 2-32). El diseño del reactor de membrana es una combinación de intercambiador de calor monolítico multicanal de sección cuadrada y una membrana cerámica de transporte de iones (ITM).

La viabilidad de este concepto fue llevada a cabo por ALSTOM Power y Norsk Hydro, quienes acordaron las características de rendimiento estimado. Seguidamente, se incorporaron otros socios con competencias complementarias, llegando a un consorcio compuesto por ALSTOM, Norsk Hydro, Borsig, FCT, EniTecnologie, Paul Scherrer Institut, Univ. De Ulster, KTH, LTH.

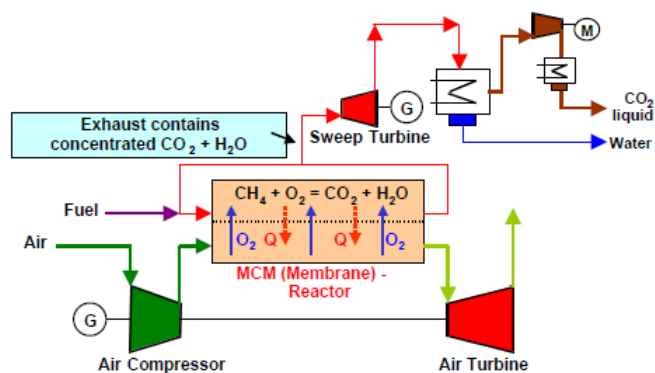


Figura 2-32: Esquema del concepto AZEP [Sundkvist et al. 2001]

Unas de las principales ventajas de esta tecnología es que puede utilizarse tanto para ciclos de emisiones cero (AZEP100 o AZEP con captura 100% de CO₂) como para ciclos de emisiones parciales. En este sentido, las últimas investigaciones [Gunasekaran *et al.* 2014; Colombo *et al.* 2009] han propuesto variaciones de ciclos con diferentes emisiones de CO₂ para aumentar la eficiencia del proceso (AZEP XX con captura XX % de CO₂). Nótese que el proceso deja de ser útil, en el momento de que la % porcentaje de CO₂ no capturado sea tan elevada que resulte difícil de juzgar su viabilidad. En este sentido, Mancini y Mitsos propusieron una nueva unidad métrica (Figura 2-33) para múltiples objetivos con vista a juzgar su viabilidad de los ciclos de emisiones parciales [Gunasekaran *et al.* 2014].

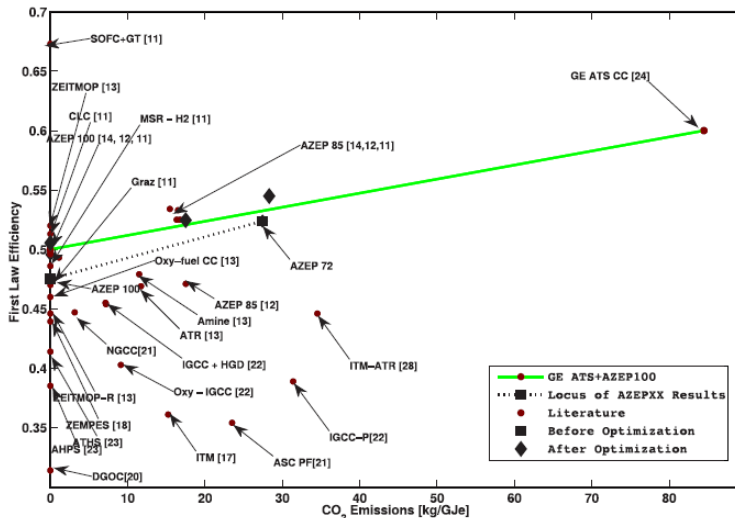


Figura 2-33 Evaluación de ciclo de emisiones parciales para los procesos de generación eléctrica híbrida (AZEPXX, ZEITMOP, AHPS), DGOC (oxicombustión de gasificación en seco), ATHS, ITM-ATR, oxicombustión con ciclo combinado (Oxi-CC), Gasificación integrada a ciclo combinado (Oxi-IGCC), oxígeno-NGCC ciclo combinado de gas natural (oxy-NGCC) [Gunasekaran *et al.* 2014]

Ciclo ZEITMOP (combinación proceso de separación de aire y combustión en ciclos de cero emisiones)

El ciclo ZEITMOP, propuesto por primera vez por Yantovski, es un proceso que incluye una unidad de membrana ITM para la separación de aire capaz de producir una mezcla de CO_2 y O_2 , y una cámara de combustión, en la que se quema CH_4 con esta mezcla [Gunasekaran et al. 2014; Hashim et al. 2011; Foy 2007]. Uno de los principales inconvenientes de esta tecnología es la temperatura que se alcanza durante el proceso de combustión, pudiendo llegar hasta los $1400\text{ }^\circ\text{C}$, ya que dañaría el material de la mayoría de las membranas ITM (Figura 2-34). En este sentido se están desarrollando nuevos materiales para que, a medio plazo, se consiga una cámara de combustión más separación de oxígeno al mismo tiempo. Sin embargo, dado el estado actual se hace necesario el enfriamiento de la cámara de combustión a una temperatura que se ajuste a las condiciones de operación apta para el sistema ITM. Dicho enfriamiento tiene un efecto sobre el trabajo y el ciclo del proceso y existen investigadores donde se han realizado estudios donde se comparan procesos a diversas temperaturas de operación en la cámara [Hashim et al. 2011; Foy et al. 2007] y, aunque sus resultados auguran que el ciclo ZEITMOP no parece tener un efecto importante en la eficiencia termodinámica del ciclo, concluyen que requieren un estudio mucho más completo para estudiar el efecto combinar sistema ITM y combustor.

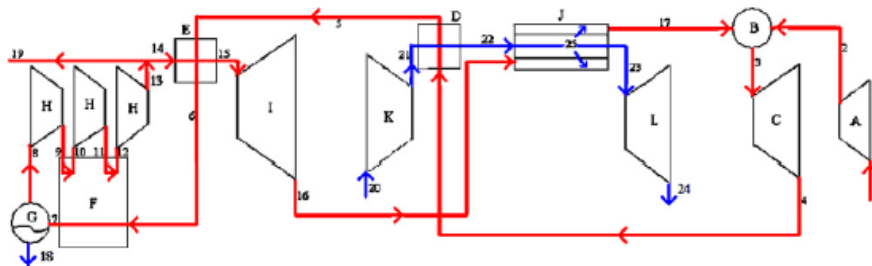


Figura 2-34: Ciclo ZEITMOP original y posibles modificaciones [(Foy and McGovern 2007)]

CAPÍTULO 3
MATERIAL Y MÉTODOS

3 MATERIAL Y MÉTODOS

En este capítulo se presenta la metodología de investigación llevada a cabo durante la ejecución de esta tesis doctoral. Concretamente, en la sección 3.1 se describe la metodología desarrollada durante la evaluación técnico-económica con vista a determinar cuál es el proceso de integración “sistema Oxidación-ITM” resulta más ventajoso de los identificados en el estado del arte (capítulo 2). Seguidamente, en la sección 3.2 se aborda la metodología adoptada en la fase experimental, incluyendo criterio de selección de materiales, descripción detallada de las instalaciones utilizadas durante la experimentación, relación de ensayos y técnicas de caracterización empleadas para la evaluación de los resultados experimentales.

3.1 Metodología de la estimación técnico-económica

Para llevar a cabo el estudio técnico-económico se ha desarrollado la metodología resumida en la Figura 3-1. Cada una de las etapas e hipótesis utilizadas para realizar este estudio quedan descritas en los sucesivos apartados.

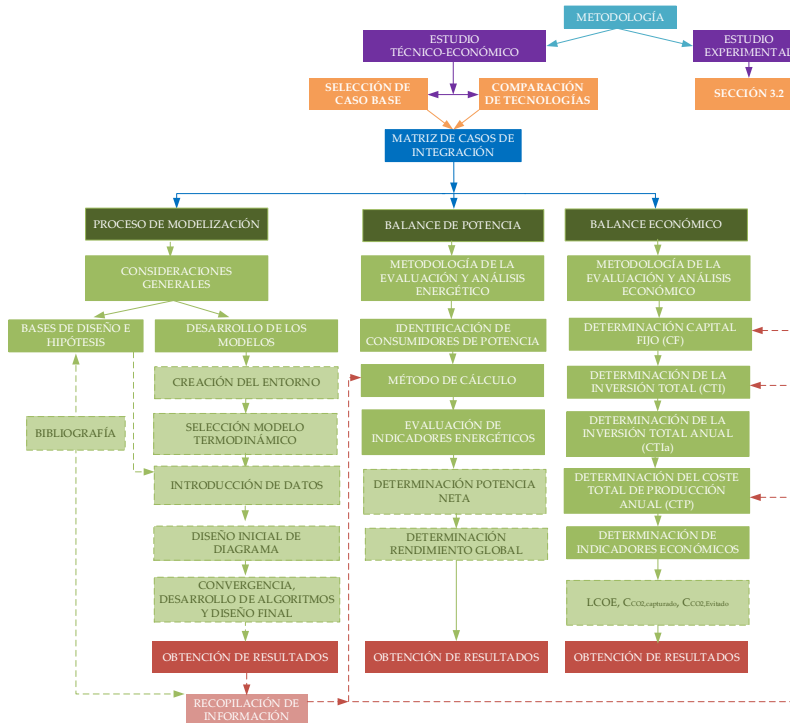


Figura 3–1: Metodología desarrollada durante el estudio técnico-económico

Analizando la Figura 3–1 y, tras la selección del Caso Base y los casos de estudio (secciones 3.1.1 y 3.1.2), la metodología desarrollada durante la estimación técnico-económica se divide en 3 importantes bloques:

- Proceso de Modelización: primera fase del estudio que, por medio de simulaciones por ordenador de los casos preseleccionado, se obtiene información requerida para el estudio técnico-económico. Dentro de cada modelización se han incluido las partes más importantes de un proceso de generación eléctrica (Combustión, sistema de abatimiento de contaminantes y sistema de obtención de oxígeno).

- Balance de potencia: el propósito de esta fase es evaluar y comparar las distintas alternativas planteadas en el estudio desde un punto de vista energético. En este sentido, se ha desarrollado una metodología que permite calcular los requerimientos energéticos de las principales unidades del proceso, el rendimiento global del proceso y los kgCO_2 eliminado/ kWh_{neto} .
- Balance económico: Paralelamente al balance de potencia, se ha desarrollado una metodología para estimar la inversión requerida y los costes anuales de operación. Así mismo, se han definido una serie de parámetros económicos para evaluar y determinar qué configuración resulta más ventajosa desde un punto de vista económico. Como se explica en la sección 3.1.4, algunos de los equipos contemplados durante la estimación económica se no encuentran en fase de comercialización, por lo que el procedimiento de cálculo para su estimación económica se ha basado en correlaciones o métodos de escalado a partir de investigaciones análogas a este trabajo [Cai *et al.* 2016; Oettinger 2015; Kotowicz *et al.* 2014; Chiesa *et al.* 2013; Kakaras *et al.* 2007; Koornneef *et al.* 2007; Z. Fan *et al.* 2006; Liljedahl *et al.* 2004].

3.1.1 Selección y descripción de Caso Base

Teniendo en cuenta que el objetivo general de este trabajo es la evaluación de membranas ITM como alternativas al sistema criogénico, el caso base seleccionado es un proceso de generación eléctrica en modo oxidación en el que el oxígeno suministrado a la caldera procede de una planta ASU basada en la separación criogénica del aire. Cabe decir que el desarrollo técnico-económico del Caso Base sólo es considerado desde un punto de vista teórico por medio de información bibliográfica, quedando, por tanto, su diseño y modelización fuera del alcance de este trabajo de investigación. En este contexto, la Figura 3-2 muestra el esquema simplificado del Caso Base, donde pueden distinguirse tres grandes áreas: (1) Caldera y ciclo agua-vapor; (2) sistema de depuración de gases de combustión y (3) sistema de generación de comburente vía ASU.

Wheeler [Z. Fan *et al.* 2006]. Según recientes investigaciones, las calderas LFC se han convertido en una tecnología atractiva para la generación de energía a gran escala por presentar importantes ventajas frente a las calderas de CP [Arjunwadkar, Basu, and Acharya 2016; Singh and Kumar 2016; Arias 2016; Oettinger 2015; Kotowicz and Balicki 2014; Nuortimo 2015].

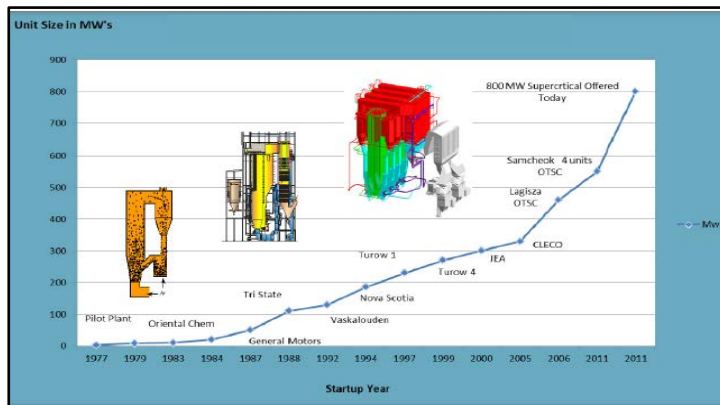


Figura 3–3 Evolución de calderas LFC de Foster Wheeler [Utt *et al.* 2012]

En cuanto al diseño, la Figura 3-4 muestra el esquema básico de ambas calderas para un diseño supercrítico. Aunque las áreas de recuperación de calor son similares, se aprecian importantes diferencias en cuanto a las características inherentes de la caldera, condiciones de combustión, temperatura y aparición de problemas como ensuciamiento, tal como se detallan en las Tablas 3–1 y 3–2.

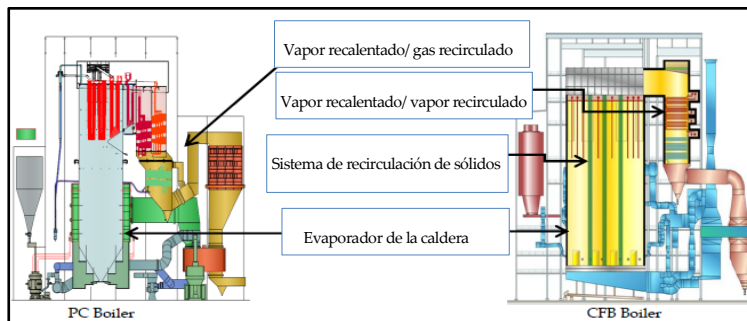


Figura 3-4 Comparación de calderas supercríticas CP & LFC [Utt et al. 2012]

Tabla 3-1 Características principales de las calderas CP & LFC [Utt et al. 2012; Kindelán et al. 2008]

| Item | CP | LFC |
|--|---|--|
| Características | Estructuralmente, se divide en dos secciones: El hogar donde hay dispuesto una serie de tubos de gran longitud con agua líquida que, durante la combustión del carbón, cambia de fase al absorber el calor por radiación; en el segundo cuerpo, los gases de combustión se enfrían por medio de transmisión de calor por convección, a medida que se consigue vapor sobrecalentado y recalentado (partes esenciales del ciclo agua-vapor) | Tecnología basada en la fluidización del carbón dentro de un lecho de material inerte (arena) en el interior de la caldera. La velocidad de fluidificación es próxima a los 7 m/s, lo que da lugar a un arrastre de sólidos, los cuales regresan nuevamente al lecho a través de un sistema ciclónico colocado a la salida de gases de la caldera. Esta recirculación aumenta el tiempo de retención de sólidos, favoreciendo un buen agotamiento de carbono y una homogeneización de la temperatura |
| Combustible (Figura 3-4) | Comúnmente se diseñan para cualquier tipo carbón, combustibles alternativos o residuales. Sin embargo, una vez que la caldera ha sido diseñada, su capacidad para maniobrar con otro combustible es escasa El carbón debe estar previamente molido, pulverizado (70% del material con un tamaño inferior a 75 micras) y arrastrado por la corriente del comburente | El retorno de sólidos a la caldera le da flexibilidad en cuanto a capacidad para quemar una amplia gama de combustibles y tolerar variaciones en la calidad del combustible. El tamaño del carbón es inferior a 2 milímetros, ya que se basan en la fluidización del carbón dentro de un lecho de material inerte (arena) en el interior de la caldera |
| Combustión | Rápida combustión con una llama abierta y sensible ante cambio repentinos de la calidad del combustible | Buena combustión con tiempos de residencia elevados |
| $T_{\text{combustión}} (^{\circ}\text{C})$ | 1.300-1.800 (dependiendo de la naturaleza del carbón) | 850-925 |

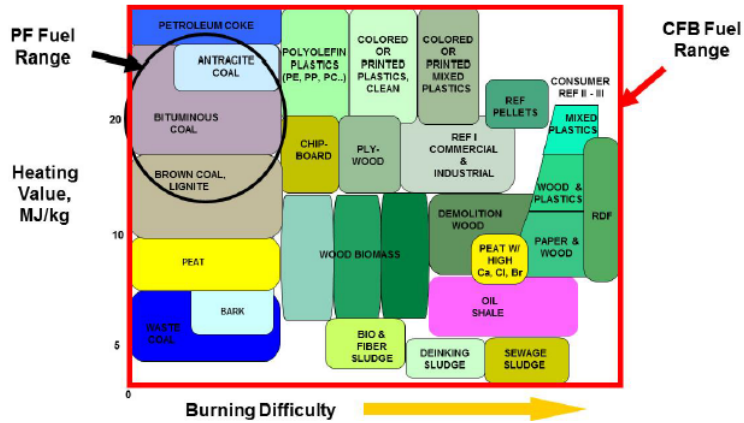


Figura 3-5 Campo de aplicación de las calderas PC & LFC indicando los MJ/kg de combustible y la dificultad de combustión [Utt et al. 2012]

Tabla 3-2 Características principales de las calderas CP & LFC (cont.) [Utt et al. 2012; Kindelán et al. 2008]

| Item | CP | LFC |
|-------------------------------|--|--|
| Limpieza de hollín | Requieren sopladores de vapor para limpieza de hollín o escoria | No necesario porque el grado de ensuciamiento es notablemente inferior |
| Fusión de cenizas | Aparición de escorias en el horno (Slagging) | No aparece cuando se opera por debajo de la temperaturas de fusión de cenizas (T> 925°C) |
| Niveles NOx | Requiere un sistema de control estricto de NO _x a la salida | Formación de NO _x reducida debido a las condiciones de combustión |
| Niveles SOx | No existe retención de SO ₂ en zona de caldera | Captura de SO _x en caldera simple con la adición de caliza |
| Daño por calentamiento | Mayor posibilidad de daños en los tubos como consecuencia de la gran diferencia de temperaturas entre el agua y la llama y el elevado flujo de calor en la zona del quemador | Perfil de temperatura uniforme y moderados, disminuyendo el estrés ocasionado por la diferencia de temperatura entre el gas y agua |

En relación al circuito agua-vapor, las calderas se clasifican en función de las condiciones de presión y temperatura del vapor producido, previo a la expansión en las turbinas del ciclo termodinámico (Tabla 3–3). A nivel mundial, más del 80 % de las plantas existentes de producción de energía eléctrica son subcríticas con un rendimiento promedio de generación próximo al 43 % [Christie *et al.* 2007; Carolan *et al.* 2001; Rubin *et al.* 2007]. El estado del arte actual de estos sistemas permite la instalación de sistemas supercríticos a escala industrial, ofreciendo mayores rendimientos y menores emisiones de CO₂. De hecho, las últimas plantas de lecho fluido circulante han conseguido doblar su tamaño gracias a la incorporación de la tecnología supercrítica en caldera [Espatolero 2011]. Por tanto, la caldera seleccionada para este trabajo es de tipo supercrítica.

Tabla 3–3 Clasificación de las calderas en relación al ciclo agua-vapor [Cortés-Galeano 2013]

| Parámetros | Tipo de Calderas | | | |
|-------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| | Subcrítica (SubC) | Supercríticas (SC) | Ultrasupercrítica (USC) | Ultrasupercrítica Avanzada (A_USC) |
| P (Kg/cm ²) | 170 | 240-250 | 290 | 300-350 |
| T (°C) | 540-570 | 590 | 620 | 700-760 |
| η (%PCI) | 38 | 43 | 45 | >50 |
| Carbón (g/kWh) | ≥380 | 340-380 | 320-340 | 290-320 |
| CO ₂ (g/kWh) | 900 | 800 | 700 | 650 |

En resumen, los continuos avances en la tecnología, la versatilidad en lo relativo a los combustibles, los buenos resultados de emisiones y los aspectos económicos [Utt *et al.* 2012], hacen que la caldera de lecho fluido circulante supercrítica sea la ideal candidata para futuras centrales térmicas. Por tanto, es la caldera seleccionada para el Caso Base, así como para los casos estudiados

en este trabajo de investigación, capaz de proporcionar una potencia bruta de 863 MW_{b,e} con un rendimiento del 38,4 % (valores dentro de los datos referenciados). Como se observa en la Figura 3-6, su diseño se ha realizado de modo que el balance de los distintos flujos de vapor generado en la caldera (y sus propiedades) coincidan exactamente con el balance de las alimentaciones de vapor a turbinas, y sus correspondientes extracciones de vapor [Cai *et al.* 2016; Balicki *et al.* 2014; Kotowicz *et al.* 2014; Dong *et al.* 2010; Martin 2011].

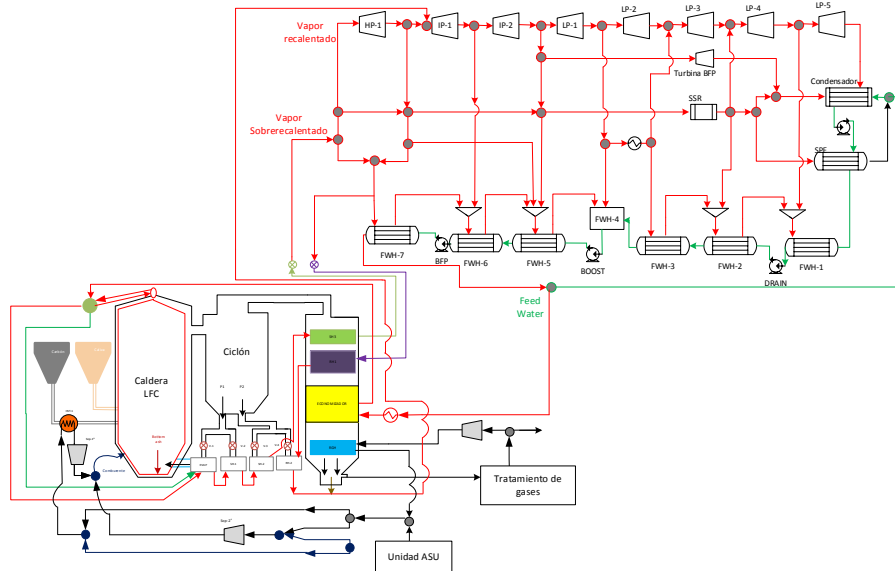


Figura 3-6 Esquema de caldera de lecho fluido circulante más ciclo agua-vapor impuestos para este trabajo [Adaptado de Cai *et al.* 2016; Balicki *et al.* 2014; Kotowicz *et al.* 2014; Dong *et al.* 2010; Martin 2011]

Sistema de generación de comburente vía ASU

Todo proceso de oxidación requiere de un sistema de generación de oxígeno de elevada pureza. Dentro de las posibles alternativas, la destilación criogénica (ASU) es considerada como una tecnología madura para la producción de oxígeno comercial [Hashim *et al.* 2011; Häring 2008; Smith *et al.* 2001], por tanto, se ha decidido fijar esta tecnología como sistema de

generación de comburente para el Caso Base.

En la Figura 3-7 se muestra el esquema simplificado de la unidad de destilación criogénica. Para casos de procesos de oxidación, la ASU se caracteriza por su gran capacidad (del orden de 8.000 t O₂/día), por operar con intervalo de presiones de entre 1,3 y 1,7 bares absolutos y por alcanzar una pureza de oxígeno del 85-98% sin coproducción de N₂ [Tranier et al. 2011].

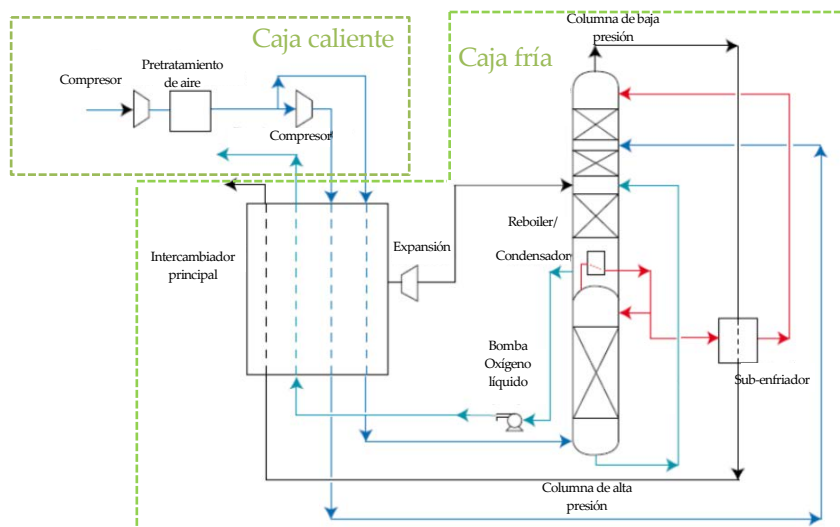


Figura 3-7 Esquema simplificado de la unidad ASU de caldera de lecho fluido circulante más ciclo agua-vapor impuestos para este trabajo [Haslbeck 2008]

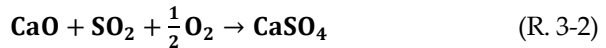
Sistema de abatimiento de contaminantes

Según el Real Decreto 430/2004, con última modificación en octubre de 2013, las grandes instalaciones de combustión requieren de un sistema de control de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes (SO₂, NO_x y partículas) [Ley et al. 2013]. En consecuencia, la unidad de abatimiento de gases de combustión seleccionada para el caso Base contempla los siguientes sistemas de control de emisiones:

a) Control de emisiones de SO_x

En cuanto a la eliminación de SO_x generado en calderas convencionales, existen diferentes alternativas. En el ámbito industrial, el proceso más extendido es el lavado húmedo con caliza (FGD), constituyendo actualmente la Mejor Técnica Disponible [IPPC 2006]. Sin embargo, dado que la caldera seleccionada para este trabajo es de tipo LFC y, en base a la bibliografía consultada más reciente [Arias 2016; Arjunwadkar et al. 2016; Singh et al. 2016; Alonso 2015; Z. Fan et al. 2006; Kotowicz et al. 2014], es posible realizar una desulfuración durante la combustión mediante la inyección de caliza en la propia caldera, sin necesidad de un tratamiento posterior.

Este sistema de control de emisiones de SO₂ se conoce como “desulfuración in-situ” capaz de alcanzar eficiencias de desulfuración del 90-95 % [Alonso 2015]. Para ello, debe tener lugar las reacciones R. 3-1 (calcínación de la caliza) y R. 3-2 (sulfatación de la cal) para que los compuestos SO_x (en su mayoría SO₂) se combinen con un sorbente (generalmente caliza) en la propia caldera, retirándose del sistema con las cenizas.



Los principales factores responsables de la capacidad de retención y, por tanto, tenidos en cuenta son:

- Relación molar Ca/S: Cuanto mayor sea, mayor es la retención del azufre. Generalmente el ratio estequiométrico en este tipo de calderas es igual a 2.
- Temperatura del lecho: En este sentido, la temperatura óptima es alrededor de los 850 °C.
- Tipo y tamaño de la caliza: La eficacia de retención será mayor cuanto mayor sea la superficie, porosidad y la reactividad del sorbente.
- Tiempo de residencia: cuanto mayor es el efecto del tiempo de residencia de los gases y partículas sólidas, mayor probabilidad de que tenga lugar las reacciones de desulfuración.

b) Control de emisiones de NO_x

Para centrales de combustión de carbón de más de 300 MW_e, la tecnología óptima de reducción de NO_x se compone de un conjunto de medidas primarias en combinación con técnicas de reducción catalítica selectiva (SCR) [BREF, 2006]. Las medidas primarias consisten en:

- Estratificación del comburente, mediante el uso de aire terciario u OFAs (Over-Fired Air).
- Empleo de combustibles con menor composición en nitrógeno.
- Quemadores de bajo NO_x (Low NO_x burners, LNBs).

La estratificación del comburente y el empleo de quemadores de bajo NO_x permiten reducir los niveles de emisión de NO_x en un 25 -35% [IPPC 2006], siendo necesario implantar medidas secundarias como la SCR para el cumplimiento de la legislación vigente (Real Decreto 430/2004, con última modificación en octubre de 2013). Este proceso que, generalmente se implanta a la salida de la caldera a una temperatura próxima a los 400 °C, se basa en la utilización de amoníaco, como agente químico, y un catalizador construido de óxidos metálicos como V₂O₅ o WO₃ sobre TiO₂.

c) Control de emisiones de partículas

Durante el proceso de combustión existe una liberación de cenizas donde: parte de ellas (partículas mayores a 105 micras) queda en el lecho fluidificado, retirándose posteriormente por el sistema de eliminación de material del lecho o por un sistema de purga. El resto de la ceniza, junto con los gases de combustión, sale de la caldera en forma de partículas sólidas en suspensión con un tamaño inferior a 44 micras. En este caso, su separación y posterior recuperación, exige de separadores de alta eficiencia como los contemplados en las Tablas 2-16 y 2-17 (precipitadores electrostáticos (ESP), filtros mangas (FM) y la filtración en caliente (HF)).

Entre las tecnologías del control de partículas, el precipitador

electrostático constituye la Mejor Técnica Disponible para una central convencional [IPPC 2006] y suelen instalarse tras los sistemas de control de emisiones de NO_x y SO_x. En el caso de las calderas de lecho fluidizado, suelen utilizar FM porque son menos sensibles a las propiedades de las cenizas (tamaño, concentración, resistividad, etc) frente a los depuradores electrostáticos convencionales. Concretamente, este sistema se compone de múltiples compartimentos, cada uno de los cuales, tiene varios miles de bolsas de tela (mangas) de pequeño diámetro, apoyadas verticalmente. Los humos pasan a través de las bolsas de material poroso y retienen el 99,9 % de las partículas de los gases de combustión [Fernández 2010]. Así mismo, cuando las partículas quedan retenidas forman una torta de polvo, cuya alcalinidad, consigue retener componentes ácidos de los humos como el SO₂.

En el caso de la tecnología HF, los gases calientes y cargados de partículas fluyen a través de una serie de filtros, depositando las cenizas sobre su superficie exterior. Aunque su diseño guarda ciertas similitudes con los filtros de mangas, este sistema de filtración presenta diferencias en cuanto a: material utilizado en los filtros (candelas de carburo de silicio o material cerámico autoportantes rígidos); condiciones de operación (900 °C y 8MPa) y localización (salida del sistema ciclónico de la caldera). Todo ello conlleva una mejora en la eficiencia termodinámica en el ciclo, al prescindir del enfriamiento de la corriente gaseosa, como ocurre en las anteriores tecnologías. Así mismo, esta tecnología ofrece otras ventajas como: protección de equipos aguas abajo (unidades de catalizador, intercambiadores de calor, turbinas); reducción de condensaciones indeseadas, desublimación; o síntesis de dioxinas [Heidenreich 2013; Heidenreich et al. 2013]. Actualmente, esta tecnología ha sido probada en varias instalaciones [Heidenreich 2013; Heidenreich et al. 2013] y se encuentra en fase de desarrollo debido a las severas limitaciones que aún no han sido resueltas (durabilidad mecánica y resistencia a la corrosión de sus componentes).

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se ha seleccionado una unidad de FM como sistema de limpieza para reducir la concentración de partículas en el Caso Base.

3.1.2 Comparación de tecnologías

Una vez fijado el caso base, donde se ha fijado un proceso de oxidación en una caldera de lecho fluido circulante con un sistema criogénico para la generación de oxígeno más un sistema de control de abatimiento de contaminantes de final de línea, se procede a describir los casos evaluados en la comparativa tecnológica, especificando las bases de diseño e hipótesis empleadas en el simulador para la realización de los balances de potencia y análisis económicos.

3.1.2.1 Selección y descripción de los casos de estudio comparativos

La comparativa tecnológica fijada en este trabajo comparte todos los elementos del caso base salvo la unidad ASU que es sustituida por la unidad ITM. Para ello, se ha recurrido a la información obtenida en la sección 2.3.2, en la que la mayoría de las investigaciones se decantan por las configuraciones 1, 2, 4 y 5 (sección 2.2.3 para una descripción detallada). En cuanto a su localización e integración al proceso de oxidación, cada configuración requiere unas condiciones de operación concretas en cuanto a presión, temperatura y corriente gaseosa libre de partículas cuando entra en contacto con el material ITM. Así pues, en la configuración 1 donde la unidad ITM se coloca entre en el interior de la caldera de LFC, es necesario implementar un sistema de filtración en caliente (HF) en lugar del sistema de filtración fijado en el caso base.

A continuación, se presentan los esquemas simplificados de cada alternativa seleccionada para la comparativa tecnológica de este trabajo.

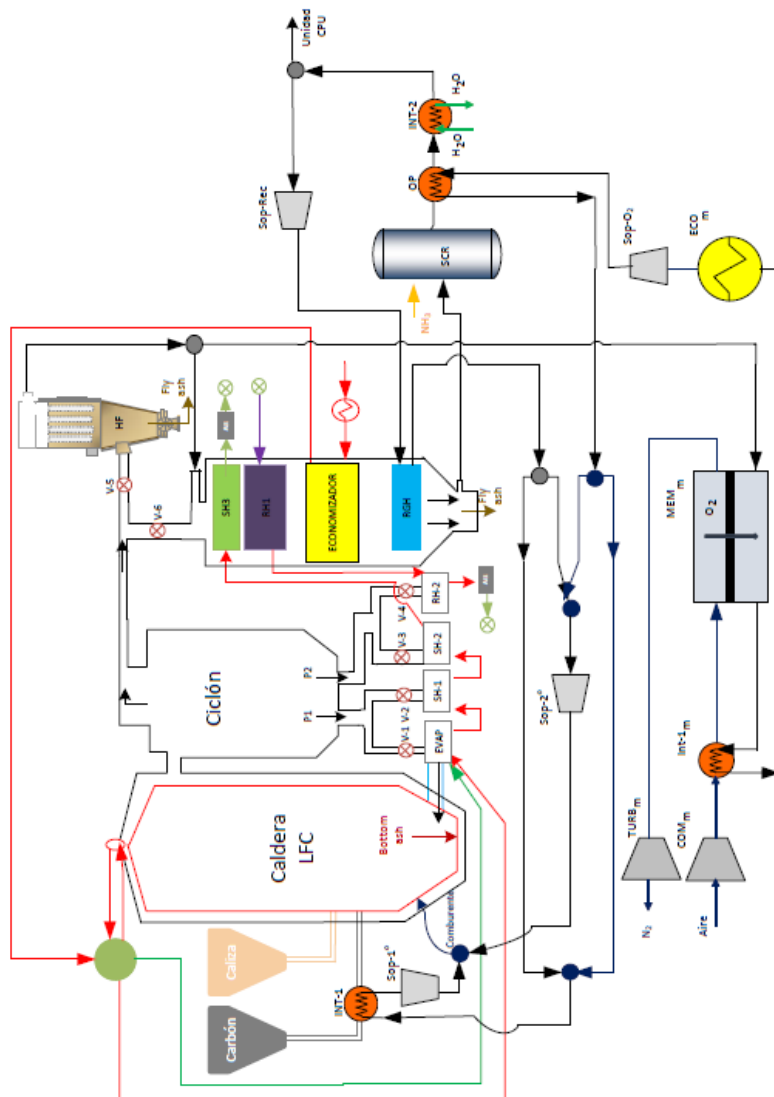


Figura 3-8 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxicomustión dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 1

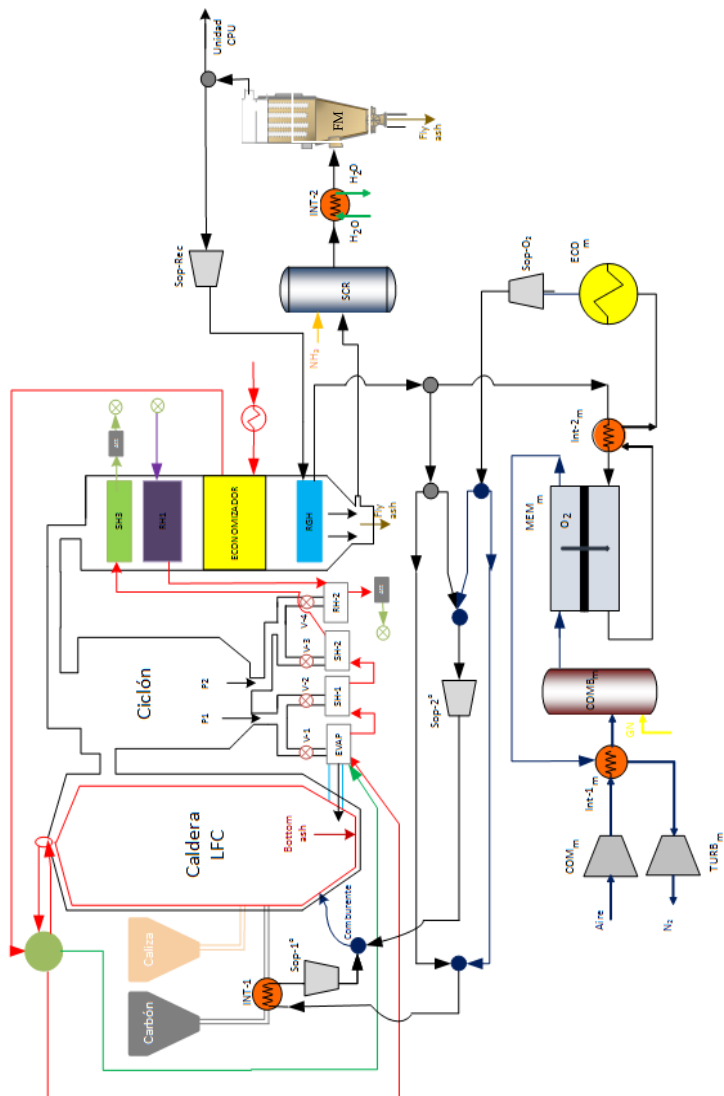


Figura 3–9 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxidación dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 2

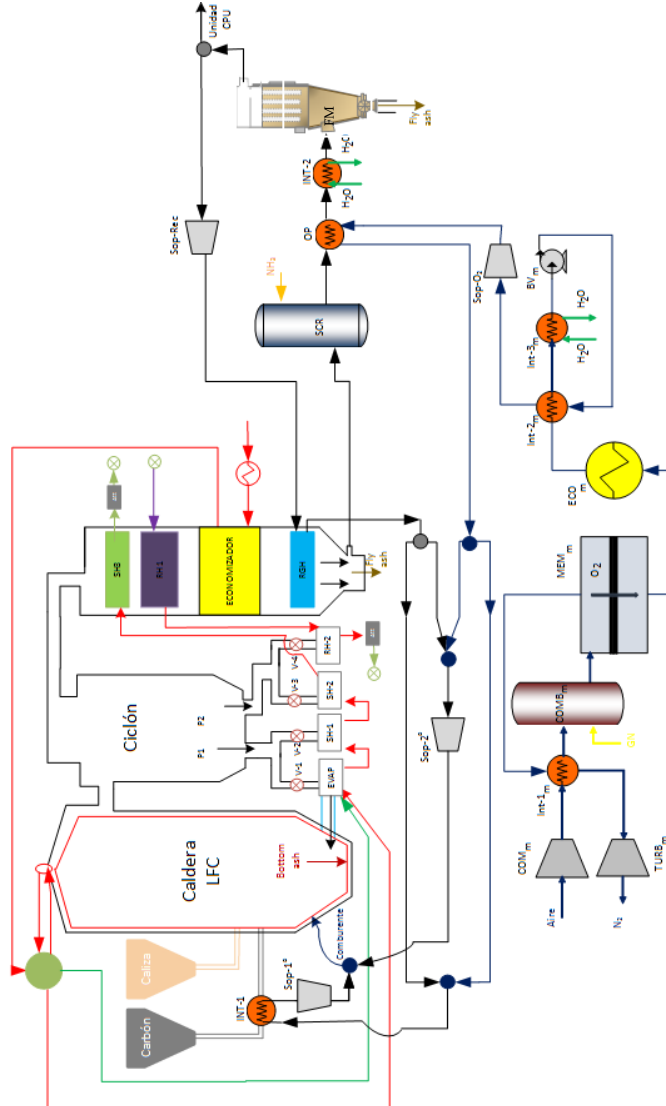


Figura 3–10 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxicomustión dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 4

de tecnologías, es decir, para el análisis de potencia y económico, contempla un total de 6 Casos, tal como se resume en la Tabla 3-4. Concretamente, proceso de oxidación dotado de una unidad ASU (Caso Base) junto con 4 Casos de oxidación en condiciones supercrítica, en el que se contempla la zona de combustión (caldera más ciclo de potencia), unidad de generación de oxígeno vía ITM y sistema de abatimiento de contaminantes. Finalmente, para la evaluación de costes de captura, ha sido necesario definir un caso de referencia sin captura de CO₂ consistente en una central térmica convencional operando de acuerdo a los límites de emisión de contaminantes, según la legislación actualmente vigente (Real Decreto 430/2004, con última modificación en octubre de 2013). El límite de emisiones tanto de SO₂ como de NO_x es de 200 mg/Nm³ medidos al 6% O₂. En el caso de referencia, al igual que en el Caso Base, sólo se ha considerado desde un punto teórico quedando fuera del alcance de esta Tesis y su modelización.

Tabla 3-4 Resumen de los Casos de estudio

| Caso | Caldera | Configuración ITM | Control NO _x | Control SO _x | Control partículas |
|-----------------|---------|-------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|
| Caso Referencia | LFC | Combustión Conv. | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| Caso Base | LFC | ASU | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| 1 | LFC | 1 | LNB/OFA/SCR | En caldera | HF |
| 2 | LFC | 2 | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| 3 | LFC | 4 | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| 4 | LFC | 5 | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |

Leyenda

| | |
|--|---|
| SCR - Reducción selectiva catalítica | LNB - Caldera de bajo NO _x |
| LFC - Caldera de lecho fluido circulante | C. Conv - Combustión convencional con aire |
| OFA- Estratificación de comburente | ASU - Unidad de separación de aire criogénico |
| HF - Filtración caliente | FM - Filtros mangas |

3.1.3 Descripción del proceso de modelización

3.1.3.1 Consideraciones generales

A la hora de realizar la estimación técnico-económica de un proceso industrial, es necesario disponer de suficiente información de todas las partes que lo conforman. En este sentido, existen simuladores por ordenador que complementan la información disponible en fuentes bibliográficas y en investigaciones realizadas en laboratorios o plantas pilotos. A día de hoy, la mayoría de los simuladores se han convertido en una aplicación indispensable para el diseño, evaluación y mejoras energéticas tanto de equipos como de plantas pilotos y/o industriales. Concretamente, estas aplicaciones son poderosas herramientas que ofrecen versatilidad en cuanto a cálculos de equipos (teóricos o reales) y condiciones de operación, permitiendo la manipulación de las muchas variables involucradas en los procesos.

De entre la gran variedad de simuladores, los programas de mayor aplicación industrial centrados en procesos químicos y producción de energía son HYSYS, Aspen Plus, Chemcad y ProModel. De estas alternativas, se ha optado por la modelización con el software Aspen Plus por su baja frecuencia ante problemas de convergencia. Desde un punto de vista estructural, Aspen Plus se compone de una familia de sub-modelos capaces de abarcar problemas muy diversos dentro del campo de la simulación. Sus principales características son:

- Habilidad para desarrollar modelizaciones de procesos a gran escala.
- Habilidad para realizar análisis de sensibilidad en una única modelización que permite estudiar la influencia de parámetros sobre el proceso.
- Contiene una completa biblioteca de equipos y modelos de funcionamiento de unidades de trabajo y equipos de procesamiento para una amplia gama de sólidos, líquidos, gases.
- Permite realizar estimaciones preliminares de costes de los procesos estudiados a través de Aspen Icarus Process Evaluator.

3.1.3.2 Modelo de simulación

A la hora de desarrollar simulaciones utilizando el programa Aspen Plus, se ha seguido una serie de pasos que facilitan la resolución de cálculos y minimizan errores de convergencia durante las modelizaciones [AspenTech 2013; Albitres 2006; Bernards, Matthew; Overney 2004]. Estos pasos se resumen en los siguientes puntos:

- Creación del entorno de simulación: donde se definen las condiciones necesarias para desarrollar el proceso (Sistema de unidades, diagrama de flujo, propiedades y condiciones generales de la simulación).
- Selección del Modelos termodinámicos: La elección del método de cálculo de propiedades es vital para conseguir un correcto funcionamiento, obteniendo resultados más fiables y próximos a la realidad. El programa Aspen Plus dispone de cuatro grupos fundamentales de métodos termodinámicos (EOS o ecuaciones de estado; LACM o modelos de coeficientes de actividad; EOS-LACM o modelos combinados; correlaciones para sistemas específicos). En el caso de esta tesis doctoral, se ha seleccionado el método SRK2 (Soave-Redlich-Kwong) dentro de los sistemas específicos, ya que es válido para las condiciones de presión y temperatura y las especies químicas presentes en las modelizaciones.
- Introducción de datos: etapa en la que se especifica las distintas especies que participan en todo el proceso. Dado que durante la fase del modelado se pretende estudiar el comportamiento de las distintas integraciones ITM-OXY, los componentes pueden cambiar de un caso de estudio a otro.
- Diseño inicial de el diagrama de flujo (Pre-diseño de equipos): Siguiendo los Esquemas simplificados en las Figuras 3-8, 3-9, 3-10 y 3-11 se irán incluyendo los equipos principales de los que consta cada caso estudiado. Para minimizar los problemas de conversión, esta fase se ha sectorizado en 4 unidades básicas: Zona de oxidación (caldera de lecho fluido circulante), ciclo térmico de turbina de vapor, sistema de tratamiento de gases de final de línea y sistema de generación de comburente (unidades ITM más sus auxiliares).

- Convergencia. Métodos, parámetros iniciales y corrientes de corte: Una vez incluido todos los equipos de cada zona por separado, se especifican los datos de partida, hipótesis y limitaciones (sección 3.3.1). En esta fase de modelización, es necesario desarrollar un lenguaje de programación donde, a través de funciones del programa "*Calculator y Design Specification*", se manipulan las variables de diseño y se controlan los requisitos impuestos por los Casos evaluados.

Otro aspecto a tener en cuenta son los muchos lazos de recirculación presentan en estas modelizaciones. Para una fácil convergencia, es frecuente realizar modelos con lazos abiertos y, una vez verificado que los resultados son aceptables, se procede al diseño final.

- Diseño final y desarrollo de algoritmos: etapa de la modelización donde se cierran los lazos de recirculación siguiendo los diagramas representado en Figura 3-8, Figura 3-9, Figura 3-10 y Figura 3-11. Así mismo, se imponen todas las restricciones, propias de cada Caso de estudio, por medio de algoritmos.
- Una vez realizado los pasos anteriormente descritos se obtiene el modelo de cada Caso de estudio, proporcionando la información necesaria para desarrollar tanto el balance de potencia como el económico. En la Figura 3-12, se muestra el modelo de simulación del Caso 3 "*Proceso de captura en oxidación en lecho fluido circulante dotado de un sistema de generación de oxígeno mediante la configuración 4*". La parte correspondiente al ciclo agua-vapor (Figura 3-13), común para todos los casos, se ha desarrollado en otra simulación para facilitar la convergencia de resultados [Alonso, 2014; White, 2011]. En el Anexo I se adjuntan los modelos de simulación del resto de casos de estudio.

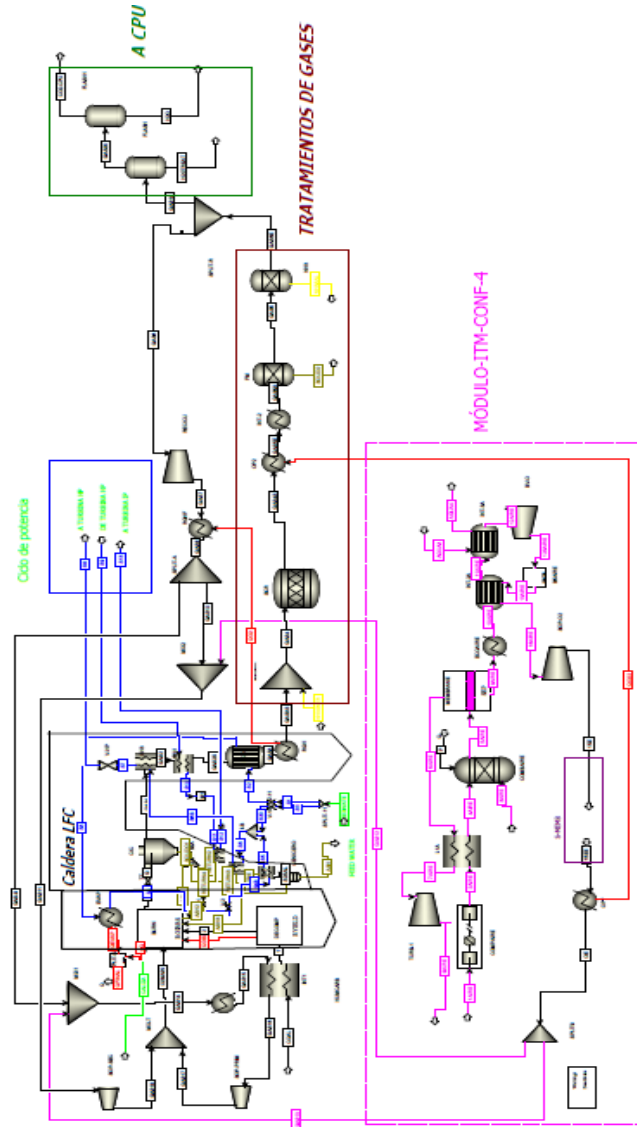


Figura 3–12 Modelo de simulación del **Caso 3 de estudio** “Proceso de generación eléctrica en condiciones de oxcombustión dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 4”

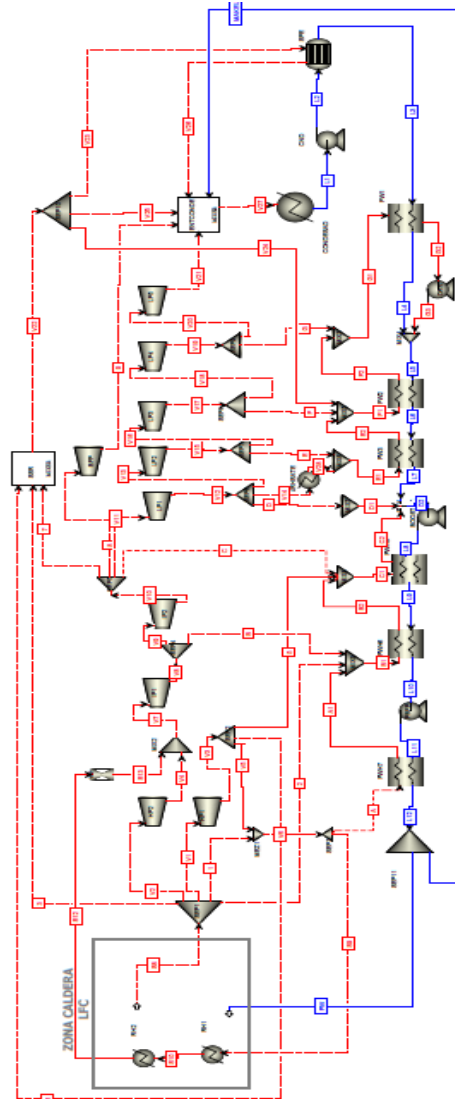


Figura 3-13: Modelo de simulación del ciclo agua-vapor desarrollado para todos los Casos de estudio

3.1.3.3 Bases de diseño e hipótesis de partida para la resolución de las modelizaciones

Bases de diseño generales:

Para llevar a cabo una comparativa tecnológica en la que se cuantifique los parámetros energéticos y económicos más relevantes, así como detecta las principales variables que evidencien las diferencias existentes entre las alternativas estudiadas, se ha tratado de unificar las condiciones operativas y características de los procesos involucrados dentro de los Casos evaluados en este trabajo. Para todo ello, el alcance del presente estudio comparativo comprende una central térmica de lecho fluido circulante con capacidad de 863 MW_{b,e}, valor fijado tras consultar la información obtenida en la sección 2.3.2, y cuyo equipamiento es el siguiente:

- Sistema de preparación de combustible y sorbente.
- Caldera supercrítica.
- Sistemas de depuración de gases de combustión (partículas, NO_x, SO₂).
- Sistemas de aprovechamiento energético (economizador de caldera, pre-heaters, quench).
- Sistemas de impulsión de gases.
- Unidad de separación vía ITM.

En las Tablas 3-4, 3-5 y 3-6 se incluyen las especificaciones de diseño correspondientes a cada una de las unidades integradas en el proceso de oxicombustión:

Tabla 3–5 Especificaciones de diseño de equipos en condiciones de combustión convencional (Caso Referencia) y oxidación (Caso Base y Casos del 1 al 4)

| Equipos | Parámetros | Especificación | | Ref. | |
|---------|---|----------------------------|--------------------|---|--|
| | | Casos 1 al 4/ Caso Base | Caso Referencia | | |
| Ciclo | Eficacia ciclo(%) | 93,4 | | | |
| | T^{a} ambiente ref (°C) | 12,6 | | | |
| | P_{ambiente} (bar) | 1 | | | |
| | Rendimiento electromecánico del tren de potencia (%) | 97 – 97 – 95 | | Cai et al. 2016 | |
| | $T^{\text{a}} / P_{\text{vapor}}$ sobrecalentado vivo (°C/bar) | 558 / 48 | | | |
| | $T^{\text{a}} / P_{\text{vapor}}$ recalentado caliente (°C/bar) | 578 / 306 | | | |
| | $T^{\text{a}} / P_{\text{vapor}}$ Agua entada caldera (°C/bar) | 251 / 318 | | | |
| Caldera | $T^{\text{a}} / P_{\text{salida}}$ evaporador(°C/bar) | 482 / 323 | | | |
| | $\Delta T_{\text{lado frío}}$ Economizador(°C) | 59 | | | |
| | T_{salida} RGH (°C) | 400 | | | |
| | T^{a} salida lado caliente SH ₁ (°C) | 482 | | | |
| | T^{a} salida lado caliente SH ₂ (°C) | 600 | | Cai et al. 2016; Balicki and Bartela 2014 | |
| | T^{a} salida lado caliente SH ₃ (°C) | 780 | | | |
| | T^{a} salida lado caliente RH ₁ (°C) | 639 | | | |
| | T^{a} entrada lado frío RH ₂ (°C) | 558 | | | |
| | Loop-sea | Ash ₁ | 0,01 | | |
| | | Return ₃ | 0,55 | | |

Tabla 3–6 Especificaciones de diseño de equipos en condiciones de combustión convencional (Caso Referencia) y oxicomustión (Caso Base y Casos del 1 al 4) (cont.1)

| Equipos | Parámetros | Especificación | | Ref. |
|--|--|--------------------------------|--------------------|--|
| | | Casos 1 al 4/ Caso Base | Caso Referencia | |
| Caldera | Consumo Carbón (t/h) | 396 | | - |
| | T ¹ Primario/Coal/Entrada Caldera (°C) | 90 | | Maja 2010 |
| | Ratio Primario / Secundario | 20% O ₂ en Primario | | |
| | % O ₂ salida (% molar) | 4 | | Christie et al. 2007; Haslbeck 2008 |
| | Conversión SO ₂ / SO ₃ (%/%) | 95 / 2 | | |
| | Ratio caliza | 2 | | Abad, 2014 |
| | Reducción SO ₂ (%) | 95 | | |
| | Nivel NO _x (ppm) | 366 | 600 | Mussatti et al. 2002; Tranier et al. 2011 |
| | Nivel CO (ppm) | 18 | 23 | Mussatti et al. 2002; Châtel-Pélage et al. 2003 |
| Nivel Inquemados (% sobre total ceniza) | 3 | 5 | Bartonobá, 2012 | |
| Cenicero | Bottom Ash (% ^o total de cenizas retenidas) | 17 | | Haslbeck 2008 |
| Ciclón | Retención partículas >10micras (%) | 100 | | EPA 2002 |
| | Retención partículas <10micras (%) | 10 | | |

Tabla 3-7 Especificaciones de diseño de equipos en condiciones de combustión convencional (Caso Referencia) y oxidación (Caso Base y Casos del 1 al 4) (cont. 2)

| Equipos | Parámetros | Especificación | | Ref. |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------|---|
| | | Casos 1 al 4/ Caso Base | Caso Referencia | |
| SCR | T ^o operación(°C) | 400 | | P.Fernández 2010 |
| | NOx salida (ppm) | 100 | 20 | Wall 2009; A. Basiles 2011 |
| | Eficiencia% | 70 | 98 | Christie et al. 2007; Haslbeck 2008 |
| | Exceso inyectado | - | 1,05 | Mussatti et al. 2002 |
| Control de partículas | FM | Rendimiento (%) | 99 | Pfaff et al. 2009; Haslbeck 2008; Engels et al. 2010 |
| | | T ^o operación(°C) | 150 | |
| | HF | Rendimiento (%) | 99 | Morska et al. 2012; Ramasubramanian et al. 2012; Castillo 2011a |
| | | T ^o operación(°C) | 850 | |
| Recirculación húmeda | T ^o operación (°C) | 400 - 140 | | |
| | Corriente | Secundario | - | |
| | Variable regulación | O ₂ entrada caldera | | Maja 2010 |
| Recirculación seca | T ^o operación (°C) | 50 | - | |

Como resultado del sistema de separación de aire, la corriente de oxígeno para el proceso de oxidación debe presentar una pureza superior al 95 % [DOE, 2007]. El caudal de oxígeno requerido puede oscilar entre 726 y 627 t/h en base a la configuración ITM seleccionada y a las necesidades de combustión en la caldera. La distribución del comburente debe ser repartida

en varios puntos del sistema de oxicomcombustión (recirculación primaria y secundaria) y se realiza teniendo en cuenta las siguientes especificaciones:

- Los gases de combustión a salida de caldera deben contener un 4% de exceso de oxígeno.
- El porcentaje de oxígeno a entrada de caldera debe encontrarse en un rango entre 21-30 % O₂.

Atendiendo a estas restricciones y a las condiciones de operación típicas de las unidades ITM resumidas en las Tabla 2-4 y 2-5, a continuación, se muestran las bases de diseño impuestas para los diferentes Casos estudiados.

Tabla 3-8 Especificaciones de diseño del sistema de generación de oxígeno vía ITM (membrana)

| | $\pi_{Mem}=10,5$ | SR=70 % | m_{feed} (kg/h): m_{FG} (kg/h)-1,3 | |
|---|-------------------|------------------------------------|--|------------------------|
| Configuración 1 (Conf-1) | Lado alimentación | T_{feed} (°C): T_{FG} (°C)-100 | Lado rechazo | Cond. Isotermas |
| | Entrada | P_{feed} (bar(a)): 15 | Salida | ΔP (bar): 0,23 |
| | Lado arrastre | | T_{FG} (°C)= T_{HF} -25 | |
| | Entrada | | P_{FG} (bar(a))= P_{HF} | |
| | $\pi_{Mem}=10,5$ | SR=70 % | m_{feed} (kg/h): m_{FG} (kg/h)-3,6 | |
| Configuración 2 (Conf-2) | Lado alimentación | T_{feed} (°C): T_{FG} (°C)+200 | Lado rechazo | Cond. Isotermas |
| | Entrada | P_{feed} (bar(a)): 15 | Salida | ΔP (bar): 0,23 |
| Configuración 4 (Conf-4) | | $\pi_{Mem}=3$ | | SR=70 % |
| Configuración 5 (Conf-5) | Lado alimentación | T_{feed} (°C): 850 | Lado rechazo | Cond. Isotermas |
| | Entrada | P_{feed} (bar(a)): 15 | Salida | ΔP (bar): 0,05 |

Tabla 3–9 Especificaciones de diseño del sistema de generación de oxígeno vía ITM (equipos auxiliares)

| Equipos | | Parámetros | | | |
|---|---|--|-------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| Compresor Aire (COM _m) | Psalida(bar(a)): 15+15,5 | n: 2 | ε: 4 | η _{isentrópico} (%): 82 | η _{mecánica} (%): 90 |
| | Refrigeración | Conf- 2,4,5: 40% W compresor | | | |
| | | Conf- 1: 30% W compresor | | | |
| Turbina(TUR _m) | Psalida(bar(a)): 1 | η _{isentrópico} (%): 85 | η _{mecánica} (%):98 | | |
| Soplante (SOP-1 _m) | Psalida(bar(a)): 1,12 | η _{isentrópico} (%): 85 | η _{mecánica} (%): 90 | | |
| Bomba (BV _m) | Conf-4 | $P_{bombavacio} = 23,168 \cdot 10^3 \cdot m_{O_2} \cdot P_{vacio}^{-0,8151}$ | | | |
| | Conf-5 | P _{bomba vacío} : Potencia consumida por la bomba de vacío [kW] mO ₂ : Caudal de oxígeno permeado [kg/s] P _{vacío} : Presión de vacío creado en el lado permeado [mbar] | | | |
| Combustor (Comb _m) | Conf-2 | T _{salida} (°C): 900 | | | |
| | Conf-4 | Pérdidas(kW): 10%·Q _{entrada} | | | |
| Intercambiador (INT-1 _m) | ΔP (bar): 3% P _{entrada} | | | | |
| | T _{salida, lado frío} (°C) | Conf-1: 725 | Conf-2: 600 | Conf-4: 600 | Conf-5: 660 |
| Intercambiador (INT-2 _m) | ΔP (bar): 3% P _{entrada} | | | | |
| | T _{salida, lado frío} (°C) | Conf-1: --- | Conf-2: 575 | Conf-4: 88 | Conf-5: 88 |
| Intercambiador (INT-3 _m) | Conf-4, 5 | ΔP (bar) | | 3% P _{entrada} | |
| | | T _{salida, lado caliente} (°C) | | 20 | |
| Intercambiador (OP _i) | T _{salida, lado frío} (°C) | | 350 | | |
| Economizador (ECO _m) | T _{salida, lado caliente} (°C) | | 320 | | |

Corrientes de proceso:Combustible

Unas de las principales ventajas que presentan una caldera de lecho fluido circulante es su capacidad para quemar una amplia gama de combustibles y su tolerancia a posibles variaciones en la calidad del combustible (Tabla 3–2). En este sentido, la elección del combustible no sería un factor limitante en las especificaciones de este trabajo. No obstante, se ha decidido utilizar carbón antracítico puesto que presenta ventajas frente al resto en cuanto a su alto contenido de carbono, bajo contenido en humedad, bajo contenido de materia volátil y poder calorífico superior [Gómez 2010]. En la siguiente tabla se resumen la composición elemental y potencia térmica (en base seca) del carbón antracita “El Bierzo” seleccionado como combustible.

Tabla 3–10 Composición elemental y potencia térmica antracita empleada

| ANTRACITA (26.000 kJ/kg (ash free)) | | | | | |
|-------------------------------------|------|--------------------|-------|----------|------|
| Análisis Inmediato | (%) | Análisis Elemental | (%) | Azufre | (%) |
| Agua | 8,84 | Ceniza | 35,1 | Pirítico | 0,39 |
| Carbono fijo | 57,8 | Carbono | 57,69 | Sulfato | 0,39 |
| Volátiles | 7,1 | Hidrógeno | 1,84 | Orgánico | 0,39 |
| Ceniza | 35,1 | Nitrógeno | 0,96 | | |
| | | Cloro | 0 | | |
| | | Azufre | 1,17 | | |
| | | Oxígeno | 3,24 | | |

Comburente de entrada al quemador

- La corriente comburente que entra al quemador se compone de la suma de la corriente de gases de combustión recirculados y de la corriente de oxígeno generada por el sistema ITM.
- La composición en oxígeno del comburente a la entrada del quemador no puede exceder del 30% en volumen. Dicha concentración se encuentra en un rango comprendido entre 21-25% [Stadler et al. 2011; Pfaff et al. 2009; Haslbeck 2008]. De esta manera, se evitan temperaturas excesivas en el hogar y requerimientos especiales en cuanto a los materiales de los conductos de entrada al quemador [Stadler et al. 2011; Tan et al. 2008].
- Las condiciones de presión y temperatura del comburente a la entrada al quemador han sido fijadas en 1,2 bar(a) [Haslbeck 2008] y 375°C [Stadler et al. 2011; Castillo 2011a, 2011b; Franz Beggel et al. 2009; Pfaff et al. 2009].

Gas Natural

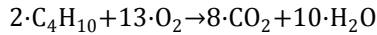
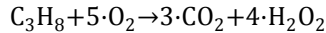
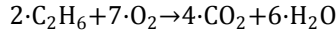
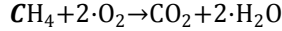
En la Tabla 3–11 se recoge la composición normalizada del gas natural, así como sus condiciones de presión y temperatura de suministro.

Tabla 3–11 Composición normalizada del Gas Natural empleado [Haslbeck 2008]

| Componente | | % v/v |
|--------------------------------|--------------|-----------------------|
| CH ₄ | | 93,9 |
| C ₂ H ₆ | | 3,2 |
| C ₃ H ₈ | | 0,7 |
| C ₄ H ₁₀ | | 0,4 |
| CO ₂ | | 1,0 |
| N ₂ | | 0,8 |
| Presión | bar(a) | 27,63 |
| Temperatura | °C | 35 |
| PCI | 47.805 kJ/kg | 35 kJ/cm ³ |
| PCS | 53.015 kJ/kg | 39 kJ/cm ³ |

El caudal de gas natural necesario para precalentar al aire a la entrada de la unidad ITM, ha sido calculado a partir de los siguientes supuestos:

- Se considera combustión completa del gas natural. Siendo las reacciones tenidas en cuenta durante la combustión del gas natural las siguientes:



- Se ha supuesto una pérdida de calor a través de las paredes del combustor igual a un 10% de la energía entrante al mismo [Haslbeck 2008].

Aire de alimentación

En la Tabla 3–12 se muestra la composición y condiciones de presión y temperatura del aire de alimentación [Castillo 2011b; Foy 2007; Haslbeck 2008].

Tabla 3–12 Características del aire de alimentación

| Composición Aire | | Temperatura (°C) | Presión (bar (a)) |
|---------------------------|---------------------------|------------------|-------------------|
| O ₂ (%): 21,00 | N ₂ (%): 79,00 | 15 | 1 |

Amoniaco y catalizador

La Tabla 3–13 recoge las características básicas de los reactivos empleados durante la unidad SCR:

Tabla 3–13 Características básicas principales consumibles para el Caso base y Casos comparativos

| Unidad | Reactivo | Composición básica | Referencia |
|--------|-------------|--------------------------|----------------------|
| SCR | Amoniaco | Solución acuosa 28%(w/w) | DOE, 2010; EPA, 2010 |
| | Catalizador | High-Dust | |

3.1.4 Balance y análisis energético

Una vez desarrolladas las distintas modelizaciones, el siguiente paso es realizar el balance y análisis energético, cuya metodología queda expuesta en los siguientes apartados.

3.1.4.1 Metodología en la evaluación energética

La evaluación energética realizada en este trabajo se ha basado en la determinación del rendimiento y potencia neta suministrada a la red de cada una de las opciones consideradas. Para ello se ha utilizado la ecuación Ec 3-1:

$$P_{\text{neto, caso N}} [\text{kWe}] = P_{\text{bruta}} [\text{kWe}] - \text{Consumos}_{\text{caso N}} [\text{kWe}] \quad \text{Ec 3-1}$$

Donde:

- $P_{\text{neto, Caso N}}$: Potencia neta correspondiente al caso número N contemplado en Tabla 3-3.
- P_{bruta} : Potencia bruta en el ciclo de vapor supercrítico igual a 863.000 kWe y fijada como dato de partida para todos los casos estudiados.
- $\text{Consumo}_{\text{Caso N}}$: Consumo de todos los auxiliares necesarios para un correcto funcionamiento en el Caso número N contemplado en Tabla 3-4. Este valor es resultado de aplicar el método de cálculo descrito en el **Paso 2** de este mismo apartado.

Como se ha indicado previamente, la potencia bruta generada es igual a 863 MWe en una caldera de lecho fluido circulante supercrítica, utilizando carbón antracita 'El Bierzo' como combustible. Según bibliografía, los valores de rendimiento se encuentran comprendidos entre 41 - 49% [Cai et al. 2016; Wall et al. 2011; Kotowicz et al. 2014; Koornneef et al. 2007; Z. Fan et 2006] correspondientes a calderas LFC con potencias brutas en ciclo superiores a 350 MWe y empleando carbón sub-bituminoso o lignito. Para la realización de este trabajo, el rendimiento estimado para el ciclo de vapor es de 38,4% (cociente entre la potencia térmica introducida con el combustible y la potencia bruta

producida en el ciclo), como resultado de aplicar un factor seguridad del 0,85 al rendimiento promedio. De esta forma, hay un margen de seguridad respecto a las diferencias sustanciales referentes al combustible de base y a la potencia bruta seleccionados como base de cálculo. Finalmente, y con objeto de un completo balance de potencia es necesario calcular el rendimiento real de cada uno de los casos, que se hará mediante la Ecuación Ec 3-2:

$$\eta_{\text{real, CasoN}}(\%) = \eta_{\text{fijado}}(\%) \cdot \frac{P_{\text{neto, Caso N}}(\text{kWe})}{P_{\text{bruta}}(\text{kWe})} \quad \text{Ec 3-2}$$

Donde:

- $\eta_{\text{real, CasoN}}(\%)$: Rendimiento real para el Caso estudiado N contemplados en Tabla 3-3.
- $\eta_{\text{fijado}}(\%)$: Rendimiento estimado para el ciclo de vapor igual a 38,4 % y común para todos los Casos estudiados en este trabajo.

Con vista a calcular los indicadores energéticos anteriormente descritos, a continuación, se detalla la metodología asumida durante el desarrollo de cálculo:

Paso 1: Identificación de los equipos consumidores de potencia en cada alternativa

En base a la configuración ITM seleccionada y a su integración al proceso de oxicomustión, en las Tabla 3-13 y 3-14 se recogen los equipos tenidos en consideración en el balance de potencia, así como el parámetro de diseño utilizado durante el cálculo de potencia de cada área o sección del sistema:

Tabla 3-14 Resumen de equipos y parámetro de cálculo contemplados en Zona de generación eléctrica más sistema de abatimiento de contaminantes durante el balance de potencia

| Área | Equipos | Parámetro | Referencia |
|---------------------------------------|---|---|--|
| Caldera LFC + Ciclo agua- vapor | Ventilador fluidificación | Potencia (kW _e) | Liljedahl et al. 2004; Fan et al. 2006; Haslbeck 2008(Dong et al. 2010) |
| | Manipulación, preparación y alimentación del fuel | | |
| | Manipulación de cenizas | | |
| | Bombeo de alimentación a caldera | | |
| | Bombeo de condensado | | |
| | Bombeo de recirculación de agua | | |
| | Ventiladores de Torres de refrigeración | | |
| | Auxiliares de turbinas de vapor | | |
| | Auxiliares de instrumentación | | |
| | Pérdida de transformador | | |
| Oxidación (Soplantes) | Primario (SOP-1) | Caudal (m ³ /h) | (EPA 2002; Haslbeck 2008) |
| | Secundario (SOP-2) | | |
| | Recirculación (SOP-rec) | | |
| Control de partículas | FM/HF | Potencia (kW _e) | |
| Control de NO _x | SCR | Caudal NO _x <small>entrada</small> (ppm) | |
| | Proceso de Oxidación con Unidad ASU | Potencia (kW _e) | (Chiesa et al. 2013) |
| | Proceso de combustión sin captura | | |

Tabla 3–15 Resumen de equipos y parámetro de cálculo contemplados en la unidad ITM durante el balance de potencia

| Configuración | Equipos | Parámetro | Referencia |
|---------------|---|--|-------------------|
| Todas | Compresor Aire (COM _m) | Caudal másico (kmol/s) | Viguri 2006 |
| Todas | Soplante (SOP-1 _m) | Caudal molar (kmol/s) | |
| Todas | Intercambiador (INT-1 _m) | Caudal volumétrico (gpm) | Rubin et al. 2007 |
| Todas | Intercambiador (INT-3 _m) | Caudal volumétrico (gpm) | |
| 4,5 | Bomba (BV _m) | Caudal molar (kmol/s) y presión de vacío (mbar) | Castillo 2011b |
| Todas | Turbina (TUR _m) Economizador (ECO _m) Penalización | Potencia (kW _e) | Este trabajo |

Paso 2: Método de cálculo

A continuación, se describe el método de cálculo utilizado de los equipos recogidos en las Tablas 3–13 y 3–14, indicando los parámetros de diseño y la fuente de obtención de información:

Caldera Lecho fluido circulante (LFC) + Ciclo agua-vapor

Para la estimación del consumo de potencia en la sección “Caldera LFC+ Ciclo agua-vapor”, se ha escalado el consumo de cada auxiliar mediante la ecuación Ec 3-3 [Z. Fan et al. 2006; Haslbeck 2008; Liljedahl et al. 2004]. En este caso, la potencia bruta fijada en este trabajo se encuentra comprendida entre los valores referenciados, por lo que ha sido posible la linealización del consumo en función de este parámetro, aplicando un factor de escala de 0,6 [Koornneef et al. 2007].

$$P_{\text{auxiliar } i} (\text{kW}) = P_{\text{auxiliar } i, \text{ref}} (\text{kW}) \cdot \left(\frac{P_{\text{bruta,ref}} (\text{kWe})}{P_{\text{bruta}} (\text{kWe})} \right)^{0,6} \quad \text{Ec 3-3}$$

Donde:

- $P_{\text{auxiliar } i}$ es la potencia del equipo o auxiliar i de la sección "Ciclo + Caldera" contemplado en Tabla 3-14.
- $P_{\text{auxiliar } i, \text{ref}}$ es la potencia del equipo referencia, cuyo valor procede de información bibliográfica.
- P_{bruta} : Potencia bruta en el ciclo de vapor supercrítico igual a 863.000 kWe y fijada como dato de partida para todos los casos estudiados.
- $P_{\text{bruta,ref}}$: Potencia bruta en el ciclo de vapor supercrítico referencia procedente de la bibliografía.

Soplantes Primario, secundario y recirculación (SOP-1, SOP-2 y SOP-rec)

Para el cálculo de la potencia de las soplantes utilizadas en el proceso de oxidación se ha utilizado la ecuación Ec 3-4 [Agency 2002]:

$$P_{\text{soplantes}} (\text{hP}) = \frac{Q \cdot \Delta P}{6.356 \cdot \zeta} \quad \text{Ec 3-4}$$

Donde en la Tabla 3-16 se definen todas las variables de cálculo.

Tabla 3-16 Parámetros utilizados en balance de potencia de las soplantes

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación |
|-----------|-----------------------|----------------------|---------------|
| Q | Caudal de gases | ft ³ /min | Modelización |
| ΔP | Incremento de presión | Inch wáter | 0,5 |
| ζ | Rendimiento | % | 85 |

Control de partículas (FM o HF)

Para calcular el consumo energético del sistema de control de partículas se ha utilizado la ecuación Ec 3-5, cuyas variables de cálculo se resumen en la Tabla 3-18. Para los Casos 2, 3 y 4, se ha seguido el método de cálculo detallado en la referencia *EPA 452B-02-002_Sección 4*. En el caso de la filtración en caliente (Caso 1), aunque el procedimiento de cálculo es el mismo, los

valores asignados en la ecuación difieren del resto de Casos, ya que el comportamiento de las partículas y, por tanto, el proceso de filtración se ven condicionados a la temperatura de operación. En este sentido, se ha realizado un estudio bibliográfico [Lee et al. 20015; Heidenreich et al. 2013; Heidenreich 2013; Lupion et al. 2013; Risnes 2002; Heidenreich et al. 2002; Ito et al.1997], en el que analizando las condiciones de operación y aspectos geométricos de los últimos avances referentes a esta tecnología, se han sacado valores promedios de las variables que, no sólo afectan al cálculo de potencia de esta unidad, sino que han sido necesarios para el balance económico (Tabla 3–17).

Tabla 3–17 Resumen de parámetros geométricos y operativos sobre estudios referente a la filtración en caliente

| Relación Gas/tela (ft/min) | Condición de operación | | | Carga Partículas mg/Nm ³ | Material | Geometría | | Referencia |
|-------------------------------|------------------------|-----------|-----------|--|--------------------|-------------------------|--|------------------------------------|
| | T | P | ΔP | | | Nº Candelas | Lx _{d_{ext}} x _{d_{in}} m x m m x m m | |
| | (°C) | (bar) | (Pa) | | | | | |
| 17,12 | 800 | 3 | 1.960 | - | Carburo de silicio | - | - | Lee, 2015 |
| 49,25-82,15 | 900-600 | 80 | - | 1 mg/Nm ³ | Cerámico | 48 | 1-3x60-150x140 | Heidenreich, 2013 |
| 1,6-3,3 | 550 | 7,5 | 2.940 | 0,21-2,6 g/m ³ | Carburo de silicio | 3,5x0,45 m ² | 1,8x125x95 | Lupión, 2013; Alonso-Fariñas, 2013 |
| 4,9-5,7 | 200-800 | - | 900-2.200 | 1,7 mg/Nm ³ | - | - | - | Havar, 2002 |
| - | 750-950 | 1-11 | - | 500-3.000 ppmv | Cerámico | - | - | Al-Otoom, 2003 |
| - | 500 | - | 2.170 | - | - | 18 | - | Heidenreich, 2001 |
| 7,87 | 600 | 10-1 | - | - | - | 6-1 | 1x0,5x- | Karlruhe, 1999 |
| 7,48-13,09 | 818-860 | 10,6-11,3 | - | 11-15x10 ³ ppmv | - | 112 | - | Anne, 1996 |
| 9,45-13,97 | 820-920 | - | - | - | Carburo de silicio | - | 1-2,5x60-170x30-140 | Erickson, 1993 |
| 6,91 | 450-900 | 10,6-18,7 | 1.350 | 20 g/m ³ | Carburo de silicio | 112-118 | 1-3x60-170x30-140 | Rango de valores |

$$P_{\text{ventilador}}(\text{kW}) = 0,000181 \cdot Q \cdot \Delta P \cdot \theta \quad \text{Ec 3-5}$$

Tabla 3–18 Parámetros utilizados en balance de potencia de las unidades de control de partículas

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación | | Referencia |
|-----------|-----------------------|----------------------|---------------|------|--|
| Q | Caudal de gases | ft ³ /min | Modelización | | |
| θ | Tiempo de operación | h/año | 8640 | | Mussatti et al 2002 |
| ΔP | Incremento de presión | Inch wáter | FM | 3,62 | <i>Lee et al. 2015; Lupion et al. 2013; Risnes 2002; Abbott 1979</i> |
| | | | HF | 5,43 | |

Control de NO_x (Unidad SCR)

Para el caso de la unidad de eliminación de NO_x, se ha calculado su consumo de potencia a través de la ecuación Ec 3-6 [*Mussatti et al 2002*].

$$P_{\text{SCR}}(\text{kW}) = 0.105 * Q[\text{NO}_{x\text{in}} * \zeta + 0,5 * (\Delta P_{\text{conducto}} + n * \Delta P_{\text{catalizador}})] \text{Ec 3-6}$$

Donde todas las variables quedan definidas en la Tabla 3–19.

Tabla 3–19 Parámetros utilizados en balance de potencia de la unidad SCR

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación |
|--------------------|---------------------------------------|------------|-----------------|
| Q | Potencia térmica | MMBTU/h | |
| NO _x in | Concentración NO _x entrada | lb/MMBTU | Modelización |
| ζ | Rendimiento | - | |
| ΔP _{duct} | Pérdida de carga extra en el conducto | inch water | 2 inch water |
| ΔP _{cat} | pérdida de carga en el catalizador | inch water | 0.75 inch water |
| n | número de lechos | - | diseño |

Los valores de dichos parámetros han sido obtenidos siguiendo la

metodología descrita en *Mussatti et al 2002* para el diseño de este tipo de unidades en centrales térmicas, a partir de los balances de materia y energía de cada alternativa.

Caso Base (Proceso de Oxidación con Unidad ASU) y Caso de referencia (Proceso de combustión sin captura)

La determinación de potencia consumida para el Caso Base y el Caso de referencia mediante un escalado a partir de valores bibliográficos disponibles, realizando una linealización en función de la potencia bruta eléctrica de la instalación teniendo en cuenta si el proceso es una combustión convencional u oxidación [*Chiesa et al. 2013; Huang et al. 2012; Xiong et al. 2012 a; Xiong et al. 2012; Rubin et al. 2007*]. La ecuación y el factor de escalado coinciden con el procedimiento de cálculo utilizado en el área “Ciclo más Caldera LFC”.

Compresor multietapas y soplante de aire (COM_m y SOP-1_m)

En el caso de estos equipos de impulsión, el consumo energético se calculado a través de la Ecuación Ec 3-7 [*Viguri 2010*]:

$$P_{multietapasoplante} (kW) = \frac{m_{aire} \cdot N \cdot R \cdot T_i}{a \cdot \eta_{isentrópico}} \cdot \left[\frac{P_f}{P_i}^{\frac{a}{N}} - 1 \right] \quad \text{Ec 3-7}$$

Donde todas las variables quedan definidas en la Tabla 3–20.

Tabla 3–20 Parámetros utilizados en balance de potencia para los equipos de impulsión del aire

| Parámetro | Definición | Determinación |
|----------------------|--|-----------------------|
| m_{aire} | Caudal de entrada al equipo (Kmol/s) | Modelización |
| N | Número de etapas | 2 (C. multietapas) |
| | | 1 (Soplante) |
| R | Constante de gases ideales (kJ/kmol·K) | 8,314 |
| T_i | Temperatura de entrada (K) | Modelización |
| a | Contante | 0,29 |
| P_f, P_i | Presión a la salida y entrada, respectivamente (bar) | Modelización |
| $\eta_{isentrópico}$ | Rendimiento isentrópico (%) | 82 |

Intercambiadores (INT-1_m y INT-3_m)

Todo enfriamiento implica un consumo energético relacionado al caudal de agua utilizado en el enfriamiento. Para su cálculo se ha utilizado la siguiente ecuación [Rubin et al.2007]:

$$W_{intercambiadores} = 0,047 \cdot M_{cooling} \quad \text{Ec 3-8}$$

Donde:

- $W_{intercambiadores}$: Consumo eléctrico relacionado a la impulsión del agua de refrigeración.

- $M_{cooling}$: Caudal de agua de refrigeración utilizado en la refrigeración [gpm].

Turbina y Economizador: (TUR_m y ECO_{c,a})

La potencia recuperada a través de la turbina y el economizador que van instalados en todas las configuraciones del sistema ITM, se ha obtenido a través de los resultados proporcionados por las modelizaciones de este trabajo.

Bomba de vacío: (BV_m)

En el caso de la bomba de vacío, utilizada en la configuración 4 y 5, se ha calculado la potencia energética a través de la siguiente ecuación:

$$P_{bombavacío} = 23,168 \cdot 10^3 \cdot m_{O_2} \cdot P_{vacío}^{-,08151} \quad \text{Ec 3-9}$$

Donde todas las variables quedan definidas en la Tabla 3–20.

Tabla 3–21 Parámetros utilizados en balance de potencia de BV_m

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación |
|--------------------|---|--------|---------------|
| $P_{bomba\ vacío}$ | Potencia consumida por la bomba de vacío | kW | Ec 3-8 |
| m_{O_2} | Caudal de oxígeno permeado | kg/s | Modelización |
| $P_{vacío}$ | Presión de vacío creado en el lado permeado | mbar | Modelización |

Penalización de los sistemas ITM

La integración de cada una de las configuraciones ITM en el proceso de oxidación requieren un acondicionamiento de presión y temperatura que implica una penalización energética, lo cual es importante contabilizarlo en el balance de potencia para la estimación técnico-económica. Dichas penalizaciones energéticas se obtienen tras la realización de las modelizaciones y se presentarán en el capítulo de resultados.

Paso 3: Evaluación de la potencia neta y del rendimiento global de la instalación

Realizando los Pasos 1 y 2 para cada alternativa estudiada en este trabajo, el siguiente paso es la calcular la potencia neta y el rendimiento global de la instalación. Todo ello queda reflejado en el Capítulo 4.

3.1.5 Balance y análisis económico

Una correcta estimación económica precisa de información sobre los gastos asociados al coste total de inversión (CTI) y al coste total de producción (CTP). Concretamente, el concepto CTI es el capital necesario para el diseño, construcción, arranque y operación inicial de una planta nueva. Para calcularlo se determina el capital fijo (CF), los costes de arranque (CA) y el capital circulante (CC). En el caso de los costes CTP es necesario calcular los gastos relacionados a las materias primas, servicios, consumibles, mantenimiento, salarios, etc.

Para llevar a cabo este procedimiento de cálculo, se ha recurrido a informes técnicos emitidos por el Departamento de Energía de los Estados Unidos [*Christie et al. 2007; Matuszewski 2010*], descripción de metodología seguida por este organismo [*Veatch 2004*], a diversos análisis sobre tecnologías de captura de CO₂ realizados por autores especializados [*Guo et al. 2014; Linnestad 2013; Huang et al. 2012; Xiong et al. 2012; Xiong et al. 2012 b; Koornneef et al. 2007; Vente van et al. 2006; Liljedahl et al. 2004*] y análisis específicos sobre tecnologías de producción de O₂ [*Spallina et al. 2016; Chiesa et al. 2013; P. A. Armstrong et al. 2005; Christie et al. 2007; Matuszewski 2010; Rubin et al. 2007; Herzog 2016; Bhide et al. 1991*;

Alonso 2015; Fischer et al. 2016].

En base a toda esta información, se han elaborado distintas hojas de cálculos para las unidades principales del proceso, siguiendo la secuencia cronológica desarrollada en la sección 3.1.5.1.

3.1.5.1 Metodología empleada en el Análisis Económico

Como se ha mencionado anteriormente, la metodología desarrollada se basa en el cálculo secuencial de una serie de parámetros económicos que, a continuación, se procede a describir:

Paso 1: Determinación de capital fijo (CF)

El capital fijo es toda inversión relacionada con el diseño y construcción de las instalaciones de la planta. Dado que el CF es el principal componente del coste total de inversión (más de 90%-CTI), no se tendrán en cuenta el resto de conceptos económicos (CA y CC) durante el desarrollo de cálculo de este trabajo [*Villanueva 2015; Costes, n.d.*].

El capital fijo de cada instalación es la suma de los costes de cada equipo (Bare erected Cost o BEC), teniendo en cuenta:

- Costes directos, asociados al montaje eléctrico y mecánico, obra civil, tuberías y cimentación.
- Costes indirectos, asociados a las contingencias del proceso, del proyecto y a los honorarios de ingeniería y oficina técnica.

En el cálculo de CF, se han tomado como datos de partida los balances de materia y energía obtenidos a partir de las simulaciones y los requerimientos específicos necesarios para cada tecnología. Así mismo, para cada equipo se ha seleccionado aquel modelo que mejor se ajuste a las principales variaciones asociadas a cada tecnología. Los resultados obtenidos han sido contrastados con la bibliografía consultada, presentado un alto grado de coincidencia con los resultados comparables de otros estudios. En la Tabla 3-22 se recoge el parámetro de cálculo seleccionado para cada equipo o unidad, así como las fuentes consultadas para el análisis.

Tabla 3–22 Resumen de equipos y parámetro de cálculo para la estimación de CTI

| Equipo/Unidad | Parámetro | Referencia | |
|---|---|---|---------------------|
| <u>Caldera LFC+ Ciclo agua-vapor</u> | | | |
| Caldera, Conductos y chimenea | | (Chiesa et al. 2013; Koornneef, et al. 2007; Liljedahl et al. 2004; Z. Fan; S. Goidich; A. Robertson1 2006; Xiong et al. 2012; Xiong, et al. 2012 b | |
| Manipulación e inyección de combustible | Potencia | | |
| Manipulación y almacenamiento de cenizas | (450 MW _e) | | |
| Ciclo completo de vapor | | | |
| Economizador | | | |
| <u>Auxiliares</u> | | | |
| RGH | Área de contacto | Atrens et al. 2011 | |
| INT-2 | (m ²) | | |
| OP-2 | | | |
| SOP-1 | Caudal de gases | Viguri 2010 | |
| SOP-2 | | | (m ³ /h) |
| SOP-rec | | | |
| | | | |
| <u>Unidad SCR</u> | | | |
| | Potencia (MWe) | Christie et al. 2007; Matuszewski 2010; Agency 2002 | |
| | Concentración (ppm) | | |
| <u>Unidad FM/HF</u> | | | |
| | Área filtrante | (Turner et al. 1998) | |
| <u>Unidad ITM</u> | | | |
| Compresor Aire (COM _m) | Potencia (HP) | | |
| Soplante (SOP _{-1m}) | Caudal Volumétrico (m ³ /s) | | |
| Intercambiadores (INT-1 _m y INT-3 _m) | Área (m ²) | Cost of Individual Equipment 2005; Atrens et al. 2011; Xiong et al. 2012; | |
| Turbina (TUR _m) | Potencia (kW) | | |
| Economizador (ECO _m) | Área (m ²) | DIQUIMA 2006; Vente 2009; D. Li et al. 2004; Jain 1989 | |
| Combustor (COMB _m) | Potencia (kW) | | |
| Membrana (MEM) | Área efectiva total (m ²) | | |
| Bomba (BV _m) | Caudal O ₂ permeado (kg O ₂ /h) | | |

A continuación, se describe el método de cálculo utilizado para cada uno de los conceptos recogidos en la Tabla 3–19:

Caldera LFC + Ciclo agua-vapor

Para la estimación económica del grupo “Caldera LFC + Ciclo agua-vapor” se ha utilizado un método de escalado, realizando una linealización a

partir de la potencia bruta de la instalación y empleando un factor de escala de 0,6 [Chiesa et al. 2013; Christie et al. 2007; Z. Fan et al.2006; Liljedahl et al. 2004; Costes, n.d.].Concretamente, la información utilizada para este trabajo fue desarrollada y estimada por el Grupo Foster Wheeler y el Instituto de Investigación de Energía eléctrica (EPIR) [Z. Fan et al. 2006] y cuyos ítems se enumeran en la siguiente tabla:

Tabla 3–23 Ítem considerados durante la estimación económica de caldera LFC y ciclo agua-vapor

| Concepto | Ítem |
|---|--|
| Preparación y manipulación de combustible | Molienda y transporte Almacenamiento y manipulación |
| Sistemas de inerte | Almacenamiento y manipulación |
| Manipulación de cenizas | Transporte de cenizas desde caldera (cenizas Fondo/Hot aire/Eco) Transporte de cenizas desde FM o HF Acondicionamiento y almacenamiento de cenizas |
| Preparación y manipulación de sorbente | Molienda, Inyección y Secado Almacenamiento y manipulación |
| Ciclo agua-vapor | Turbinas |
| | Generador de turbinas de vapor, bomba de condensado, calentadores de agua, bomba de alimentación de la caldera, |
| | Condensador Torre de refrigeración Bomba de circulación de agua |
| | Transformador Cableado |
| Estructura y obra civil | Conmutación Estación |
| | Dimensiones y disposición de la planta Estructura del edificio de la caldera y diversas Estructura de las turbinas, cimientos Factores de ajuste de la carga del viento, de la zona sísmica Sistemas de control, auxiliares e instrumentación Monitoreo continuo de emisiones (CEM) |
| | Ciclo químico |
| | Sistema de desmineralización Tanques de agua desmineralizada y cruda Tratamiento de aguas residuales |
| | Servicio de bombeo de agua |
| Servicio de bombeo de agua | Ciclo de enfriamiento de agua |

Chimenea

Tamaño de chimenea, número de conducto y materiales

Auxiliares

En cuanto a la estimación económica de los intercambiadores “RGH, INT-2 y OP-2” se ha recurrido a la siguiente ecuación [Atrens et al. 2011; Viguri 2010; DIQUIMA 2006]:

$$C_c = \frac{I_{2016}}{I_{2001}} \cdot (B_1 + B_2 \cdot F_M \cdot F_p) \cdot F_s \cdot C_{Hx}^0 \quad \text{Ec 3-10}$$

Donde:

- I_{2001} , I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 2001 y 2016.
- B_1, B_2 : Constantes con valor a 0,96 y 1,21 respectivamente.
- F_m : Factor de corrección de material igual a 2,9.
- F_s : Factor corrección de tubería, control, etc, con valor a 1,7.
- F_p : Factor corrección de presión cuyo valor se obtiene de la siguiente manera:

$$F_p = \begin{cases} 1 & P < 10 \text{ bar} \\ 0,939 \cdot P^{0,04759} & 50 < P \leq 100 \text{ bar} \\ 10^{(C_1 + C_2 \cdot \log P + [C_3 \cdot \log P]^2)} & P < 100 \text{ bar} \end{cases} \quad \text{Ec3-11}$$

- C_{Hx}^0 : Coste base de referencia del equipo calculado con la siguiente ecuación:

$$C_{Hx}^0 = \begin{cases} 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log A + K_3 (\log A)^2)} & A < 10.000 \text{ m}^2 \\ \frac{A}{10.000} \cdot 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log 10.000 + K_3 (\log 10.000)^2)} & A \geq 10.000 \text{ m}^2 \end{cases} \quad \text{Ec 3-12}$$

Donde:

- A : Área de contacto en el intercambiador [m^2].
- K_1, K_2, K_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 4, -0,23 y 0,05 respectivamente.

Con respecto a la determinación de coste de los sistemas de impulsión “SOP-1, SOP-2 y SOP-rec”, se ha utilizado la ecuación Ec 3-13.

$$C_{soplantes} = \frac{I_{2016}}{I_{2001}} \cdot C_{soplante}^o \cdot F_s \cdot 2,8 \quad \text{Ec 3-13}$$

Donde:

- I_{2001} , I_{2016} : Índices CEPSE (chemical engineering plant cost index) en los años 2001 y 2016.
- F_s : Factor corrección de tubería, control, etc, con valor a 2.
- $C_{soplantes}^o$: Coste base de referencia del equipo calculado con la siguiente ecuación:

$$C_C^o = \begin{cases} \frac{V}{100} \cdot 10^{(R_1+R_2 \cdot \log 100+R_3[\cdot \log 100]^2)} si V \geq 100 \\ 10^{(R_1+R_2 \cdot V+R_3[\cdot \log V]^2)} si V < 100 \end{cases} \quad \text{Ec 3-14}$$

Donde:

- V : Caudal volumétrico a impulsa [m^3/s].
- R_1 , R_2 , R_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 4, -0,35 y 0,45 respectivamente.

Sistema de control de NOx (Unidad SCR)

El coste de inversión de la unidad de control de NO_x se ha realizado en base al método de cálculo desarrollado por The Cadmus Group, Bechtel Poer, Inc y Saic en el informe de la EPA [*Mussatti, Ravi, and Hemmer 2002*]. La ecuación del coste incluye el efecto de los parámetros específicos de diseño de la unidad SCR por medio de unos factores de ajuste, los cuales tienen en cuenta el volumen del catalizador, altura del reactor y caudal de amoníaco (Ec 3-14).

$$C_{SCR} = Q_B \left[\frac{\$3.380}{MMBTU} + f(h_{SCR}) + f(NH_{3,rate}) + f(new) + f(bypass) \right] \cdot \left(\frac{3.500}{Q_B} \right)^{0,35} + f(vol_{catalizador}) \quad \text{Ec 3-15}$$

Donde:

- C_{SCR} es el coste de la unidad SCR en 1998 (año Base de Coste).
- Q_B es el tamaño de la caldera en MMBtu/hr.
- $f(h_{SCR})$, $f(NH_{3,rate})$, $f(new)$, $f(bypass)$ y $f(vol_{catalizador})$ son los factores de ajustes que se calculan por medio de las ecuaciones listadas en la base bibliográfica [*Mussatti, Ravi, and Hemmer 2002*].

Sistema de control de partículas (Unidad FM o unidad HF)

Para el caso de la unidad de control de partículas, ya sea mediante filtro de mangas o por la tecnología HF, se ha seguido el procedimiento de cálculo desarrollado en el informe de la EPA [Turner *et al.* 1998]. En dicho informe, la inversión de esta unidad es suma del coste de la estructura, los elementos filtrantes, su aislamiento, el sistema de fijación y los equipos auxiliares para una correcta filtración.

En base a todo lo anterior, se ha elaborado una hoja de datos donde, gracias a las ecuaciones listadas por la bibliografía [Turner *et al.* 1998], se ha calculado cada uno de los parámetros económicos necesarios para determinar la inversión de ambos sistemas de control de partículas. Toda la información requerida para dichos cálculos, al igual que en el balance energético, ha necesitado una búsqueda bibliográfica para ajustarse a los últimos avances de estas tecnologías [Lee *et al.* 2015; Heidenreich *et al.* 2013; Lupion *et al.* 2013; Risnes 2002; Ito *et al.* 1997].

Sistema de generación de comburente (Unidad ITM)

Para calcular la inversión implícita de la unidad ITM, se precisa de la determinación de los gastos asociados a los equipos que componen cada configuración. A continuación, se describe el método de cálculo utilizado para cada uno de los equipos recogidos en la Tabla 3-19:

Compresor Multietapa (COM_m)

El coste del compresor Multietapa necesario para conseguir la presión de entrada en el lado de alimentación de la membrana se ha calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{COMm} = \frac{I_{2016}}{I_{2005}} \cdot C_{diseño}^o \cdot F_d \quad 3-16$$

Donde:

- I_{2005} , I_{2016} : Índices CEPSE (chemical engineering plant cost index) en los años 2005 y 2016.
- F_d : Factor de corrección de material = 1 [(Viguri 2010)Viguri, 2010].

- $C_{ref, 2005}$: Coste base de referencia calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{diseño}^o = C_{ref,2005} \cdot \left(\frac{HP_{diseño}}{HP_{ref}}\right)^f \quad \text{Ec 3-17}$$

Donde:

- HP_{ref} , $HP_{diseño}$: Potencia consumida del equipo referencia y del equipo a diseñar [HP].
- f : factor de escala igual a 0,77 [Viguri, 2010].
- $C_{ref,2005}$: Precio del compresor Multietapa tomado como referencia en el año 2005 [\$] calculado a partir de la siguiente fórmula:

$$C_{ref,2005} = 7900 \cdot (HP_{ref})^{0,62} [\text{\$}] \quad \text{Ec 3-18}$$

Soplantes e intercambiadores

Para estimar el coste de estos equipos auxiliares se han utilizado las ecuaciones Ec 3-10 y Ec 3-13.

Turbina (TUR_m)

En el caso de la turbina se ha calculado su coste de inversión a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{TURm} = \frac{I_{2016}}{I_{2008}} \cdot C_{TURm}^o \quad \text{Ec 3-19}$$

Donde:

- I_{2008} , I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 2008 y 2016.
- C_{tur}^o : Coste base calculado a partir de la siguiente ecuación teniendo en cuenta los kW producidos por este equipo:

$$C_{TURm}^o = 3644.3 \cdot W^{0,7} - 61.3 \cdot W^{0,95} \quad \text{Ec 3-20}$$

Combustor (COMB-1)

Para el cálculo del coste del Combustor se ha utilizado la siguiente ecuación:

$$C_F = \frac{I_{2016}}{I_{2006}} \cdot F_p \cdot C_F^o \quad \text{Ec 3-21}$$

Donde:

- I_{2006}, I_{2016} : Índices CEPPI (chemical engineering plant cost index) en los años 2006 y 2016.
- F_p : Factor corrección de presión, que este caso, es igual a 1.
- C_w^o : Coste base calculado a partir de la siguiente ecuación teniendo en cuenta los kW producidos por este equipo y una serie de parámetros:

$$C_F^o = 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log w + K_3 \cdot |\log w|^2)} \quad 100 < w \text{ [kW]} < 100.000 \quad \text{Ec 3-22}$$

Donde:

- W : kW producidos por el equipo [kW].
- K_1, K_2, K_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 7,349, -1,167 y 0,203 respectivamente.

Bomba de vacío (BV-001)

El coste necesario para la bomba de vacío se ha calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{VB} = 4.200(60 \cdot G_{O_2,permeado} \cdot R \cdot \frac{T_e}{P_e})^{0,55} \quad \text{Ec 3-23}$$

Donde:

- $G_{O_2,permeado}$: Caudal total de oxígeno permeado (kmol/s).
- R : Constante de los gases ideales igual a 8,314(kJ/kmol·k).
- T_e : Temperatura a la entrada (K).
- P_e : presión a la entrada (kPa).

Economizador (ECO-ITM)

El coste referente al economizar se ha calculado atendiendo a la ecuación:

$$C_{eco} = \frac{I_{2016}}{I_{2009}} \cdot F_p \cdot F_{bm} C_F^o \quad \text{Ec 3-24}$$

Donde:

- I_{2009}, I_{2016} : Índices CEPPI (chemical engineering plant cost index) en los años 2009 y 2016.
- F_p : Factor corrección de presión, que este caso, es igual a 1.
- F_{bm} : Factor de corrección de material igual a 2,9.

- C_{econ}^o : Coste base de referencia del equipo calculado con la siguiente ecuación:

$$C_{econ}^o = \begin{cases} 10^{(K_1+K_2 \cdot \log A + K_3(\log A)^2)} & A < 10.000 \text{ m}^2 \\ \frac{A}{10.000} \cdot 10^{(K_1+K_2 \cdot \log 10.000 + K_3(\log 10.000)^2)} & A \geq 10.000 \text{ m}^2 \end{cases} \quad \text{Ec 3-25}$$

Donde:

- A: Área de contacto en el economizador [m^2].
- K_1 , K_2 , K_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 4, 0,3698 y 0,0025 respectivamente.

Membrana

El coste de este equipo es, quizás, donde hay más incertidumbre de cálculo, puesto que su estado actual de desarrollo se encuentra a escala de laboratorio, capaz de trabajar con valores muy por debajo a las cantidades requeridas a escala industrial. Según bibliografía, su estimación económica se puede realizar por escalado en base al grado de permeabilidad ($\text{J}O_2$) o en base al área efectiva necesaria para conseguir el oxígeno permeado deseado [P.A. Armstrong 2014; Castillo 2011b; Carbo et al. 2009; Atrens et al. 2011; Ito et al. 1997; Jain 1989; Matson et al. 1986; Smith et al. 2001; Robertson 2006]. De las dos alternativas, se ha tomado como base de cálculo el área efectiva puesto que es un parámetro que se ve afectado por la configuración ITM seleccionada y ha sido resultado de la fase de modelización. Todo ello, se resume a partir de las siguientes ecuaciones

$$C_{memb} = \frac{I_{2016}}{I_{1988}} \cdot C_{diseño}^o = \frac{I_{2016}}{I_{1988}} \cdot C_{diseño}^o \cdot A_{eff} \quad \text{Ec 3-26}$$

Donde:

- I_{1988} , I_{2016} : Índices CEPSE (chemical engineering plant cost index) en los años 1988 y 2016.
- $C_{ref}^{o 2009}$ coste de referencia para la configuración i en el año 1988 que contempla al sistema completo de unidad ITM y que, en base a la referencia es igual a $75\$/\text{m}^2_{\text{membrana}}$.
- A_{eff} es el área efectiva de la configuración i necesaria en la unidad ITM calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$A_{eff_{confi}} = GO_{2,permeado} (\text{mol/s}) / J_{O_2,diseño_{confi}} \quad \text{Ec 3-27}$$

- $G_{O_2\text{permeado } i}$: Caudal de oxígeno permeado a través de ITM en la configuración i .
- $J_{O_2,\text{diseño}}$: Flujo de oxígeno permeado calculado a partir de la ecuación de Wagner (sección 2.2.2 para su definición) durante la modelización.

Una vez conocida el área efectiva de la unidad ITM y, con objeto de estudiar la viabilidad de fabricación e implantación, se ha realizado un diseño conceptual de cada configuración ITM estudiada en este trabajo. Atendiendo al trabajo realizado por Vente et al en 2005, la unidad ITM esta confinada en una serie de módulos, donde las membranas adoptan geometría tubular (Figura 3-12), por presentar mejores problemas durante la fabricación y sellado [Vente van et al. 2006].

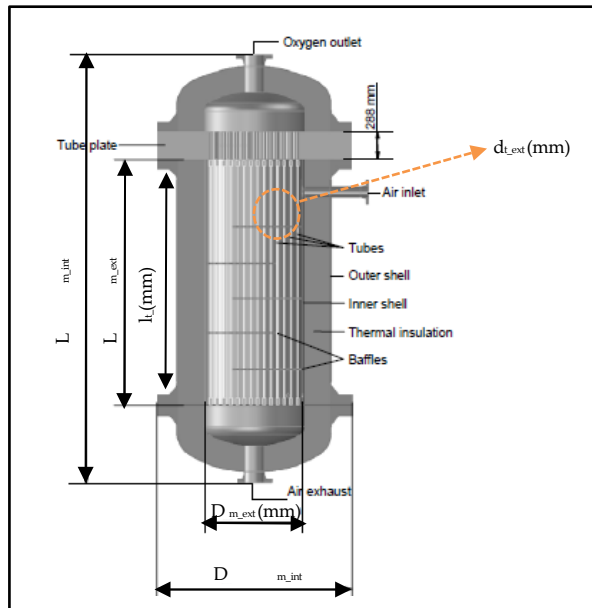


Figura 3-14 Diseño conceptual de un módulo de geometría tubular [Vente van et al. 2006]

Evaluación de membranas avanzadas de transporte iónico para su integración en sistemas de oxcombustión

A continuación, se presenta la Tabla 3–21 donde se describe, de manera resumida, el diseño conceptual de la unidad ITM para cada caso estudiado

Tabla 3–24 Diseño conceptual de la unidad ITM de geometría tubular para cada configuración estudiada basado en el procedimiento de cálculo de *Vente van et al. 2006*

| Pasos realizados para el diseño conceptual | | |
|--|--|---------------------|
| Paso1: Fijar las suposiciones de ciertos parámetros partiendo de una geometría tubular [Engels et al. 2010; Vente van et al. 2006; Drioli, Curcio, and Fontanovana, n.d.] | | |
| Diámetro externo de los tubos fabricados de material ITM: | d _{tubo} (19 mm) | |
| Longitud de los tubos fabricados de material ITM: | l _{tubo} (2550 mm) | |
| Relación entre la longitud interna del módulo (L _{m int}) y el diámetro interno del módulo (D _{m int}): | R (2,55) | |
| Espesor de los tubos fabricados de material ITM: | d _{mem} (0,6 mm) | |
| Densidad de empaque en el interior del módulo: | A _{int} (350 m ² /m ³) | |
| Densidad de empaque porcentual con disposición hexagonal de los tubos: | Φ _{hexagonal} (90,7 %) | |
| Paso 2: Determinación de Geometría de módulos (N _t , D _{m int} , L _{m int} , D _{m ext} , L _{m ext}) resolviendo un sistema de tres ecuaciones | | |
| Ecuaciones: | $A_{int} = \frac{4 \cdot n_t \cdot d_t \cdot l_t}{D_{m int}^2 \cdot L_{m int}}; \Phi_{hexagonal} = n_t \frac{d_t^2}{D_{m int}^2}; L_{int} = R \cdot D_{m int}$ | |
| D _{m int} y L _{m int} : Diámetro y longitud interna del módulo | D _{m ext} y L _{m ext} : Diámetro y longitud interna del módulo | |
| n: Número de tubos fabricados de material ITM repartidos de manera hexagonal en cada módulo | | |
| Paso 3: Determinación del área cada tubo (A _t), módulo (A _m), así como el número de módulos (N _m) necesarios para satisfacer el área efectiva [Vente, 2005] | | |
| $A_m (m^2) = A_t \cdot n_t$ | $A_t (m^2) = \pi \cdot d_t \cdot l_t$ | $N_m = A_{eff}/A_m$ |

Paso 2: Determinación de la inversión total (CTI)

En base a la información presentada por el DOE [Agency 2002], el capital total de inversión se determina por medio de unos cálculos secuenciales (Tabla 3–22) que parten de la suma del coste de los equipos o unidades principales más auxiliares (resultado del Paso anterior).

Tabla 3–25 Resumen bases metodológica para determinar costes CTI [Agency 2002]

| Concepto | Parámetro económico | Factor |
|------------|--|-------------------|
| 1 | Coste de equipos principales | - |
| 2 | Coste de Equipo Auxiliares | - |
| A | Coste de los equipos más sus auxiliares | Suma (1+2) |
| 3 | Instrumentación | 0,1·A |
| 4 | Impuesto sobre la venta | 0,03·A |
| 5 | Trasportación | 0,05·A |
| B | Costes del equipo adquirido | 1,18·A |
| 6 | Cimientos y soportes | 0,04·B |
| 7 | Manejo | 0,5·B |
| 8 | Sistema eléctrico | 0,08·B |
| 9 | Tuberías | 0,01·B |
| 10 | Aislamientos para sistema de conductos | 0,07·B |
| 11 | Pintura | 0,04·B |
| DC | Costo de la instalación directa | 0,74·B |
| 12 | Ingeniería | 0,01·B |
| 13 | Gastos de construcción y de campo | 0,2·B |
| 14 | Honorarios del contratista | 0,1·B |
| 15 | Inicio de obra | 0,01·B |
| 16 | Prueba de rendimiento | 0,01·B |
| 17 | Contingencia | 0,03·B |
| IC | Costo Indirecto Total | 0,26·B |
| CTI | Inversión total de la instalación | DC+IC |

Paso 3: Determinación de la anualización del coste de inversión (CTIa):

Para la determinación de los costes de producción de energía eléctrica y de captura, es necesario anualizar la inversión requerida a lo largo de la vida útil de la planta. Este resultado permite comparar y operar costes de inversión con coste fijos y variables de operación y mantenimiento. A fin de

homogeneizar el proceso de análisis, se han considerado tecnologías con similares riesgos de inversión, con una vida útil de 20 años, periodo de construcción de 3 años y una tasa de interés del 7% anual. La ecuación utilizada para realizar la anualización del coste de inversión es la indicada como ecuación Ec 3-26:

$$CTI_a = \frac{CTI}{\frac{(1+i)^n - 1}{i(1+i)^n}} \quad \text{Ec 3-28}$$

Paso 4: Determinación de Costes total de producción anuales (CTP)

Como se observa en la Tabla 3–26, los costes anuales contemplan una serie de conceptos económicos, los cuales se clasifican entre Costes directos anuales (CDA) y Costes indirecto anuales (ICA). En cuanto al método de cálculo, resaltar que en algunos conceptos como la mano de obra y el mantenimiento se ha aplicado un criterio más o menos estricto en base a dos categorías (tecnología consolidada o tecnología emergentes). En el caso de una tecnología consolidada, como son las áreas de ciclo termodinámico, caldera LFC, auxiliares, unidad SCR y unidad FM, el método de cálculo será menos estricto. En cambio, en unidades como la Unidad ITM o la unidad de filtración en caliente al ser tecnologías de segunda generación y estar en fase de desarrollo, se aplicará un criterio más estricto puesto que se entiende que, en un primer momento, ambas tecnologías serían más complejas de manejar y operar.

En cuanto a los costes variables, el método de cálculo se ha sectorizado por unidades, ya que no todos los conceptos mostrados en la Tabla 3–23 se consumen en todas las secciones de la instalación. De cualquier manera, el coste de cada uno de los consumibles se determinará de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$CV_{consumible,ix} = P_{consumible,ix} \cdot PC_{ix} \cdot \text{Factor de capacidad} \quad \text{Ec 3-29}$$

Donde:

- $CV_{consumible,ix}$ (\$/a) es el coste variable anual del consumible i de la unidad x . Dicha la unidad x puede ser zona caldera, ciclo termodinámico, unidad ITM, unidad SCR o unidad de filtración de partículas.
- PC_{ix} es el parámetro de cálculo del consumible i de la unidad x . Su unidad dependerá del consumible y de cómo se exprese el precio de

dicho consumible.

- $P_{\text{consumible, ix}}$ es el precio del consumible i de la unidad x anual. Su unidad queda resumida en la Tabla 3–26.
- Se ha supuesto un factor de capacidad igual al 85 %.

Tabla 3–26 Resumen bases metodológica de costes anuales [Agency 2002]

| Costes anuales directos (CDA) | | | | | |
|---|---------------------|-------------------------|--|-----------------------|-------|
| | Conceptos | h/turno | Turnos | \$/h | |
| Costes Fijos (CFA) | Mano de obra | Operarios | 2* | 3 | 17,26 |
| | | Supervisor | 0,15·Coperador (15% de las horas del operador) | | |
| | Mantenimiento | Mano de obra | 1,00** | 3,00 | 17,74 |
| | | Materiales | 1·Coperador (100% del coste de mano de obra) | | |
| | Partes de repuestos | | Depende de la unidad que se esté analizando económicamente | | |
| | Ítem | Precio (\$/unidad) | Ítem | Precio (\$/unidad) | |
| Costes Variables Consumibles | Carbón (FUEL) | 100 \$/t carbón | Auxiliares Ciclo | 1\$/ 1.000 GAL | |
| | Caliza | 10 \$/t caliza | Gas Natural | 0,06\$/m ³ | |
| | Agua | 0,038 \$/m ³ | Otros consumibles | 6\$/MMBtu | |
| | Amoniaco | 0,122 \$/ lb amoniaco | Reposición Catalizador | 290\$/ft ² | |
| Costes Variables Deposición de Residuos | Fly and Bottom Ash | 8,00 \$/t cenizas | Residuos | | |
| Costes anuales indirectos (ICA) | | | | | |
| Concepto | | | Coste | | |
| Gastos generales | | | 60% CFA | | |
| Cargos administrativos | | | 2% CTI | | |
| Impuestos sobre la propiedad | | | 1% CTI | | |
| Aseguradora | | | 1% CTI | | |
| Coste total de producción anual (CTP) | | | | CDA+ICA | |

Paso 5: Parámetros de análisis económico (LCOE, Coste CO₂ capturado y Coste CO₂ evitado:

Con objeto de facilitar la comparativa entre los casos de estudio seleccionados y, en base a la bibliografía consultada, se han definido tres parámetros clave, los cuales se describen a continuación:

Levelized cost of electricity (LCOE)

Coste de la electricidad expresado en dólares actuales (2016) por kilovatio hora neto. Para calcular este parámetro se ha empleado la Ecuación Ec 3-28 [Christie et al. 2007; Coal 2010; Veatch 2004]:

$$\text{LCOE}_p (\text{M}\$/\text{MWh}) = \frac{(\text{CTI}_a) + (\text{CDA}) + (\text{ICA})}{0,85 \cdot P_{\text{neto}} \cdot 360 \cdot 24} \quad \text{Ec 3-30}$$

Donde:

- El numerador se corresponde a la suma de los costes anualizados de inversión y todos los costes anuales (fijos y variables) (M\$/a).
- El denominador se calcula como el producto del balance de potencia, obtenido a partir de la simulación y modelado de cada equipo y la potencia del ciclo (863 MW_{b,e}), y el factor de capacidad de la planta (85%).

Coste CO₂ capturado

El coste por tonelada de CO₂ capturado se calcula a partir de la Ecuación Ec3-31 [Christie et al. 2007; Coal 2010; Veatch 2004]:

$$\text{Coste}_{\text{CO}_2 \text{ capturado}} [\$/\text{ton}] = \frac{(\text{LCOE}_{\text{with removal}} - \text{LCOE}_{\text{w/o removal}}) [\$/\text{MWh}]}{\text{CO}_2 \text{ removed} [\text{ton}/\text{MWh}]} \quad \text{Ec3-31}$$

El cálculo de este parámetro requiere la definición de un caso de referencia sin captura, el cual se ha escalado a partir de la información de una instalación de similares características del caso base definido para esta actividad [Chiesa, 2013].

La ecuación Ec3-31 recoge la relación entre la diferencia de costes por megavatio hora entre las alternativas con captura y el caso de referencia sin

captura y las toneladas de CO₂ capturado específicas (por megavatio hora neto producido). El balance de CO₂ capturado ha sido obtenido a partir de la simulación de cada caso.

Paralelamente y, con vista a comprobar si las alternativas evaluadas en este trabajo resultan más ventajosas frente al sistema convencional existente, se ha realizado los mismos cálculos para un proceso de oxidación dotado de un sistema comburente vía ASU (Caso Base).

Coste CO_{2, evitado}

El coste por tonelada de CO₂ evitado se calcula a partir de la ecuación Ec3-32 [Christie et al. 2007; Coal 2010; Veatch 2004]:

$$\text{Coste } CO_{2, \text{evitado}} \left[\frac{\$}{\text{ton}} \right] = \frac{\left(LCOE_{\text{with removal}} - LCOE_{\text{w/o removal}} \right) [\$/\text{MWh}]}{\left(\text{Emissions}_{\text{w/o removal}} - \text{Emissions}_{\text{with removal}} \right) [\text{ton}/\text{MWh}]} \quad \text{Ec3-32}$$

Esta ecuación recoge el cociente entre la diferencia de costes por megavatio hora entre las alternativas con captura y el caso de referencia sin captura y las toneladas de CO₂ específicas (por megavatio hora neto producido) que no son emitidas al implementar cada tecnología. El balance de CO₂ evitado ha sido obtenido a partir de la simulación de cada caso.

3.2 Programa experimental

Como parte complementaria al estudio técnico-económico presentado en el apartado 3.1, se ha elaborado un programa de investigación experimental orientado a desarrollar una herramienta que permita analizar y evaluar el comportamiento de materiales ITM en las condiciones de proceso a las que, finalmente, deberán enfrentarse en operación. Es necesario contextualizar que, dado el estado de avance de los materiales utilizado en esta investigación, el estudio de la permeabilidad y conductividad se han dejado fuera del alcance de este trabajo, con vista a realizarlos en una unidad de ensayos de mayor escala, tras la obtención de resultados y conclusiones de esta Tesis Doctoral.

Bajo esta premisa, la metodología llevada a cabo durante el estudio experimental sigue la secuencia cronológica presentada en la Figura 3-15, cuyos puntos clave quedan descritos en las siguientes secciones.

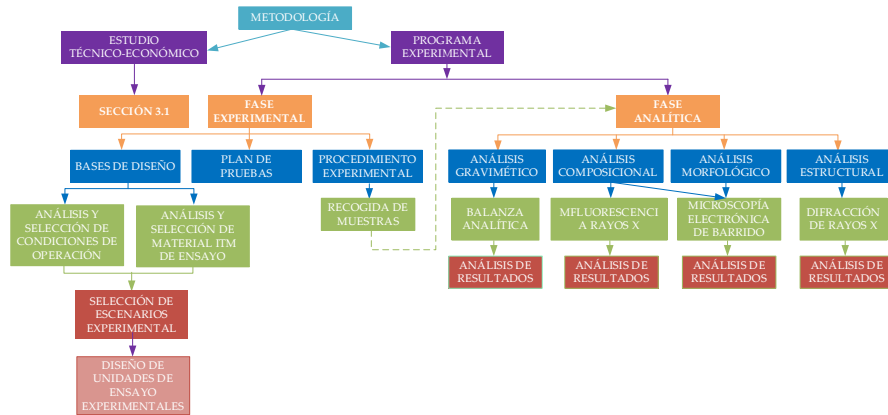


Figura 3–15 Metodología desarrollada durante el programa experimental

Analizando la Figura 3-15, el programa experimental propuesto se ha planificado en dos bloques:

- Fase Experimental: primera parte del programa donde se describe el conjunto de tareas que engloban a los ensayos experimentales, desde la selección de bases de partida (condiciones de operación, materiales ITM objeto de estudios y escenarios), el diseño y montaje de dispositivos de medidas hasta, finalmente, el desarrollo de un plan de pruebas siguiendo un procedimiento experimental que garantiza la máxima repetitividad durante la realización de ensayos.
- Fase Analítica: segundo bloque donde se describen las técnicas de caracterización que permiten evaluar el comportamiento de los materiales ITM antes y después de cada ensayo experimental. En este sentido, este trabajo se ha centrado en analizar la estabilidad química de los materiales utilizando técnicas de análisis gravimétrico, composicional, estructural y morfológico.

3.2.1 Fase experimental

En base a los últimos avances en la oxidación y al estado actual de la tecnología ITM, la idea principal de este trabajo experimental es obtener suficiente información para seleccionar aquellos materiales ITM que, al presentar buena estabilidad química, son aptos para pasar a una fase experimental a mayor escala.

La consecución de esta idea obliga a desarrollar y acondicionar una serie de escenarios experimentales que permitan:

- Caracterizar el efecto de las diferentes atmósferas sobre los distintos materiales ITM, con objeto de identificar el material menos sensible a la degradación al contacto con atmósferas compatibles con la generada por la operación en modo 4-end en un proceso de oxidación.
- Establecer las condiciones específicas de operación para cada uno de los testigos ITM, caracterizando los posibles problemas de degradación que puedan surgir con cada uno de ellos a lo largo de la operación.

Ambos objetivos específicos serán evaluados tras la realización de la fase analítica (3.2.2), donde mediante distintas técnicas de caracterización es posible detectar las diferencias, en cuanto a estabilidad química, entre un mismo material bajo distintas condiciones atmosféricas de oxidación o entre distintas muestras bajo una misma condición atmosférica específica.

3.2.1.1 Bases de diseño

A continuación, se presentan las bases de partida fijadas que delimitarán las pruebas experimentales:

3.2.1.1.1 Análisis y selección de Materiales ITM

Como se ha mencionado en el sub-apartado 1.2, este trabajo de investigación se enmarca dentro de las actividades del proyecto AvantO₂_II, en colaboración con Inabensa (líder del proyecto) y el instituto de tecnología química (ITQ) de la universidad politécnica de Valencia (responsable del desarrollo de los materiales para la fabricación de las membranas en el

proyecto). Bajo esta premisa y, una vez estudiado la naturaleza y composición de los materiales ITM comúnmente empleados (sección 2.2.4), se preselecciona una serie de materiales, de los cuales el ITQ de Valencia envía un total de 8 tipos de muestras, cuya composición y nomenclatura se recoge en la Tabla 3–27.

Tabla 3–27 Lista de muestras empleadas durante el programa experimental

| Código | Nombre Testigo | Código | Nombre Testigo |
|--------|----------------|--------|----------------|
| ITM_1 | LSFC | ITM_5 | CGO-FCO-B3 |
| ITM_2 | FNC-CG | ITM_6 | 60NFO-40CTO-F |
| ITM_3 | CGO-Co | ITM_7 | NFO |
| ITM_4 | 8YSZ | ITM_8 | 40NFO-60CTO-F |

3.2.1.1.2 Análisis de las condiciones de operación

A la hora de fijar las condiciones de operación en el plan de pruebas se ha tenido en consideración dos aspectos: en primer lugar, se ha realizado una búsqueda bibliográfica para analizar y evaluar qué aspectos operacionales han considerado otros trabajos similares a esta investigación (Tablas 3–28 y 3–29); seguidamente, se ha analizado las especies gaseosas presentes en un proceso de oxidación reproduciendo las bases de partida fijadas durante el estudio técnico-económico (composición gaseosa procede de una caldera de lecho fluido circulante en modo oxidación que utiliza carbón antracítico como combustibles).

Tabla 3–28 Aspectos operacionales bibliográficos sobre materiales ITM

| Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | | Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | |
|-------------------------|-----------------|---|--------------------|---------------------|-----------------|---|--------------------|
| | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) | | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) |
| Ramasamy, 2017 | 200 | Mezcla CO ₂ /H ₂ O/O ₂ /SO ₂ (0-100/0-2,5/0- 5/0-250ppm) | - | Zhang,2015 | 130 | Mezcla CO ₂ /He (0-10/100-90) | 75-150 |
| Franke, 2016 | - | 0-600 ppm NO | 25-50 | Chen, 2014 | - | Mezcla CO ₂ /N ₂ (80 / 20) | 100 |
| González, 2016 | - | 100 % Ar | - | Gaudillere, 2014 | 150 | 100% Ar o CO ₂ | 300-500 |
| Ramanchandra, 2016 | - | 100 % H ₂ | 200 | Balaguer, 2013 | 76 | 100% Ar o CO ₂ | - |
| García-Fayos, 2015 | 24-100 | Mezcla Ar/CO ₂ (0-100/0-100) | - | He, 2013 a | - | Mezcla He/ O ₂ / SO ₂ 30 / 5/ 15 | 5 |
| García-Fayos, 2015 a | 1 | Mezcla CO ₂ / 250 ppm SO ₂ Mezcla 100 % Ar o CO ₂ | 300 | Nemilallah, 2013 | - | Mezcla CH ₄ /CO ₂ (2,5-90 / 97,5-10) | - |

Tabla 3–29 Aspectos operacionales bibliográficos sobre de trabajos utilizados para estudiar el comportamiento de materiales ITM (cont.)

| Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | | Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | |
|--------------------|--------------|--|------------------|----------------|--------------|--|-----------------|
| | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) | | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) |
| Serra, 2013 | - | 100 % Ar | 300-750 | Meng, 2009 | - | 100 % He | 15 - 60 |
| García-Fayos, 2012 | - | 100 % Ar | 300-750 | Bose, 2009 | - | 100 % He o Ar | 2500 |
| Jolomi, 2012 | - | 100 % He o Ar 100 % CO ₂ | - | Doz, 2009 | - | 100% Ar | 20,8 - 334 |
| Kirchen, 2012 | - | Mezcla CO ₂ /CH ₄ | 465-500/ 0-35 | Ellet, 2009 | 20 - 100 | Mezcla O ₂ /N ₂ /CO ₂ /H ₂ O 1-43 / 8-99 / 10 - 67 / 0 - 20 | 1.000 |
| Tan, 2012 | 100 | 100 % CO ₂ | 100-200 | Sunarso, 2008 | - | 100 % He o Ar | - |
| Rutkowski, 2012 | - | Mezcla CO ₂ /He (0-12/100-88) | - | Tan, 2008 | 0,33 | - | 15,2-51,9 |
| Balaguer, 2011 | 0,1 | 100% Ar Mezcla Ar /CH ₄ | 200 | Zang, 2008 | - | 100 % He | 20 - 260 |
| Baumam, 2011 | - | 100% Ar | 400 | Alan, 2007 | 1,3 – 192 | 100 % He | 9 – 172 |
| Lobera, 2011 | - | Mezcla CO ₂ /Ar Mezcla CH ₄ /Ar | 100 | Sundkinst,2007 | - | Mezcla CO ₂ /O ₂ (72-86/14-28) | - |
| Xing, 2011 | <4 | 100 % CO ₂ | 50 | Yen,2006 | - | Mezcla CH ₄ /O ₂ 70/30 | 100 |
| Engels, 2010 | - | 100 % He | 10 - 100 | Lee, 2003 | - | Mezcla O ₂ /He | 100 |

Atendiendo a la información mostrada en las Tabla 3–28 y 3–29, la mayoría de los estudios consultados utilizan Ar o He como gas de arrastre

para el proceso de separación de oxígeno a través de membranas ITM. Entorno al 36 % de la bibliografía consultada contempla CO₂ puro o mezclado con Ar o He o H₂ y tan sólo tres publicaciones experimentan, en muy bajas concentraciones, con SO₂ o NO.

Si, al mismo tiempo, se analiza las condiciones operacionales de un proceso de oxicomustión dentro de una caldera de lecho fluido circulante, los constituyentes presentes en la composición gaseosa son; CO₂, H₂O, O₂, N₂ (Constituyentes mayoritarios en concentración del orden de unidades porcentuales); NO_x, SO₂, SO₃, HCl, y CO (Constituyentes minoritarios en concentraciones del orden de las ppmv) y elementos trazas (elementos presentes en la Tabla 3–30 con una concentración del orden de los µg / Nm³) [Scheffknecht 2017; Hanloa et al. 2015; Hu 2011; Sekine et al. 2008; T. F. Wall 2007].

Tabla 3–30: Trazas en gases de combustión de carbón [Vejahati et al. 2010]

| Elemento | µg/MJ | Elemento | µg/MJ | Elemento | µg/MJ |
|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| As | 15-100 | Mg | 70-450 | Se | 7-50 |
| Cd | 2-25 | Mo | 15-150 | Sn | 10-50 |
| Cr | 80-500 | Ni | 90-600 | Tl | 10-40 |
| Cu | 60-200 | Pb | 50-300 | V | 20-300 |
| Hg* | 10-35 | Sb | 10-50 | Zn | 70-500 |

- Salvo este elemento, no se dispone de estudios que hagan referencia a cómo pueden verse modificadas estas emisiones en un proceso de oxicomustión respecto a los valores registrados en una combustión convencional [Mitsui et al. 2011].

Atendiendo a todo lo anterior, llama la atención que ningún estudio previo a este trabajo analiza el efecto de todas las sustancias presentes en una corriente de oxicomustión sobre los materiales ITM. En consecuencia, estas evidencias hacen que la línea de investigación de este trabajo se centre en realizar ensayos experimentales que contemplen una composición de gases de oxicomustión, dotando de carácter innovador al trabajo realizado. Bajo esta premisa, se ha decidido fijar varios escenarios, cuyas principales diferencias radican en la composición gaseosa presente en el experimento, su ubicación y

las características específicas de cada uno. Dichos escenarios quedan descritos en la sección 3.2.1.1.3.

3.2.1.1.3 Selección de los escenarios de investigación

Partiendo de los supuestos anteriores, es necesario aclarar que durante la fase experimental surge la posibilidad de utilizar varias localizaciones:

- Planta de ensayos a nivel de laboratorio: escenario ubicado en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ETSI) de Sevilla en el que, partiendo desde cero, se puede diseñar una planta de ensayos capaz de generar una atmósfera artificial, controlada y cuya composición contemplaría los gases mayoritarios y algunos minoritarios de un proceso de oxidación libre de partículas. Este escenario es la primera alternativa barajada para esta Tesis doctoral puesto que permite un diseño cómodo y de fácil acceso para evaluar el comportamiento de los materiales ITM. Las principales características para esta primera alternativa quedan descritas en la sección 3.2.1.1.3.1.
- Planta Piloto de 1,5 MW: instalación ubicada también en la ETSI capaz de operar en modo convencional, oxidación total y oxidación con aire enriquecido. Constructivamente, la planta está dividida en dos secciones: zona de combustión donde se dispone de una caldera de combustible Diesel con 300 Nm³/h de caudal y capaz de generar una composición gaseosa con un rango de CO₂ desde el 15%v/v hasta el 60 %v/v; y zona de captura de CO₂ cuyo proceso responde básicamente a la concepción clásica de un sistema cíclico de absorción química con regeneración.

Dada la capacidad para generar una corriente de gases en unas condiciones reales de oxidación, esta planta piloto cumple los requisitos para que sea una buena candidata como escenario. No obstante, esta instalación se ha reservado para implantar una unidad de separación ITM a escala semi-industrial que, actualmente, se encuentra en vías de desarrollo y que permitirá un estudio pormenorizados de los materiales ensayados con éxitos en este Tesis doctoral.

- Planta piloto de 30 MW: instalación seleccionada Constructivamente, esta

instalación está dotada de un proceso de oxidación capaz de quemar carbón en una caldera LFC; seguido de un sistema de tratamiento de final de línea (De-NO_x + FM) más una unidad de compresión y purificación de CO₂.

Esta localización resulta ser atractiva ya que permite la caracterización del material ITM con gases reales (mayoritarios, minoritarios y trazas), permitiendo así contrastar los resultados obtenidos, con los ensayos realizados en el escenario 1. Los trabajos llevados a cabo en estas instalaciones aportan como valor añadido a la realización de ensayos en una caldera de LFC capaz de operar en condiciones de oxidación. Además, este escenario guarda gran similitud con el Caso 1 del estudio técnico-económico. La descripción de esta segunda unidad de ensayo se describe en la 3.2.1.1.3.2.

3.2.1.1.3.1 Diseño de la unidad de ensayo (UE1) para el Escenario 1 (Escala laboratorio)

En el caso del primer escenario se ha desarrollado una planta a escala laboratorio cuya versatilidad permite la realización de ensayos en diferentes condiciones de temperatura, presión y composición de gases. Dicha instalación responde al esquema representado en la Figura 3-16.

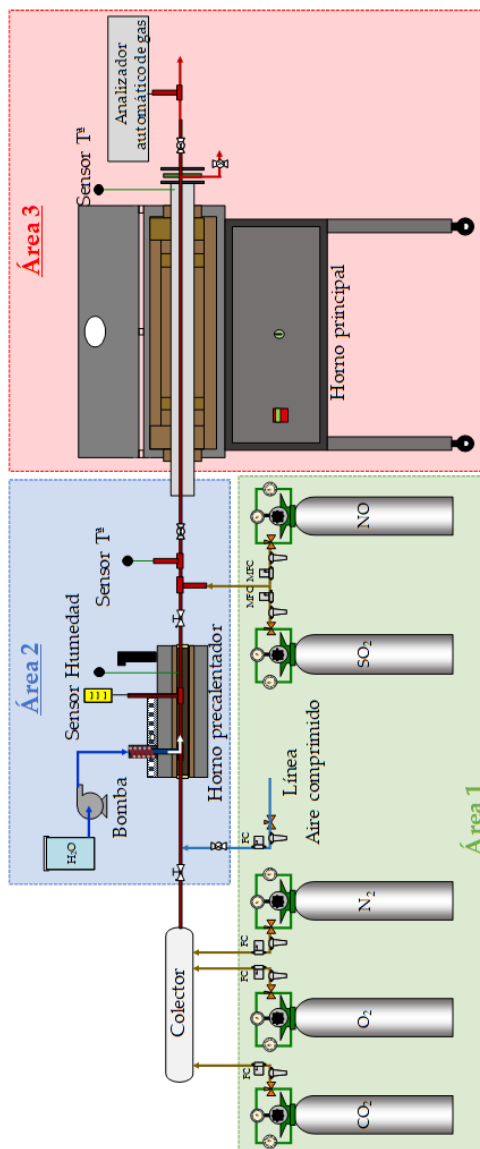


Figura 3-16 Diagrama de la instalación UE1 para el Escenario 1 [Diseño y elaboración propia]

Las bases de diseño utilizadas para los principales parámetros constructivos y de operación han sido:

- Composición de la corriente gaseosa generada: se considerará exclusivamente componentes mayoritarios más algunos minoritarios (NO y SO₂) cuya horquilla de valores ha sido fruto de realizar un balance de materia tras la oxicomustión de un carbón antracítico bajo los supuestos de: 4 % v/v de oxígeno a la salida de la caldera; 100% de pureza de oxígeno como comburente; y transformación total del S contenido en el carbón en SO₂. En la Tabla 3-31 se recogen los valores límites de composición propuestos durante el diseño de la planta de ensayos.

Tabla 3-31 Valores límites de composiciones durante el diseño de la planta de ensayos

| Gases de combustión | CO ₂ (%) | H ₂ O (%) | O ₂ (%) | N ₂ (%) | SO ₂ (%) | NO _x (ppm _v) |
|---------------------|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------------------------------|
| Mínimo | 50 | 10 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| Máximo | 80 | 50 | 5 | 1 | 6 | 1.500 |

- Temperatura. El otro parámetro fundamental tenido en cuenta durante el diseño y la construcción de la planta experimental, ha sido la temperatura. En base al estudio realizado durante el desarrollo de la sección 2.2.3 (Conceptos y condiciones de operación), este parámetro puede oscilar entre los 700 y 900°C.

Como se observa en la Figura 3-16, la instalación cuenta con tres grandes áreas, cuyas características generales son:

- Área I. Zona de generación de las diferentes composiciones gaseosas a partir de botellas presurizadas desde la zona de almacenamiento. Los gases utilizados para la generación de la atmósfera artificial empleada en los ensayos se clasifican en: mayoritarios (CO₂, O₂ y N₂) y minoritarios (SO₂ y NO) que, por cuestiones de afino en el control de composición, se incorporan tras el sistema de precalentamiento y humidificación.

- Área II. Zona de dosificación de vapor de agua a la corriente gaseosa mediante un sistema de inyección y horno precalentador de dos cuerpos con temperatura regulable.
- Área III. Zona de operación con membranas. La planta dispone de un segundo horno dotado de circuito de entrada y salida de gases con válvulas de cierre en los extremos, lo cual permite hacer ensayos tanto en continuo, con gases pasantes, como en discontinuo, a modo de autoclave con atmósfera controlada. Este horno está diseñado para de alcanzar temperaturas por encima de 1.000 °C.

1. Construcción y descripción de equipos e instrumentación

Apartado donde se describe cada una de las secciones que componen la instalación de ensayos diseñada para el Escenario 1 de este trabajo.

1.1 Construcción

Como ya se ha mencionado, la planta de ensayos se ubica en las instalaciones de Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla, concretamente, en el edificio de los laboratorios L4 primera planta (L4, P1), exceptuando la zona de almacenamiento de gases. Dicha área, por cuestiones de seguridad, se localiza en una caseta de acero galvanizado, situada en el patio exterior de este mismo edificio (Figura 3-17 y planos de implantación adjuntados en el Anexo II (Planos)).



Figura 3-17 Caseta de gases más centrales descompresoras de la instalación UE1

Los gases procedentes de esta instalación son dirigidos hacia el sistema de generación de mezcla de gases ubicado en el interior del laboratorio (L4, P1). Cada línea procedente de la correspondiente botella se conecta al panel de control por medio de los distintos puntos de servicio. El panel está fabricado en acero inoxidable e incluye controladores másicos, valvulería y filtros requeridos para su correcto funcionamiento (Figura 3-18).

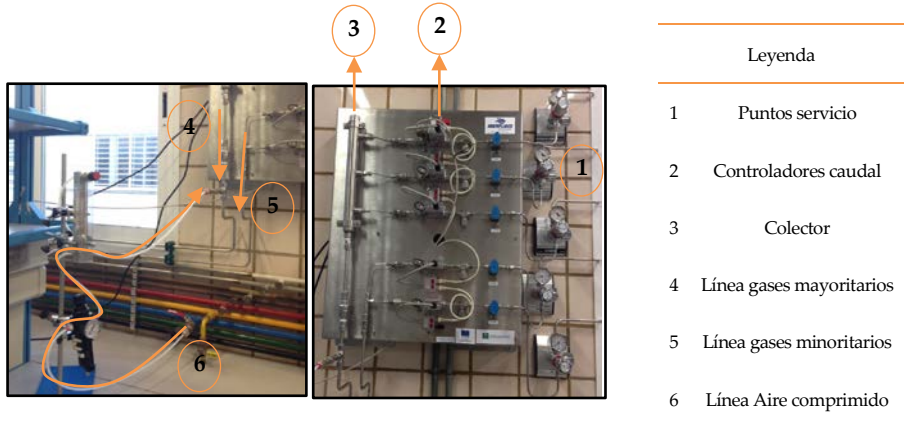


Figura 3–18 Perspectivas del Panel de control de la instalación UE1

A la salida del panel, el sistema se divide en dos líneas:

- Línea principal: tramo donde gases mayoritarios pasan a un colector y se mezclan. Una vez generada la mezcla de gases, esta es dirigida hacia el horno precalentador (**UE1-H-001**) donde se realiza la inyección de vapor de agua y un precalentamiento de la mezcla de mayoritarios más humedad. Previo a la entrada de dicho horno se ha dotado de un picaje que permite la inyección de aire comprimido en el sistema. Dicho picaje cuenta con una válvula de corte, un filtro de partículas y un rotámetro con objeto de controlar el caudal deseado de aire (Figura 3-16). Para minimizar las pérdidas de calor de este sistema, se ha usado como aislante coquilla de lana de vidrio en las conducciones de entrada y salida del equipo (Figura 3-19).



Figura 3-19 Entradas al horno precalentador (UE1-H-001)

Tras la inyección de vapor de agua y precalentamiento (Figura 3-20), se realiza la mezcla con los minoritarios, generándose así la corriente gaseosa problema, con su composición definitiva para la realización del ensayo en la zona III.



Figura 3-20 Sistema de generación de vapor de agua (Tubería con resistencia blindada, panel de control de humedad, bomba peristáltica) desde dos perspectivas de la instalación UE1

- Línea secundaria: tramo en el que se introducen los compuestos minoritarios al sistema. Está conectada a la línea principal en el conducto que une los 2 hornos de la instalación (Figura 3-21). Como este tramo se considera punto frío, se ha instalado una resistencia blindada y se ha recubierto todo el tramo de aislante térmico.



Figura 3-21 Tramo de conexión entre hornos y línea de gases minoritarios de la instalación UE1



Figura 3-22 Vista general de UE1-H-002

A la salida del segundo horno (UE1-H-002), la instalación cuenta con un sistema de refrigeración por agua para la evacuación en condiciones de seguridad de los gases residuales. Además, en la zona de evacuación de gases se ha incluido una purga de condensados y un picaje toma de muestra de gases. Una vez refrigerada, la corriente gaseosa es expulsada al exterior a

través de una campana extractora (Figura 3-23).

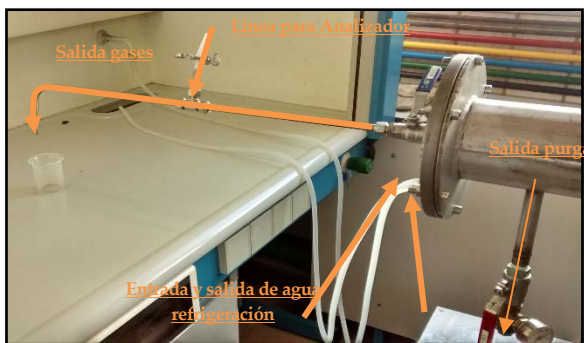


Figura 3-23 Perspectivas de la salida de UE1-H-002

1.II Descripción de equipos e instrumentación

En este sub-apartado se describen y especifican las características técnicas de los equipos principales referidos para la construcción del primer escenario de este trabajo. Posteriormente, se detalla la instrumentación de la planta experimental.

1.II.i Equipos:

Horno precalentador (UE1-H-001)

La misión principal de este equipo es precalentar la corriente de gases mayoritarios. Las características principales son:

- Presenta una carcasa (Figura 3-23) de dimensiones 527x259x318 mm. Internamente este equipo tiene dos cuerpos de calentamiento independientes hasta 300 °C cada uno, cubiertos por una estructura de material refractario 100 mm de diámetro. El control de temperatura del sistema se realiza mediante un panel de mandos con dos controladores West 6100 con alarma de seguridad contra sobrecalentamientos.

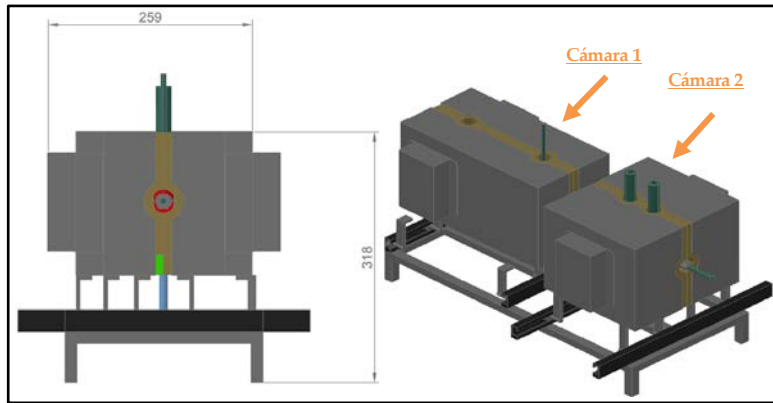


Figura 3–24 Perspectivas de UE1-H-001 para instalación de ensayos para el Escenario 1 [Elaborado por Atercan]

Como se observa en la Figura 3-25, la posición de estas cámaras es regulable por medio de un sistema de desplazamiento compuesto por guías y ruedas. Todas las partes del horno son desmontables.

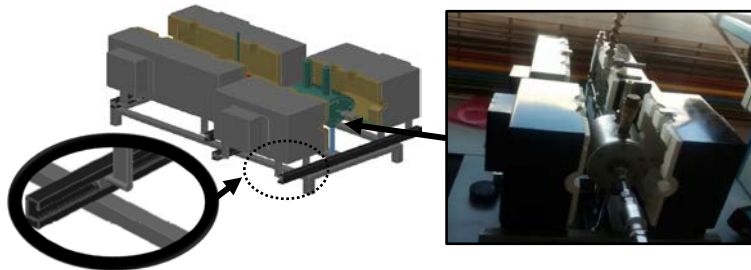


Figura 3–25 Diseño por ordenador y fotografía de las Cámaras de calentamiento de UE1-H-001 [Elaborado por Atercan]

- El equipo cuenta con cuatro picajes, uno para la extracción de una muestra para análisis composicional (AA); otro para la inyección de vapor de agua; y dos para la medición de temperatura y humedad respectivamente. Tanto a la entrada como a la salida principal, el horno cuenta con válvulas antirretorno (Figura 3-26) que evitan el retroceso de

la corriente de proceso.

Por otro lado, el banco de soporte del equipo dispone de un sistema de regulación de altura para su instalación, siendo todas las partes del horno desmontables.



Figura 3-26 Diseño por ordenador y fotografía de detalles internos de las Cámaras de calentamiento de UE1-H-001 [Elaborado por Atercan]

Horno principal (UE1-H-002)

Este equipo permite mantener las condiciones de composición de gases y de temperatura adecuados a cada tipo de atmósfera programada en el plan de pruebas. Para ello, este equipo cuenta con:

- Una carcasa (Figura 3-27) de 834x633x392 mm, cuyo interior dispone de recinto cilíndrico cerámico de 114,3 mm de diámetro externo y tapones refractarios.

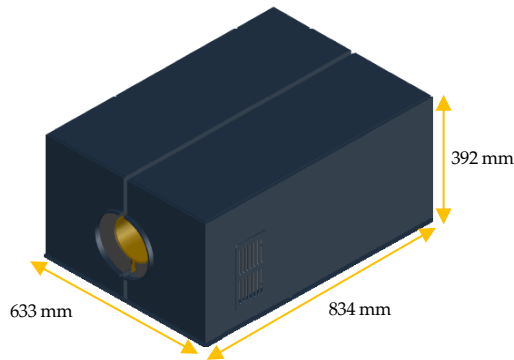


Figura 3–27 Carcasa exterior del horno UE1-H-002 [Elaborado por Atercan]

- Internamente dispone de una mufla tubular de acero refractario AISI 310 con una longitud total de 1100 mm. El primer extremo incluye una tapa soldada al horno con orificio roscado para entrada de gases reactivos. El segundo extremo acaba en una brida dotada de sistema de refrigeración con líquido y un orificio roscado por donde salen los gases. Además, se ha instalado una purga para la evacuación de posibles condensados. La entrada de los gases se realiza a través del conducto de entrada, situado en la parte frontal y el extremo interior al horno incorpora una boquilla con orificios para distribuir uniformemente los gases.
- Como se muestra en la Figura 3-28, el equipo cuenta con una estructura de soporte independiente y con ruedas de desplazamiento en la que se monta un panel de control que incluye: controlador eurotherm 2416 de 4 programas y varios segmentos para rampas, mantenimiento y finalización de proceso; y sistema de alarma de seguridad contra sobrecalentamiento.

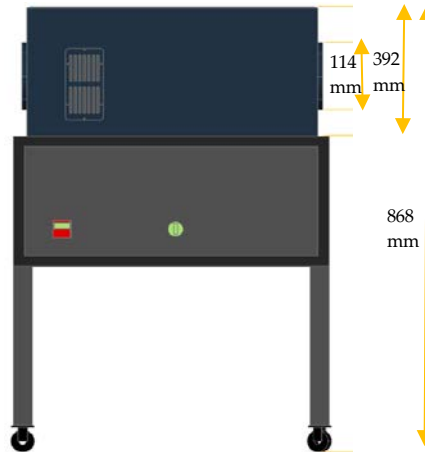


Figura 3-28 Soporte estructural donde va apoyado el horno UE1-H-002
[Elaborado por Atercan]

Bomba peristáltica (UE1-B-001)

Equipo auxiliar utilizado para impulsar agua destilada desde un depósito hasta el sistema de generación de vapor de agua (UE1-CA-001). Se ha seleccionado una bomba peristáltica de la marca Kronos (Figura 3-28), cuyas principales características son:

- Campo de trabajo oscila entre los 2 L/h hasta 2 mL/h con una presión nominal de hasta 3 bar.
- El medio de dosificación se consigue por medio de la compresión del rotor sobre el tubing, lo cual evita la necesidad de manguera y asegura una manipulación suave de los medios de medida.
- Equipo multifuncional con 6 configuraciones diferentes (Figura 3-29), en función a las necesidades del proceso.

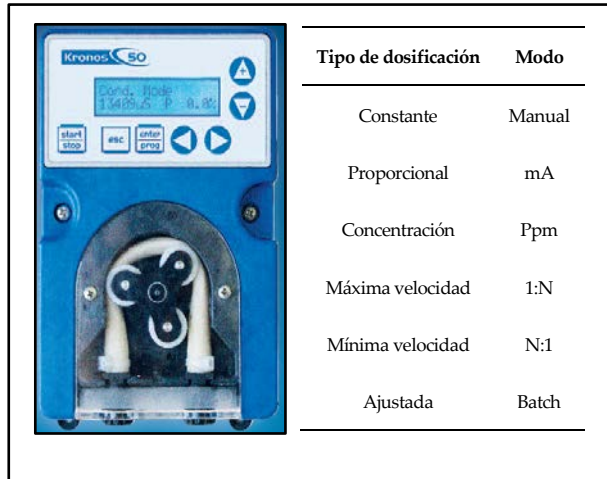


Figura 3–29 Imagen de Bomba peristáltica (UE1-B-001) y modo de operación

Filtros de partículas (F-001 ÷ F-006)

Con objeto de proteger los diferentes equipos de medida e impulsión de la instalación, se ha incluido un total de 5 filtros de partículas aguas arriba de los instrumentos. En concreto, se ha seleccionado:

- 1 filtro de la marca T HOKE de AISI 316 con juntas de teflón y conexión ¼ in OD rácor de compresión Gyrolok.
- 4 filtros de la marca T HOKE de material AISI 316 con juntas de teflón y conexión 1/8 in OD rácor de compresión Gyrolok.
- Por otro lado, se ha incluido un sexto filtro en la línea de aire comprimido, además de su correspondiente sistema de valvulería.

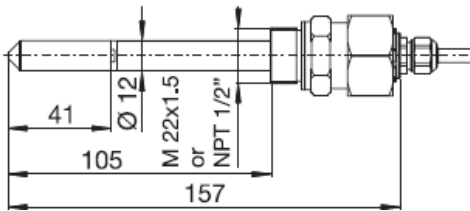
Higrómetro (UE1-HR-001)

Analizador de la marca JUMO encargado de medir el contenido de humedad presente en la mezcla de gases circulante y cuyas características

principales se adjuntan en la Tabla 3–32:

Tabla 3–32 Características principales de UE1-HR-001

| Rango de medidas | | |
|---|---|------------------------|
| Humedad relativa (%): 0 – 100 | Temperatura (°C): -70 - 180 | Presión (bar): 0 - 100 |
| Características | | |
| Carcasa resistente a la corrosión | Capacidad de medida en presencia de CO ₂ , O ₂ y N ₂ | |
| Limitaciones con respecto al contenido de gases ácidos en el gas de proceso. | Kit de montaje mediante conexión roscada macho de 22 x 1,5 | |
| Display LCD gráfico con retroiluminación y cuya conexión eléctrica es mediante cables M 20x 1,5 | | |



Sistema de generación de vapor (UE1-CA-001)

El propósito de este sistema es generar el vapor de agua necesario para obtener la mezcla de gases en la corriente principal con el contenido en humedad correspondiente a cada ensayo en las pruebas experimentales (Figura 3-16). Este sistema está compuesto por:

- Tubo de acero inoxidable AISI 316 de 12 mm de diámetro y 120 mm de longitud.
- Resistencia blindada inoxidable, marca TOPE, con termopar tipo J incluido. Como restricción técnica, este equipo no puede rebasar los 600 °C.
- Con vistas a reducir las pérdidas de calor, todo el sistema está aislado con lana de vidrio.

- Para el control del calentamiento, el sistema cuenta con dos controladores de temperatura, uno para la temperatura de proceso y el otro como seguridad para disparar una señal de alarma que salvaguarde a la resistencia blindada (planos de Anexo II).

Soporte de muestreo (SM-001)

Para la adecuada sujeción y manejo de las muestras en el interior del horno principal, es necesario utilizar un porta-cápsulas. Dado que físicamente los testigos ITM tienen una geometría desigual e inferior a 1 cm de diámetro, estas se colocan individualmente en crisoles, previamente enumerados y distribuidos en el interior del mencionado porta-cápsulas, tal como se muestra en la Figura 3-30.



Figura 3–30 Sistema de sujeción de muestras en el interior de UE1-H-002

I.II.ii INSTRUMENTACIÓN

Para finalizar con esta sección, en la Tabla 3–33 se suministra el listado de todos los instrumentos de la planta de ensayos utilizada en el Escenario 1, especificando su localización y una breve descripción.

Tabla 3-33 Lista de instrumentación utilizada en el Escenario 1

| Centrales descompresoras para CO₂, O₂, N₂, SO₂, NO | | | | | |
|---|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| Sistema de suministro de gases localizado en Área I y equipado con purga de gas interna en alta presión El conjunto, montado en base de acero inoxidable, consta de un regulador de presión, dos manómetros y válvula para el gas de purga. La presión de salida oscila entre 2,5 y 14 bar. | | | | | |
| Calentador botella SO₂ | | | | | |
| Manta calefactora ubicada en Área I destinada para cilindros de gas de 230 x 1.600 mm con termostato de control regulable 0/40 °C y 3.000 mm de cable de alimentación, de 230 V. 350 W nominales. | | | | | |
| Medidores / Controladores máscico Bronkhorst HI-TEC para CO₂, O₂, N₂, SO₂, NO | | | | | |
| Controladores máscicos de gases con cuerpo de AISI 316 y juntas vitón ubicados en Área I. Cuenta con una precisión de +/- 0,8 % de la lectura, rango de temperaturas de 0 – 70 °C y con una presión máxima de trabajo de 64 bar. | | | | | |
| Rango de medida(NmL/min) | Rango O ₂ | Rango N ₂ | Rango CO ₂ | Rango SO ₂ | Rango NO |
| | 7,2 a 360 | 1,2 a 60 | 0,104 a 5,2 | 1,2 a 60 | 0,3 a 15 |
| Sistema de válvulas | | | | | |
| Conjunto de válvulas ubicado a lo largo de la instalación cuyas características principales se adjunta en la lista de válvulas incluido en el Anexo III del presente informe. | | | | | |
| Analizador de gases | | | | | |
| Instrumento automático capaz de analizar de CO ₂ , O ₂ , N ₂ , SO ₂ y NO dotado de una Unidad de control y caja analizadora conectados mediante cable de bus de datos. Se puede ubicar tanto en el área II como en el III. | | | | | |
| Termopar Tipo K, tipo J y Pt100 | | | | | |
| Instrumentos localizados en Área II y III necesarios para controlar y medir las temperaturas en el interior de CA-001, H-001 y H-002. Las características principales se adjuntan en la lista de equipos incluido en el Anexo III del presente informe. | | | | | |

3.2.1.1.3.2 Diseño de la unidad de ensayo (UE2) para el Escenario 2 (Escala semi-industrial)

A tenor de lo expuesto en la sección 3.2.1.1.3 (Selección de los escenarios de investigación), se procede a describir la segunda unidad de ensayo del programa experimental. En este caso, el objetivo perseguido es desarrollar una herramienta que permita evaluar el comportamiento de materiales ITM en una atmosfera real de gases procedentes de caldera, resultado de un proceso de oxidcombustión de una instalación piloto semi-industrial. Para ello, la unidad de ensayo desarrollada consiste en un tren de muestreo, cuya sonda de extracción de gases es insertada en el seno de la caldera, concretamente entre el sistema ciclónico y el economizador (línea secundaria de la Figura 3-31).

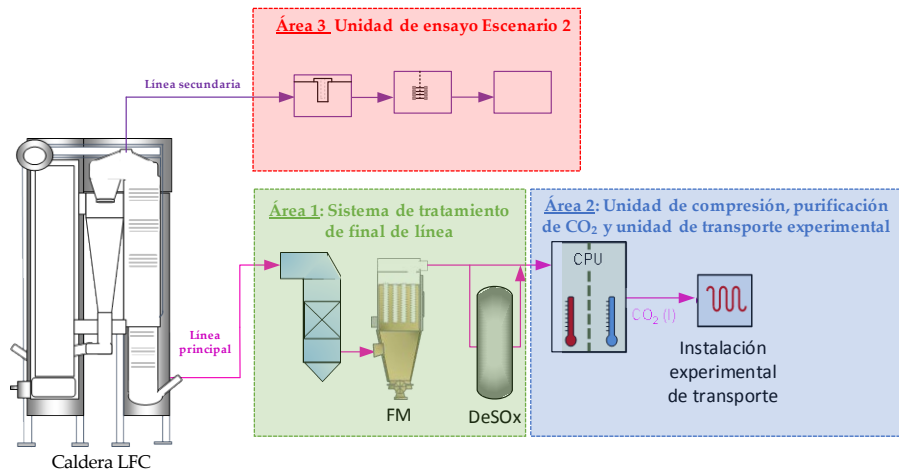


Figura 3–31 Diagrama del esquema de pruebas para el Escenario 2 [Elaboración propia]

Analizando el esquema presentado en la Figura 3-31 y, como ya se ha mencionado, esta unidad de ensayo sigue el esquema propuesto por el “Caso 1 del estudio técnico-económico”, es decir, el tren está dotado de un dispositivo experimental de filtración de partículas en caliente (HF) previo a la localización de las muestras ITM. Así mismo, para llevar a cabo los ensayos con la máxima representatividad de resultados, el tren debe realizar la

extracción y toma de muestras en condiciones adaptadas al flujo de gases de la caldera de LFC. Dicha extracción no sólo permite evaluar el comportamiento de las muestras ITM, sino que también es válido para:

- El estudio y caracterización de las partículas sólidas a alta temperatura recogidas en la zona de filtración del tren, lo cual permite evaluar el comportamiento de la materia mineral en la combustión del carbón, con vista a analizar índices empíricos operativos como los fenómenos de escoriación (slagging) y ensuciamiento (fouling).
- La determinación de la concentración de los componentes gaseosos tales como óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y contenido en humedad. Los datos obtenidos son contrastados en cada momento con los valores proporcionados por la propia instalación en ese punto de la misma.
- El estudio, mediante una segunda etapa de filtración a temperatura controlada, de la posible generación de partículas por condensación de componentes de la fase gaseosa.

1. Construcción y descripción del tren experimental

A continuación, se procede a detallar los distintos elementos que engloban la segunda unidad de ensayo de esta investigación.

1.1 Ubicación de foco de muestreo

La ubicación de la zona de toma de muestras y su geometría son aspectos clave que condicionan el diseño estructural del tren de muestreo en la instalación piloto. Concretamente, se utiliza un picaje instalado tras la zona de lecho donde transcurren las reacciones de combustión y desulfuración de la caldera de LFC. En la Figura 3-32 se presentan sendas fotografías de la localización del punto de toma muestras y zona de trabajo donde se ha ubicado el tren. Entre las especificaciones técnicas consideradas durante el diseño del equipo de trabajo están:

- Boca de muestreo, fabricado de AISI 310, con un diámetro de 2 ½ in NPT y altura de 1,50 m desde la plataforma de trabajo.
- Sellado entre la boca de muestreo y la línea de circulación del gas a lo largo del tren, dada la peculiaridad de operar a unas condiciones de muy

alta temperatura.



Figura 3–32 Punto de muestreo y zona de trabajo disponibles para el Escenario 2

I.II Equipos y materiales del tren de muestreo

Bajo la premisa de las consideraciones técnicas del emplazamiento y, atendiendo a los objetivos buscados, la Figura 3-33 presenta el esquema del tren experimental diseñado, cuyos integrantes se resumen en la Tabla 3–34. El funcionamiento de este tren está basado en los propuestos como método manual de referencia por la normativa EPA para la medición de emisiones de contaminantes en fuentes estacionaras: *EPA Method 8 “Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from stationary sources”* y *EPA Method 4 “Determination of Moisture Content in Stack Gases”* [EPA 1923; EPA, n.d.].

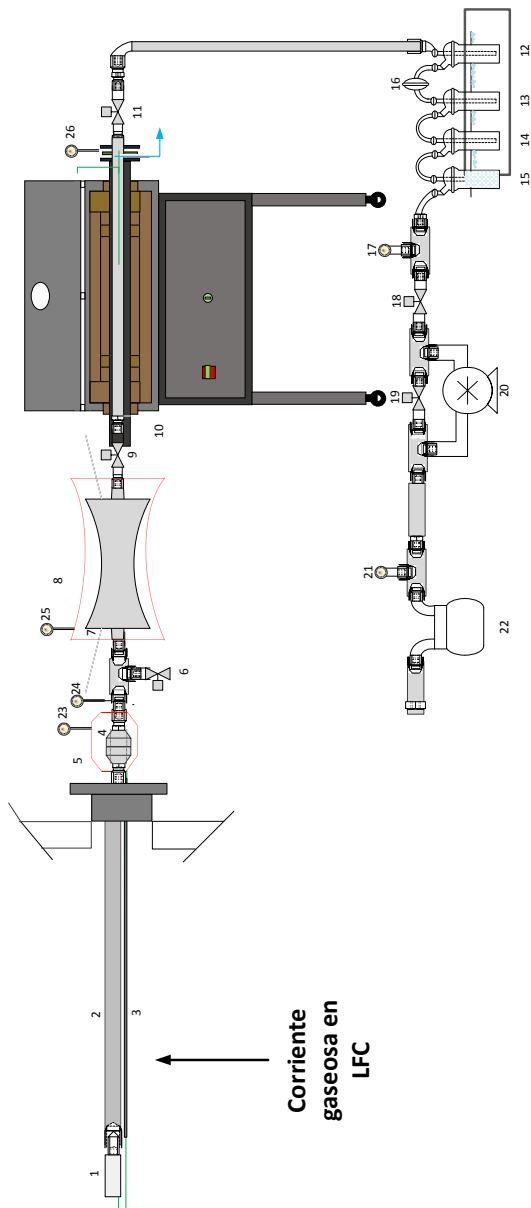


Figura 3-33 Esquema del tren experimental UE2

Tabla 3–34 Elementos integrantes del tren experimental de la segunda unidad de ensayo

| ITEM | SERVICIO | ITEM | SERVICIO |
|------------|---|----------------------------|--|
| 1 | Filtro para alta temperatura (1ª etapa de filtración) | 3, 19, 21, 23, 24, 25 y 26 | Termopares tipo K para control de temperatura a lo largo del tren |
| 2 | Sonda de muestreo | 5 y 8 | Zonas calefactadas para controlar la temperatura del gas a lo largo del tren |
| 4 | Filtro (2ª etapa de filtración) | 9 y 11 | Válvulas para la regulación de caudal de gas |
| 7 | Caudalímetro | 12, 13, 14 y 15 | Absorbedores |
| 6, 19 y 20 | Válvula de entrada de aire comprimido | 18 | Filtro para la determinación de SO ₂ y H ₂ SO ₄ |
| 10 | Horno tubular donde se colocan las muestras ITM para someterlos a las condiciones previstas durante los ensayos | 20 | Bomba de vacío |
| | | 22 | Contador de gas seco |

Para una mejor comprensión del papel que juegan los distintos elementos que componen el tren de muestreo y, previo a su definición individual, es conveniente dar una descripción del funcionamiento en su conjunto.

Una vez ensamblado el tren y, previo al inicio de cada prueba, la metodología de trabajo precisa de la realización de pruebas de estanqueidad que testifiquen la ausencia de fugas o infiltraciones en el recorrido del gas. Tras ello, se realiza una prueba de calentamiento con la que se asegura el correcto funcionamiento en las condiciones de la temperatura de consigna de la unidad de ensayo.

Seguidamente, se inicia el muestreo multiparamétrico para el que se ha diseñado el tren. Para ello, la adecuada manipulación de las válvulas y la

puesta en marcha de la bomba de aspiración (**UE2-B-001**) fuerzan el paso del gas problema desde la caldera LFC hacia el filtro (**UE2-F-001**), el cual se sitúa en la cabeza de la sonda en el interior de la propia caldera. En este primer dispositivo de filtración quedan retenidas las partículas sólidas a alta temperatura. Tras el paso por la sonda de extracción (**UE2-S-001**), el gas es conducido a un segundo filtro colocado en un Portafiltro calefactado (**UE2-PFP-001**). Una de las principales ventajas de este dispositivo es regular y controlar la temperatura de trabajo con objeto de estudiar el comportamiento térmico de las partículas retenidas [*UNE EN 13284:2002*]

Seguidamente, el gas libre de partículas pasa a través de un medidor de caudal (Venturi gas muestra calefactado, **UE2-VGC-001**) y llega al horno tubular (**UE2-H-001**) donde se encuentran depositadas las muestras ITM para someterlas al ensayo experimental. Es necesario puntualizar que el horno empleado para estos trabajos es el mismo que el horno principal del escenario 1 (**UE1-H-002**), pues su diseño permite el cambio de escenarios siempre y cuando se incluya una zona de acondicionamiento previo. A su salida, el tren continúa con un sistema de absorbedores que permiten caracterizar la composición del gas extraído (SO_2 , SO_3 y humedad). Además, en paralelo a la medición de los citados parámetros, se ha completado la caracterización de la composición de los gases en caldera mediante la utilización de un analizador automático (**UE2-AA-001**).

Una vez finalizado el muestreo, se retira la sonda del punto de muestreo, se registran los datos y se lleva a cabo una nueva prueba de estanqueidad a modo de comprobación post muestreo.

En la Figura 3-34 se muestra una imagen del equipo experimental una vez instalado en el punto de muestreo durante la campaña de medidas del escenario 2.



Figura 3–34 Tren experimental implantado en el punto de medida de la segunda unidad de ensayo

I.II.i Equipos:

Portafiltro con filtro para alta temperatura (UE2-F-001)

Primer elemento filtrante capaz de retener partículas a la temperatura en la que se encuentra la caldera, evitando la obturación en la sonda de muestreo. Las características técnicas de este dispositivo se presentan en la Tabla 3–35.

Tabla 3–35: Datos técnicas UE2-F-001

| | | |
|--|---|-----------------------|
| Modelo: 0600 7616 | Marca: Testo | Tmáx: +1.000°C |
| Geometría: Longitud 105 mm, Ø 30 mm | Retención de partículas: Tamaño > 10 µm | |
| Material portafiltras: Inconel | Material filtro: Carburo de silicio poroso | |

Sonda de extracción (UE2-S-001)

Elemento que permite transferir el gas muestreado desde el interior de la caldera hasta la entrada del portafiltro (UE2-PFP-001), para la retención de partículas filtrables en UE2-F-002. Aunque en el mercado hay sondas isocinéticas disponibles para muestreos en conductos o chimenea, las condiciones específicas en la toma de muestras, obligan a diseñar una sonda específicamente que se adapte a la geometría y condiciones del emplazamiento del foco de muestro.

En la Figura 3-35 se muestra una imagen de la sonda de extracción, previo a una prueba experimental, conectada al filtro de cabeza (UE2-F-001).



Figura 3–35 Imagen de la sonda de extracción de gases diseñada para la segunda unidad de ensayos

Las especificaciones técnicas impuestas para el diseño son:

- Línea de acero inoxidable 310 de diámetro schedule 40 y con 800mm de longitud.
- Termopar tipo K para la medida de temperatura del gas de muestra en el interior de la caldera.
- El anclaje de la sonda a la boca de muestreo se ha realizado incorporando una brida roscada. Para facilitar la manipulación de la sonda durante el

procedimiento de entrada y salida de caldera, esta lleva incorporada un asa que abarca el perímetro de la brida a una distancia de 50 mm de la misma.

- Finalmente, la sonda termina con una tapa soldada con taladro para soldadura de racor 5/8 in, para conexión del Portafiltro **UE2-PFP-001**.

Portafiltro para segunda etapa de filtración (UE2-PFP-001)

Dispositivo fabricado en acero inoxidable AISI 316 L para el alojamiento de filtros planos y circulares de diámetro de 47 mm (Figura 3-36). Durante los ensayos experimentales se han empleado filtros de microfibras de cuarzo Whatman 1854-047 de alta pureza (SiO_2) de uso habitual en el muestreo de aire en gases ácidos, chimeneas, conductor de humos y aerosoles y especialmente a temperatura hasta 500°C.



Figura 3-36 Imágenes de UE2-PFP-001 (a la izquierda) y filtro UE2-F-002 (a la derecha) utilizados para la segunda unidad de ensayos

Venturi de gas de muestra calefactable (UE2-VGC-001)

Equipo capaz de medir el caudal indirectamente mediante dispositivos de presión diferencial. Atendiendo a la Figura 3-37 las tomas de presión se localizan, una en la admisión y otra en la garganta. Para la obtención de las medidas de velocidad y caudal necesarias para el desarrollo de los muestreos, se han empleado medidores de presión diferencial tipo Magnehelic. Estos Magnehelic se encuentran ubicados en un panel de metacrilato para facilitar las lecturas durante la toma de muestras. Así mismo, el equipo se encuentra aislado térmicamente con coquilla de lana de vidrio. Los datos técnicos de

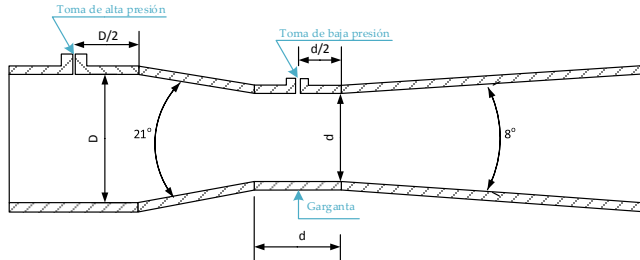
ambos equipos se presentan en Tabla 3–36:



Figura 3–37 Venturi de gas calefactado con válvula de regulación de caudal implantado en el tren de muestreo (imagen A) y panel de medidores de presión diferencial tipo Magnehelic (Imagen B)

Tabla 3–36 Datos técnicos de UE2-VGC-001

| | | |
|--|---|--------------------------------------|
| Venturi tipo: Herschel | Material: Acero inoxidable 316 | Diámetro de entrada: 5/8 in |
| Sección entrada: Cono de convergencia con 21° de ángulo | Sección salida: Cono de divergencia con 8° de ángulo | Diámetro de garganta: 0,16 in |
| Factor β (Relación entre el diámetro de la restricción y el diámetro interno del conducto):0,3 | | |
| Rango de medida Magnehelic: 0 - 15 cmca, 0 - 25 mmca, 0 - 100 mmca y 0 - 150 cmca | | |



Unidades de control (UE2-UC-001 y UE2-UC-002)

Para un correcto funcionamiento durante los ensayos experimentales, el tren precisa de un estricto control de parámetros como la presión, temperatura y caudal de circulación gases muestreados. Para ello, se han utilizado dos unidades de control (UE2-UC-001 y UE2-UC-002), las cuales han sido elaboradas por personal cualificado perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Ambos dispositivos se muestran en la Figura 3-38.



Figura 3-38 Unidad de control para el accionamiento de la bomba de aspiración (Imagen de la izquierda) y unidad de control de temperaturas (Cara

A y B de las Imágenes de la derecha)

En el primer lugar, la unidad **UE2-UC-001** es la responsable del accionamiento de la bomba de aspiración y regulación del caudal de muestra extraído por ésta. Esta unidad cuenta con medidores de presión, válvulas de regulación de caudal y un contador de gas seco.


La segunda unidad de control está compuesta por dos controladores de temperatura PID, un medidor de temperatura y un interruptor selector de temperatura. Las principales funciones de este dispositivo son: Controlar el funcionamiento tanto del calefactado de la línea calefactada de **UE2-VGC-001** como **UE2-PFC-001**; y mostrar la temperatura en los distintos puntos de interés del tren de muestreo.

Analizador automático (UE2-AA-001)

Equipo empleado para determinar la composición de los gases ha sido el analizador automático de gases de combustión marca TESTO modelo 350. Se trata de un analizador multiparamétrico capaz de medir simultáneamente NO_x , CO_2 , O_2 , CO , SO_2 . Además, el equipo permite medir presión y temperatura ambiental y del propio conducto a través de una sonda. El equipo está compuesto: una unidad de control con pantalla a color y menús desplegables que muestra los valores medidos; y una caja analizadora, responsable de las mediciones en cuyo interior se disponen los sensores correspondientes para cada uno de los parámetros a medir. En la Tabla 3-37 se presenta el rango de medidas y resolución de cada uno de los parámetros registrados por el analizador automático. Como ocurrió en el caso del horno, el analizador automático de gases también ha sido utilizado en el escenario 1 con vista a garantizar un correcto funcionamiento durante los ensayos.

Tabla 3–37 Rangos de medidas, resolución de la caja analizadora e imagen del analizador automático TESTO 350 utilizado durante el programa experimental

| Parámetro | Rango de medición | Resolución |
|------------------|-------------------|------------|
| CO ₂ | 0–90 % v/v | 0,1 % v/v |
| O ₂ | 0–25 % v/v | 0,01 %v/v |
| CO | 0–10.000 ppm | 1 ppm |
| SO ₂ | 0–5.000 ppm | 1 ppm |
| NO | 0–4.000 ppm | 1 ppm |
| NO ₂ | 0–500 ppm | 1 ppm |
| Presión absoluta | 600–1.150 hPa | 1 hPa |
| Flujo | 0–40 m/s | 0,1 m/s |



3.2.1.2 Plan de pruebas

Para la consecución de los objetivos marcados en este trabajo de investigación, se ha desarrollado un plan de pruebas que contempla diferentes condiciones de operación coincidentes con los rangos esperables con el modo 4-end durante la integración entre el sistema ITM-OXI. En este contexto, las condiciones de operación adoptadas durante el plan de pruebas han sido resultado de la realización previa de una campaña de medidas ejecutada en el

escenario 2 (sección 3.2.1.1.3.2). Como fruto de esa campaña de medidas, se obtuvieron 4 condiciones de operación cuya composición se presenta en la Tabla 3–38.

Tabla 3–38 Condiciones reales de operación en una caldera de LFC durante una campaña de medidas previa al plan de pruebas

| Composición (b.s) | Prueba 1 | Prueba 2 | Prueba 3 | Prueba 4 |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|
| CO ₂ (%) | 83,5 | 83,2 | 84 | 80 |
| O ₂ (%) | 3,5 | 4,8 | 4,5 | 3,96 |
| CO (ppm) | 194 | 94,5 | 93 | 841 |
| SO ₂ (ppm) | 1.000 | 500 | 300 | 700 |
| NO _x (ppm) | 106 | 138 | 140 | 176 |
| Humedad (%) | 18,20 | 14,20 | 21 | 24,40 |

Bajo estas condiciones de operación, se ha planteado un total de 8 experimentos donde la principal variante es el contenido de SO₂ (1.000 ppm a 300 ppm) y la presencia o no de algunos elementos minoritarios y trazas en la composición gaseosa. En la Tabla 3–39 se recogen las condiciones de funcionamiento, así como los materiales que serán atacados durante los ensayos. Todos los ensayos se realizan a 900 °C con 7 horas de duración en modo discontinuo. Dicho de otro modo, una vez que los materiales entran en contacto con la atmósfera fijada en el plan de pruebas, se cierra la entrada y salida del horno UE2-H-001 o UE1-H-002, creando una cámara estanca en su interior.

Tabla 3–39 Matriz de ensayos fijados durante el programa experimental

| Ensayo | Escenario | Elementos Mayoritarios (E. May) | | | Elementos Minoritarios (E. Min) | | | Presencia Elementos Traza | Código |
|--------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------|
| | | CO ₂ (%,b.s) | O ₂ (%,b.s) | H ₂ O (%) | SO ₂ (ppm,b.s) | NO _x (ppm,b.s) | Presencia de otros E. Min | | |
| 1 | 1 | 83,5 | 3,5 | 18,20 | 1.000 | 106 | No | No | E-1-L |
| 2 | 1 | 83,23 | 4,8 | 14,20 | 500 | 138 | No | No | E-2-L |
| 3 | 1 | 84 | 4,5 | 21 | 300 | 140 | No | No | E-3-L |
| 4 | 1 | 79,84 | 3,96 | 24,40 | 700 | 176 | No | No | E-4-L |
| 1* | 2 | 83,5 | 3,5 | 18,20 | 1.000 | 106 | Sí | Sí | E-1-P |
| 2* | 2 | 83,23 | 4,8 | 14,20 | 500 | 138 | Sí | Sí | E-2-P |
| 3* | 2 | 84 | 4,5 | 21 | 300 | 140 | Sí | Sí | E-3-P |
| 4* | 2 | 79,84 | 3,96 | 24,40 | 700 | 176 | Sí | Sí | E-4-P |
| Ensayo | Naturaleza de Muestras utilizadas | | | | | | | | |
| 1, 1* | LSFC | CGO-co | 8YSZ | CGO-FCO-B3 | 6OFO-40CTO-F | FNC-CG | | | |
| 2, 2* | LSFC | CGO-co | 8YSZ | NFO | 40NFO-60CTO-F | - | | | |
| 3, 3* | LSFC | CGO-co | 8YSZ | NFO | 40NFO-60CTO-F | - | | | |
| 4, 4* | LSFC | CGO-co | 8YSZ | NFO | 40NFO-60CTO-F | - | | | |

Analizando las condiciones atmosféricas fijadas en el plan de prueba, los cuatro primeros ensayos (1 al 4) se realizan en el Escenario 1 donde solamente se consideran elementos mayoritarios y algunos minoritarios (NO y SO₂). Con ello se pretende evaluar el comportamiento de los materiales ITM ante condiciones atmosféricas controladas, libres de partículas, con distinto porcentaje de SO₂. Seguidamente, el plan de prueba se considera 4 ensayos adicionales (1* al 4*) en los que el mismo grupo de materiales ITM se someten a unas condiciones atmosféricas reales como consecuencia de realiza un proceso de oxidación real en una caldera de LFC (Escenario 2). Con todo ello se pretende analizar si, ante la presencia de todas las especies químicas (mayoritarios, minoritarios y trazas) de una corriente gaseosa, en modo oxidación, aparece algún cambio adicional frente a los ensayos realizados en el escenario 1.

3.2.1.3 Procedimiento experimental

Una vez detalladas las unidades experimentales y fijado el plan de pruebas, el siguiente paso es describir el conjunto de operaciones que garantizan la máxima calidad y repetitividad durante la realización de ensayos y su posterior análisis. Para ello se ha desarrollado un procedimiento experimental dividido en tres secciones, clasificadas por orden cronológico al momento del ensayo (antes, durante y después de cada experimento). Cabe recordar que los últimos 4 ensayos (1* al 4*) se realizan con un tren de muestreo donde no sólo se evalúa el comportamiento de los testigos ITM, sino que también se realizan tareas complementarias capaces de proporcionar información valiosa para evaluar el correcto funcionamiento de la caldera LFC, contribuyendo al desarrollo de este tipo de instalación piloto.

3.2.1.3.1 Tareas preliminares a los ensayos experimentales

Previo a cualquier ensayo experimental es necesario seguir unas pautas que permitan llevar un control en la manipulación de muestras. Todo ello se resume en los siguientes pasos:

Recogida y recuento

Una vez recibido el material procedente de Valencia, se cuantifica el número de testigos de diferente naturaleza, con vista a estimar el total de muestras utilizadas en cada ensayo. En este sentido, es necesario disponer de al menos tres muestras por cada tipo de material (blanco, muestra para el escenario 1 y muestra para el escenario 2).

Identificación

A fin de identificar cada muestra hasta el momento de su utilización, es necesario fijar una codificación, cuya nomenclatura es la siguiente:

ITM-X-YYY (P/L)

Dónde:

- ITM es la naturaleza del material que está evaluando.
- X es número asignado a cada tipo de testigo, correspondiente a la lista presentada en la Tabla 3–27.
- YYY es el número de orden asignado a cada muestra del testigo X.
- P/L se corresponde a la localización donde tiene lugar el ensayo, asignando P a la instalación piloto semi-industrial y L a la instalación a escala laboratorio.

Pesada

Tras el recuento e identificación de muestras, el siguiente paso es determinar el peso de cada testigo. Para ello se realizan pesadas hasta pesada constante con una diferencia inferior a 0,0005 g en intervalos de al menos 6 horas. Finalmente, se anota el peso promedio de dichas pesadas y se trasvasan individualmente a una cápsula Petri para evitar cualquier fragmentación o contaminación durante su traslado.

Tareas Adicionales

Entre los trabajos adicionales previos a las medidas en el Escenario 2 están la identificación y manipulación de filtros. Atendiendo al número muestreo y condiciones de trabajo a lo largo del tren experimental, es

necesario un total de 4 filtros para el interior de la caldera y 4 filtros ubicados tras la sonda de extracción. En cuanto a la codificación de filtros se guarda una cierta similitud a la nomenclatura utilizada en los testigos ITM:

F-X-YYY

Dónde:

- F es la sigla asignada para los filtros.
- X es la naturaleza del tipo filtro teniendo en cuenta las condiciones de trabajo a las que se enfrenta, asignando la letra C para material Carburo de silicio y Q para un material de Cuarzo.
- YYY es el número de orden asignado a cada muestra del filtro X.

Adicionalmente, se ha realizado una serie de pautas que exigen los métodos manuales de referencia como: preparar las soluciones sorbentes utilizadas durante los muestreos; recuento, selección y adquisición de botes necesarios para el trasvase de muestras líquidas; y limpieza de todo el material con abundante agua destilada que evite la contaminación de muestras.

3.2.1.3.2 Tareas durante los ensayos experimentales

Al igual que en las tareas preliminares, un correcto procedimiento experimental exige seguir una serie de pautas durante los ensayos. Todo ello se resume en los siguientes puntos:

Preparación y colocación de muestras

En primer lugar, se registran los testigos que van a ser utilizados en el ensayo experimental, se introducen individualmente en crisoles y se fotografían. Seguidamente, se colocan en el porta-cápsulas (Figura 3-30), se ubican en el interior del horno (UE1-H-002 o UE2-H-001) y se cierra el equipo garantizando su estanqueidad.

Como tareas adicionales en el Escenario 2 se realiza lo siguiente:

- Colocación de los filtros en cabeza y cola y verificación de estanqueidad.
- Preparación de las soluciones absorbentes, trasvase de estas a los absorbedores y pesada de cada uno para posterior determinación del contenido en humedad del gas de muestra.

- Registro de temperatura y composición de la corriente gaseosa en el foco de muestreo, mediante instrumentación de campo de la propia instalación, para detectar el instante de los ensayos hábiles.
- Ensamblaje del tren de muestreo.
- Verificación de estanqueidad del tren ensamblado al completo y comienzo del experimento programado en la matriz de ensayos.

Para llevar un registro durante el trascurso de los ensayos, es necesario completar una hoja de campo (**Anexo III**) anotando condiciones de operación, material utilizado en el ensayo, observaciones y posibles incidencias.

Procedimiento de la realización del ensayo

En esta etapa del procedimiento experimental es donde se detecten ciertas diferencias entre la realización de ensayos en el laboratorio o en la instalación semi-piloto:

- Escenario 1 (Laboratorio, ensayos del 1 al 4): Cada ensayo experimental comienza con la correcta manipulación de las válvulas alojadas entre el Área I y II de la instalación. Atendiendo al plan de pruebas, el siguiente paso es manipular los controladores máscicos de cada componente gaseosos por medio de un software instalado en el ordenador que rige el funcionamiento general de la planta. Inicialmente, se fija el valor de los controladores de elementos mayoritarios, luego el sistema de humedad y finalmente, los controladores de SO₂ y NO_x. Una vez conseguida la composición deseada medida mediante el analizador automático, se cierran las válvulas de salida y entrada al horno **UE1-H-002**, dejando a las muestras en su interior en condiciones de estanqueidad permanente.
- Escenario 2 (Semi-piloto, ensayos del 1* al 4*): Una vez asegurado un periodo hábil de ensayo durante la operación de la instalación del escenario 2, comienza el muestreo siguiendo las pautas detalladas durante la descripción de la unidad UE-2. Aunque el muestreo tiene una duración de 7 horas donde los testigos ITM permanecen bajo una atmosfera regulada en el interior del horno (**UE2-H-001**) en condiciones de estanqueidad, los 30 primeros minutos del ensayo deben realizarse en continuo con el fin de conseguir medidas representativas en la carga de

partículas, contenido en humedad de los gases y muestras gaseosas retenidos en filtros y sorbentes líquidos, respectivamente.

3.2.1.3.3 Tareas una vez finalizado los ensayos experimentales

Transcurrido el tiempo previsto de operación, el siguiente paso es la recolección de muestras. Dada las condiciones extremas de temperatura en ambas instalaciones experimentales, la extracción de muestras se realiza en las condiciones adecuadas de temperatura una vez finalizado el ensayo. Finalmente, se procede a la recolección de muestras con extremo cuidado llevando los siguientes pasos:

- Extracción del porta-cápsulas del horno y recolección cada testigo en su cápsula Petri para garantizar un traslado seguro. En el caso de los filtros de partículas utilizados en UE-2, esta extracción debe realizarse en condiciones de laboratorio, para evitar pérdidas de partículas capturadas. En la Figura 3-38 se muestran imágenes de ambos filtros (F-C-001 y F-Q-001) en el momento de su recolección.

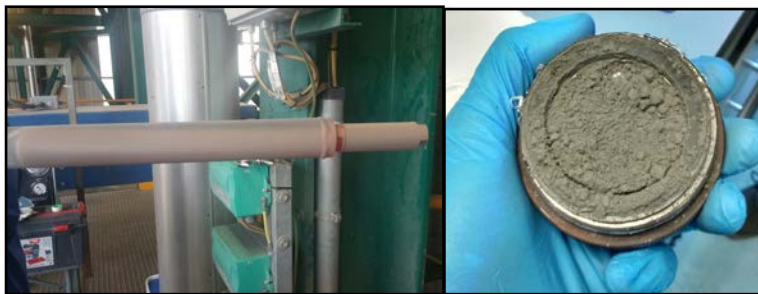


Figura 3-39 Fotografía de F-C-001 (a la izquierda) y F-Q-001 (a la derecha) para su recolección tras el ensayo 1 de la Campaña 1

- Fotografiar los testigos ITM utilizados en el experimento, con vista a visualizar posibles cambios físicos.

- En base a lo que proponen los métodos manuales de referencia utilizados como base de diseño de los procedimientos de muestreo, se procede a trasvasar las muestras líquidas y materia particulada en sus respectivos botes y cápsulas.
- Durante el almacenaje hasta el estudio de resultados todas las muestras deben permanecer a una temperatura inferior a 30 °C y evitar la vibración de muestras durante su transporte.
- Realizar la evaluación analítica de las muestras recolectadas tras los 8 ensayos experimentales y sus blancos, siguiendo las técnicas de caracterización descritas en la sección 3.2.2.

3.2.2 Fase analítica

Apartado donde se describen las técnicas analíticas utilizadas con el fin de tratar de comprender y justificar el comportamiento de los materiales ITM empleados durante los ensayos experimentales. Concretamente, estas técnicas otorgan conocimiento físico-químico desde un punto de vista gravimétrico, estructural, morfológico y composicional. Las características, fundamentos teóricos y equipos de cada una de las técnicas se describen a continuación.

3.2.2.1 Análisis Gravimétrico

Análisis que consiste en cuantificar la diferencia de pesada de las distintas muestras antes y después de cada ensayo. Este procedimiento debe realizarse hasta pesada constante o presentar una diferencia inferior a 0,0005 g en intervalos de 6 horas. El equipo utilizado, balanza analítica capaz de proporcionar hasta 4 cifras decimales significativas (Figura 3-39), debe ubicarse en una sala de balanzas donde las condiciones de temperatura y humedad estén controladas. Previo a la pesada, las muestras se colocan individualmente en un vidrio reloj y se introducen en un desecador durante 24 h [UNE 103-300-93; UNE 118006:2003].



Figura 3–40 Balanza analítica empleada

3.2.2.2 Análisis micro-estructural, elemental y morfológico

Entre las técnicas que se utilizan para la caracterización de materiales a nivel composicional, este trabajo ha utilizado: Difracción de rayos X, Microfluorescencia de Rayos X, Microscopía electrónica de barrido y EDAX. Dichos análisis se han realizado en las instalaciones del Centro de Investigación Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

Difracción de rayos X (DRX) [Serra 2004; González 2013; Araújo et al. 2012; Van 2008]

Técnica capaz de analizar las distintas fases cristalinas presentes en las muestras de forma semicuantitativa, así como la realización de estudios estructurales.

El análisis DRX constituye una parte de la llamada espectroscopía de rayos X (RX), que se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética con longitud de onda entre 0,1 y 10 nm. Para producir rayos X en difracción se aplica un voltaje entre un cátodo y un ánodo metálicos, ambos en el vacío. Cuando se calienta el cátodo se liberan electrones que, al chocar con el anticátodo, se emiten rayos X. El análisis puede llevarse a cabo por dos formas: emplear rayos X de espectro continuo dejando inmóvil la muestra y detectando las reflexiones en cierta región del espacio; o emplear radiación monocromática, rotando la muestra y detectando reflexiones en una posición fija o en una combinación de rotaciones y desplazamientos del detector.

Cuando el material es semicristalino, como es el caso, hay que tener en cuenta que las zonas que no presentan orden atómico de largo alcance (parte amorfa) no produce reflexiones en difracción. Ello se manifiesta en el difractograma como un máximo redondeado sobre el que aparecen las reflexiones de la parte cristalizada.

Además de determinar la fase cristalina de las muestras, la DRX permite calcular:

- Tamaño de cristalitas por medio de la ecuación Debye-Scherrer (Ec 4-1) y con ayuda de los difractogramas de cada uno de los testigos ITM

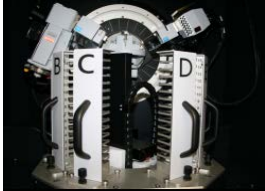
$$d_p = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ec 3-33})$$

Donde:

- o d_p es el tamaño de partícula cristalina en el ángulo de difracción θ .
 - o B es el ancho del pico o altura media del pico utilizado para determinar el tamaño de la partícula del ángulo de difracción θ .
 - o λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, que en este caso es igual a 1,5418 Å.
 - o k parámetro igual a 0,9.
 - o θ es el ángulo de difracción.
- Densidad específica, expresada en g/cm³, de las fases cristalinas mediante el Método Rietveld con el software TOPAS 5.0 y a partir del volumen de su celda unidad y del peso atómico de los elementos

Las medidas de difracción se han realizado en el Difractómetro marca Bruker (modelo D8 Advance A25) de anticátodo de Cu con opción de giro de muestras durante el análisis e intercambiador de muestras automático de 90 posiciones. Este equipo dispone de juego de rendijas incidentes, variable o fijas; rendijas soller; filtro de Ni en el haz difractado; y detector lineal. Las condiciones de trabajo en el equipo se muestran en la Tabla 3-40.

Tabla 3–40 Condiciones de medida del Difractómetro D8 Advance A 25 [U.S n.d.]


| | | | |
|---|--|---|--|
|  | Equipo: D8 Advance A 25 | Marca: Bruker | Detector: Lineal Lynxeye de Bruker |
| | Ángulo Inicial: $3,00^\circ 2\theta$ | Ángulo Final: $70,00^\circ 2\theta$ | Incremento de Ángulo: $0,015^\circ 2\theta$ |
| | Tiempo de medida: $0,1 \text{ s} / 0,015^\circ 2\theta$ | | |
| Óptica y rendijas: Bragg Brentano con configuración $\theta:\theta$. Has incidente; Rendija de $0,5^\circ$, Filtro de Niquel | | Tubo de Rayos X: Cobre, $K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$; $K\alpha_2 = 1,5444 \text{ \AA}$; Excitación a 40 kV y 30 mA | |

Micro-fluorescencia de rayos X (μFRX) [U.S n.d.]

La Micro-fluorescencia de Rayos es una técnica de análisis elemental que permite examinar desde áreas de muestra muy pequeña y localizada hasta distribuciones espaciales de elementos de la superficie completa de la muestra (*mapping*). A diferencia de la Fluorescencia de RX convencional, la μFRX utiliza la óptica de RX para restringir el tamaño del haz de excitación o enfocararlo en un pequeño punto de la superficie de la muestra. Permite una resolución espacial para composición elemental de $10 \mu\text{m}$.

El equipo utilizado para este trabajo es un Espectrómetro de fluorescencia de Rayos X marca Panalytical (modelo AXIOS) de tubo de Rh para el análisis elemental de muestras sólidas y líquidas. Cuenta con un sistema robotizado para el cambio de muestras, lo que permite programar un gran número de análisis. Así mismo, permite un análisis químico cualitativo y cuantitativo desde el O al U en un amplio rango de concentraciones desde componentes mayoritarios a trazas. Las condiciones de medida se muestran en la Tabla 3–41.

Tabla 3–41 Condiciones de medida del equipo utilizado para μ FRX
 [<http://investigacion.us.es/scisi/sgi>]

| | |
|---|---|
|  | Equipo: EAGLE III |
| | Marca: EDAX |
| | Tubo de Rayos X: Rodio excitado a un máximo de 0,4 kW |
| | Detector: De estado sólido Si(Li) |
| | Características: Espectrómetro de dispersión de energía. Videocámara de 10x y 100x. Capilar de 300 μ m |

Tanto el análisis DRX como la μ FRX son las dos técnicas utilizadas para no sólo evaluar el comportamiento de las muestras ITM, sino que también han permitido la caracterización de las muestras particulada, recogidas durante los ensayos en el escenario 2. A partir de la información sobre la fase cristalina y composición elemental de las cenizas, es posible complementar y reforzar la interpretación de los análisis sobre las muestras ITM.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) [(Ferreira 2015; González 2013)]

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite observar la superficie de objetos masivos con una resolución espacial de 1 a 3 nm, proporcionando información a nivel estructural. A priori, una muestra no precisa de ninguna condición especial para su observación en este equipo, tan sólo debe ser conductora eléctrica y ser establece ante condiciones de vacío y bombardeo con electrones que se dan en la cámara del microscopio. En el caso de que no fuese conductora, que no es el caso, se suele recubrir el material de un conductor eléctrico como es el caso de oro y es necesario operar a alto vacío (las condiciones de trabajo en la Tabla 3–37). Con ello, se produce un aumento de la señal de electrones secundarios, mejorando la calidad de la imagen. Sin embargo, bajo estas condiciones implican una técnica destructiva, impidiendo la realización de otro procedimiento analítico.

El equipo utilizado para el análisis morfológico es un microscopio electrónico de Barrido convencional JEOL 6460LV (Figura 3-41). Con esta

técnica se pretende analizar la presencia de cualquier elemento ajeno a su composición natural, así como observar si ha sufrido cambios en su aspecto físico a nivel microscópico.



Figura 3-41 Microscopio electrónico de barrido y porta-muestras con Muestras ITM soportadas en una placa de vidrio

Las partes fundamentales del equipo son:

- Cámara de vacío que contiene la muestra: el equipo es capaz de operar a bajo y alto vacío (condiciones de trabajo en la Tabla 3-42). En ambos casos, las muestras se colocan sobre un porta-muestras metálico conectado a tierra para asegurar neutralidad a pesar de la incidencia de un haz de electrones.
- Haz de electrones que “barre” la superficie de la muestra emitido por un filamento de Tungsteno.
- Detector de señales: el equipo dispone de tres tipos de detectores con funciones diferentes:
 - o E. Secundarios. Configuración Everhart-Thornley. Material destellante. Detector que se utiliza para realizar un análisis morfológico.
 - o E. Retrodispersados. Configuración Everhart-Thornley. Material semiconductor (unión P-N). Condiciones cuando se trabaja a bajo vacío, permitiendo un análisis composicional.
 - o Microanálisis (EDS). Si(Li). Oxford Instruments INCA x-sight. Modelo: 7573. Ventana: ATW2.

Tabla 3-42 Condiciones de trabajo de JEOL 6460V [*US_microscopía n.d.*]

| Modo | Alto Vacío | Bajo Vacío |
|------------------------------------|--|--|
| Resolución | 3 nm (a 30kV) | 4 nm (a 30kV) |
| Voltaje Aceleración | 0.3 - 30 kV (paso 100 V) | |
| Aumentos | 10X - 200.000X | |
| Cámara de vacío | 10-5 Pa | 10 a 270 Pa |
| Modos de Imagen | BSE (Electrones Retrodispersados) - Imagen composicional (BEC) - Imagen topográfica (BEW) - Imagen estereoscópica (BES) SEI (Electrones Secundarios) | BSE (Electrones Retrodispersados) - Imagen composicional (BEC) - Imagen topográfica (BEW) - Imagen estereoscópica (BES) |
| Posibilidades de movimiento | X: 0 a 125 mm // Y: 0 a 100 mm // Z: 5 a 80 mm T: -10° a 90° // R: 360° | |
| Requisitos de la muestra | Tamaño: 20mm x 20mm | |
| | Naturaleza: conductora | Naturaleza: Sin restricción |
| | Masa < 1 Kg | |
| Microanálisis | Análisis puntual | |
| | Análisis área | |
| Accesorios | Dedo Frío. Hasta -25°C | |
| | Portamuestras hasta 2 muestras | Portamuestras hasta 2 muestras |
| | Portamuestras hasta 7 muestras | |
| Software | Imagen | Windows 2000 |

Asociada a esta microscopía electrónica se encuentra la técnica de microanálisis elemental por sonda electrónica, que permite realizar un análisis químico elemental in-situ con resolución espacial de 1 μm en SEM. Concretamente, al incidir un haz de electrones del microscopio sobre las muestras, se producen colisiones electrón-electrón que provocan que parte de los electrones atómicos del material sean arrancados, dejando huecos en los niveles de los átomos excitados. Aquellos electrones que ocupan niveles menos ligados tienen la opción de ocupar el hueco y, lo hacen, liberando la energía correspondiente a la diferencia entre los niveles atómicos inicial y final. Al determinar esta energía, se identifica cada tipo de átomo.

Todas las condiciones del SEM se gestionan a través de un software específico y las imágenes se recogen para su posterior análisis. Como resultado del microanálisis se obtiene un espectro de la muestra (Figura 3-42),

proporcionando un análisis cualitativo de los constituyentes mayoritarios y minoritarios de pequeñas áreas (1 mm).

Es conveniente remarcar que los análisis composicionales mediante el EDAX se han utilizado: para comparar y validar los resultados obtenidos con la μ FRX; y como medida complementaria a los análisis morfológicos, permitiendo analizar la composición de secciones de la muestra donde se observan deposiciones o incrustaciones intrínsecas en la superficie de las muestras ITM.

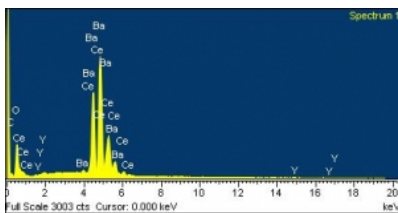


Figura 3–42 Espectro de muestra mediante análisis con SEM

CAPÍTULO 4
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se recoge un resumen global de los resultados obtenidos tras el proceso de investigación de esta Tesis Doctoral. En concreto, en la sección 4.1 se presenta todo lo referente a la evaluación técnico-económica de los casos presentados en el apartado 3.1.2.1, tras la realización de modelizaciones, balance termodinámico y balance económico. Con todo ello, se persigue determinar cuál es la integración OXY-ITM más prometedora en términos energéticos y económicos. Seguidamente, en la sección 4.2 se presentan los resultados obtenidos tras realización de los ensayos dispuestos en el programa experimental. Con esta información y, tras el desarrollo de técnicas de caracterización, es posible seleccionar que materiales ITM de los propuestos en esta Tesis Doctoral, son válidos para dar un salto de escala en su integración con el proceso de oxicomcombustión.

4.1 Resultados de la evaluación técnico-económica

Como se ha comentado previamente, una completa evaluación técnico-económica requiere la elaboración de un balance de potencia y un balance económico de todas las alternativas planteadas. En este sentido, a continuación, se presentan los resultados obtenidos en ambos análisis. Cabe mencionar, que todos los cálculos se han realizados en 6 hojas Excel cuyas ecuaciones, simplificaciones y suposiciones quedan desglosadas en la sección 3.1.

4.1.1 Resultados de balance de potencia

En la Tabla 4-1 se presentan los principales datos de funcionamiento obtenidos tras la realización de las modelizaciones de los casos estudiados. Seguidamente, en la Tabla 4-2 se muestra el balance de potencia del Caso Base y de todas las alternativas contempladas en el estudio, así como el balance del Caso referencia (Proceso de combustión convencional sin captura).

Tabla 4–1 Datos de funcionamiento de los casos de estudio 1, 2, 3 y 4 obtenidos durante la realización de las modelizaciones

| Item | Casos | | | |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Área Caldera LFC y Ciclo agua-vapor | | | | |
| Caudal (kg/s) agua alimentación a caldera | 666 | 666 | 666 | 666 |
| Caudal (kg/s) vapor vivo | 666 | 666 | 666 | 666 |
| Caudal (kg/s) vapor recalentado | 585 | 585 | 585 | 585 |
| Caudal (kg/s) corriente gaseosa tras la combustión | 2.518 | 808 | 1.875 | 1.877 |
| Caudal (kg/s) corriente gaseosa a salida caldera | 390 | 808 | 850 | 853 |
| Caudal (%) corriente gaseosa en recirculación | 64 | 32 | 29 | 29 |
| Caudal (t/h) CO ₂ producido | 746 | 783 | 751 | 751 |
| Eficacia de captura (%) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Unidad ITM | | | | |
| Caudal (kg/s) aire alimentado | 752 | 1.000 | 1.213 | 1.069 |
| Caudal (kg/s) oxígeno alimentado | 202 | 184 | 174 | 174 |
| Ratio de separación de oxígeno (%) | 70 | 70 | 70 | 70 |
| T _{mem} (°C) | 775 | 775 | 850 | 850 |
| Π_{feed_medio} | 1,58 | 1,58 | 8,77 | 8,56 |
| $\Pi_{permselectivo_medio}$ | 0,19 | 0,18 | 3,01 | 3,01 |
| Π_{medio} | 8,32 | 8,70 | 5,89 | 5,78 |
| JO ₂ (mol/cm ² ·s) | 1,19·10 ⁻⁰⁶ | 1,02·10 ⁻⁰⁶ | 1,33·10 ⁻⁰⁶ | 1,32·10 ⁻⁰⁶ |
| A _{efectiva} ITM (m ²) | 530.439 | 562.033 | 409.073 | 413.123 |
| A _t (m ²) | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| A _{módulo} (m ²) | 210 | 210 | 210 | 210 |
| n _t | 1410 | 1410 | 1410 | 1410 |
| n _m | 2.523 | 2.673 | 1.946 | 1.965 |
| Área _{específica} (m ² /kW _{ne}) | 0,69 | 0,85 | 0,62 | 0,64 |

Atendiendo a los aspectos geométricos de las unidades ITM presentes en las Tabla 4–1, se observa que el Caso 3 es la alternativa que necesita menor área efectiva y, por tanto, menor número de módulos ITM (1.946) y área específica (0,62 m²/kW_{ne}). Por el contrario, el Caso 2 es la opción que requiere un 27% más de área, lo que implica un mayor número de módulos (2.673) y área específica 0,85 m²/kW_{ne}).

Tabla 4–2 Balance de potencia de los casos de estudio 1, 2, 3 y 4 y casos referencia

| Casos | Balance de potencia | | | | | |
|--|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | Referencia | Base |
| Potencia bruta, kWe | 863.250 | 863.250 | 863.250 | 863.250 | 863.250 | 863.250 |
| Rendimiento global (%) | 38,4 | 38,4 | 38,4 | 38,4 | 38,4 | 38,4 |
| Zona/Unidad | Consumo, kWe | | | | | |
| Caldera LFC + Ciclo | 22.792 | 22.780 | 22.830 | 22.830 | 36.524 | 50.425 |
| Control de partículas (Fm/hot filter) | 5.611 | 798 | 1.087 | 1.087 | 937 | 1.087 |
| Control de No _x (SCR) | 2.020 | 2.084 | 2.021 | 2.027 | 2.296 | 2.027 |
| Unidad de separación de O ₂ Vía ITM | 61.764 | 172.885 | 172.195 | 193.420 | - | 158.422 |
| Consumo total de Auxiliares, kWe | 92.187 | 198.548 | 198.132 | 219.365 | 39.757 | 211.955 |
| Potencia neta, kWe | 771.063 | 664.702 | 665.118 | 643.885 | 823.493 | 651.295 |
| Rendimiento, real (%) | 34,3 | 29,6 | 29,6 | 28,6 | 36,6 | 29,0 |

Los resultados obtenidos (Tabla 4–2) reflejan el impacto que supone la implantación de cada una de las configuraciones propuestas sobre el rendimiento global (38,4 %). Como puede verse, el Caso 1 es la alternativa que presenta un rendimiento mayor, siendo un 5% superior al Caso Base, lo que supone una importante ventaja. En los Casos 2 y 3, se observa una leve mejoría en el rendimiento, siendo el Caso 4 la alternativa más desfavorable en términos termodinámicos.

Comparando la distribución de demanda energética (kW consumidos por un auxiliar *i* frente a los kW totales consumidos) entre las diferentes configuraciones (Figura 4-1), se observa lo siguiente:

- En los casos de oxicomcombustión (Caso Base y Casos estudiados), el sistema de separación de oxígeno es el principal responsable de la demanda energética en el proceso, ya sea mediante unidad ITM o tecnología ASU, siendo el Caso 1 la configuración que presenta un menor requerimiento energético.
- La zona de combustión (caldera LFC + ciclo agua-vapor) es el segundo demandante de energía, siendo el Caso Referencia la alternativa con mayor

requerimiento energético, tal como lo corroboran los estudios [Nsakala, 2004 a; Chiesa, 2013; Arias, 2014; Fan, 2006]. En el resto de casos, se observa que cuanto mayor es el requerimiento energético en el sistema de separación de oxígeno, menor es el requerimiento en la zona de combustión.

- En el sistema de control de NO_x se observan las mismas tendencias que en el equipo de combustión.
- Zona de control de partículas: auxiliar con una importante penalización energética en el Caso 1, cuya configuración contempla filtración en caliente, a diferencia del resto de alternativas que utilizan la tecnología FM.

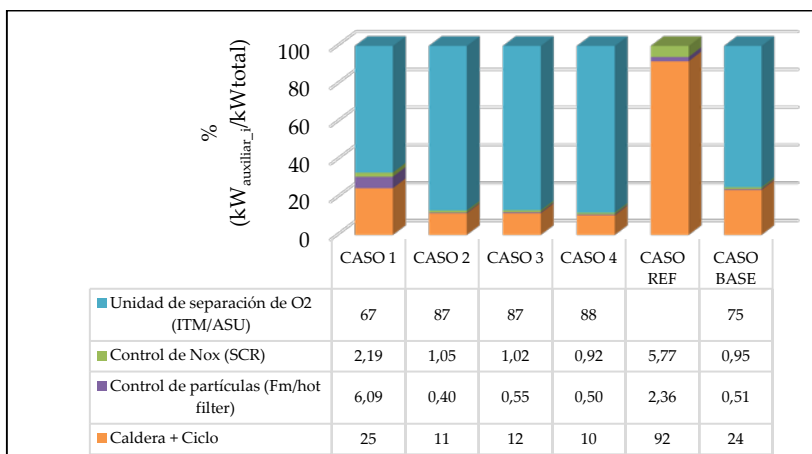


Figura 4–1 Comparación de consumo de auxiliares entre las distintas alternativas estudiadas

4.1.2 Resultados del balance económico

A continuación, se muestran los principales resultados tras la aplicación de la metodología económica [sección 3.1.5.1].

4.1.2.1 Costes de Inversión

En la Tabla 4–3 se resumen los principales costes asociados a la inversión de cada alternativa. Como se puede observar, el Caso 4 es la configuración ITM que requiere una menor inversión anual si se compara con el resto de alternativas.

Tabla 4–3 Resumen capital asociado a la inversión de cada alternativa

| Zona/Unidad | Caso 1 | Caso 2 | Caso 3 | Caso 4 | Caso Ref | Caso Base |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Grupo de combustión (caldera + ciclo) | 1.039 | 1.031 | 1.034 | 1.035 | 1.334 | 1.572 |
| SCR | 87 | 90 | 92 | 92 | 101 | 92 |
| FM/HF | 281 | 47 | 63 | 63 | 48 | 63 |
| ITM/ASU | 539 | 530 | 555 | 348 | - | 465 |
| CTI (M\$₂₀₁₆) | 1.946 | 1.698 | 1.744 | 1.538 | 1.482 | 2.192 |
| CTL (M\$/año₂₀₁₆) | 184 | 160 | 165 | 145 | 140 | 207 |

Si la información de capital asociado a la inversión de cada alternativa se representa gráficamente ($M\$_{Zona}$ i/ $M\$_{CTI}$ frente al caso de estudio), se observa lo siguiente (Figura 4-2):

- En todas las alternativas, el grupo de combustión es el concepto que requiere una mayor inversión, siendo el Caso Ref la alternativa que necesita un 37 % de inversión adicional con respecto al Caso 1.
- Con respecto a la unidad de separación de oxígeno, el Caso Base es la unidad que requiere una menor inversión (21%) seguido del Caso 4 (23%). Por el contrario, los Casos 2 y 3 son las alternativas que requiere una mayor inversión.
- En cuanto al control de NOx se observan valores muy próximos entre ellos, siendo el Caso Base y Caso 1 las configuraciones más baratas en este sentido.

- Con respecto al sistema de control de partículas, la configuración que requiere una mayor inversión en el Caso 1, presentando un 12 % de más con respecto al Caso Ref.

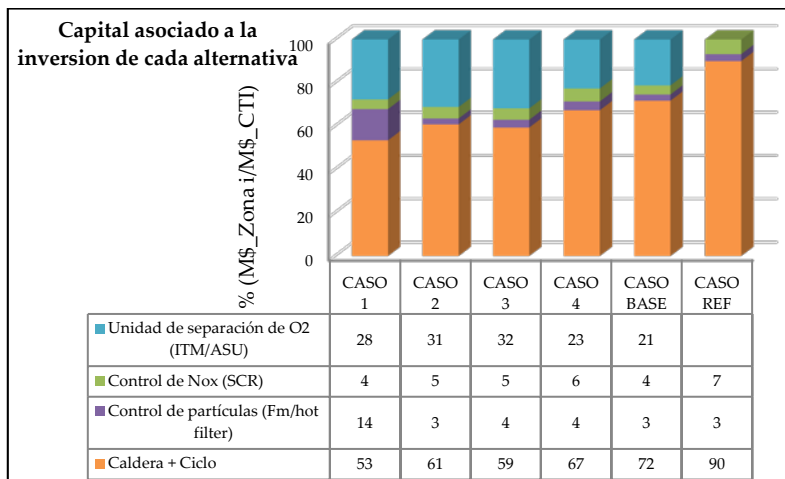


Figura 4-2 Comparación de coste total de inversión entre las distintas alternativas estudiadas

4.1.2.2 Coste total de producción (CTA)

En la Tabla 4-4 se resumen los principales costes asociados al coste total de producción para cada una de las alternativas estudiadas en este trabajo, los cuales se clasifican en Costes directos anuales (CDA) y Costes indirectos anuales (CIA).

Tabla 4–4 Costes total de producción (M\$_{2016}\$) para las alternativas estudiadas

| Costes Anuales directos (CDA) | | | | | | |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| Concepto | Caso 1 | Caso 2 | Caso 3 | Caso 4 | Caso Base | Caso Referencia |
| <u>C.F. operación y mantenimiento</u> | | | | | | |
| Mano de obra (operario y supervisor) | | | | | | |
| Mantenimiento (operario y supervisor) | 34,20 | 34,15 | 34,15 | 34,15 | 44,19 | 27,94 |
| Materiales | | | | | | |
| <u>C.V. Consumibles</u> | | | | | | |
| Caliza, Agua, Gas Natural, Amoniaco, Catalizador | 27,52 | 15,31 | 16,91 | 16,13 | 40,52 | 16,88 |
| Otros y Eliminación de cenizas | | | | | | |
| <u>C.F. Consumibles: Carbón</u> | 270,98 | 270,98 | 270,98 | 270,98 | 270,98 | 270,98 |
| CDA (M\$_{2016}\$) | 332,70 | 320,43 | 322,03 | 321,26 | 355,69 | 315,80 |
| Costes anuales indirectos (CIA) | | | | | | |
| Concepto | Caso 1 | Caso 2 | Caso 3 | Caso 4 | Caso Base | Caso Referencia |
| Gastos generales | | | | | | |
| Cargos administrativos | | | | | | |
| Impuestos sobre la propiedad | 98,35 | 88,41 | 90,26 | 82,02 | 114,21 | 75,41 |
| Aseguradora | | | | | | |
| CTA (M\$_{2016}\$) | 431 | 409 | 412 | 403 | 470 | 391 |

Analizando los resultados resumidos en la Tabla 4–4, se observa que el Caso 4 es la alternativa, bajo condiciones en oxidación, que requiere un menor coste

de producción anual, siendo el Caso Base la alternativa más cara (con una diferencia de un 14 % y 8).

4.1.2.3 Indicadores económicos

Para llevar a cabo una completa evaluación económica es necesario evaluar una serie de indicadores económicos (LCOE y coste de CO₂ capturado y evitado), los cuales se definieron en la sección 3.1.4.1.

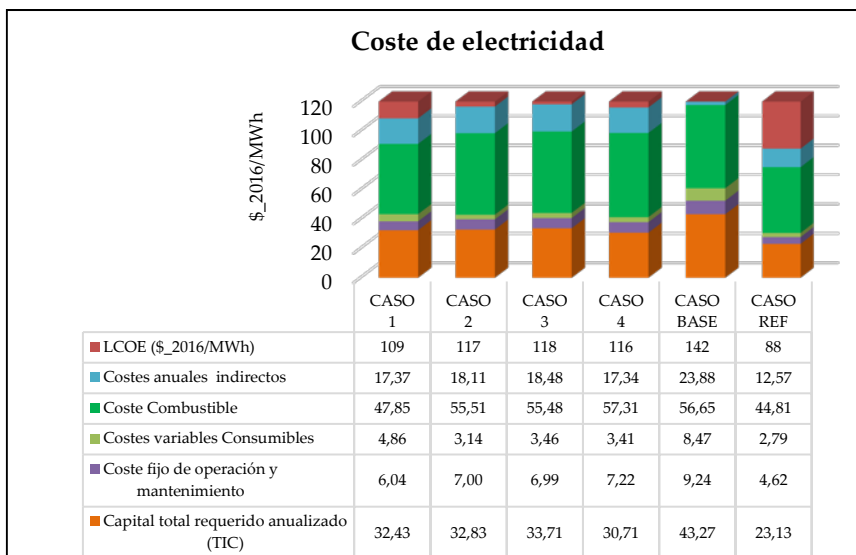


Figura 4-3 Coste de electricidad para los diferentes Casos estudiados

Analizando los resultados del indicador LCOE (Figura 4-3), se observa que el hecho de incluir un proceso de captura de CO₂ en modo oxidación con unidad ITM, como sistema de generación de oxígeno, frente al Caso Referencia supone un incremento de 21 a 54 \$/MWh. Si, al mismo tiempo, se comparan las distintas alternativas de obtención de oxígeno, se observa que el Caso 1 es la opción

más rentable, presentando una diferencia del 37,4 % frente al proceso de oxidación con tecnología ASU.

Del mismo modo, cuando se calcula los costes totales de eliminación asociados a todos los Casos (Figura 4-4), se observa que el Caso 1 (configuración 1 integradas a la oxidación dotado con filtración en caliente) supone una importante reducción económica frente al resto de configuraciones, siendo 30,28 \$₂₀₁₆/tCO₂ más barato frente a la tecnología ASU.

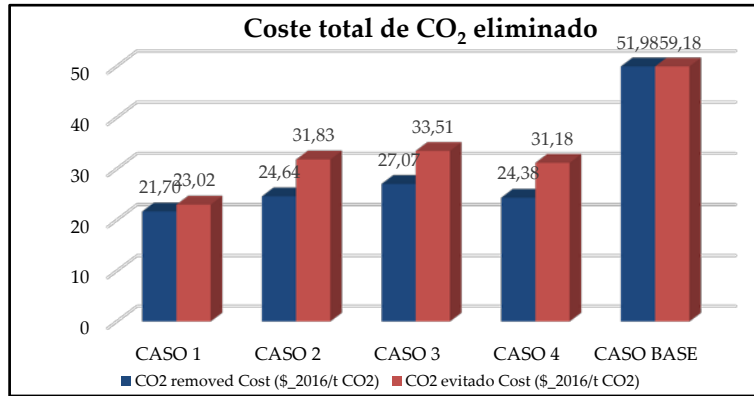


Figura 4-4 Coste CO_{2,evitado} para los diferentes Casos estudiados (\$/tCO₂)

Atendiendo a todas las observaciones realizadas durante la discusión en el balance de potencias y el balance económico, se puede concluir con las siguientes apreciaciones:

- Desde un punto de vista termodinámico, un sistema ITM integrado a un proceso de oxidación supone una mejora frente a la tecnología ASU, corroborando los estudios bibliográficos consultados [Gunasekaron, 2013; Markewitz, 2013; Repasky, 2013; Shreiber, 2013; Gambini, 2012; Castillo, 2011b; Foy, 2011; Quintrell, 2011; Standler, 2011; Tonziello, 2011; Pfaff, 2009; Foy, 2007].
- Dentro de las alternativas barajadas en este trabajo, el modo de operación con gas de arrastre en una unidad ITM resulta ser más eficaz frente al modo

a vacío, siendo el Caso 1 (*Proceso de oxidación con unidad ITM con gas de arrastre dotado de un sistema de filtración en caliente*) la mejor opción desde un punto de vista termodinámico.

- Adicionalmente, este trabajo ha demostrado que la tecnología ITM supone un ahorro próximo al 30 %, siendo del 36 % para el Caso 1 y del 26 % para el Caso 3, como así lo corroboran diferentes estudios bibliográficos consultado [*Chao, 2015; Chen, 2014; Chiesa, 2013; Figueroa, 2013; Jolomi, 2012; Hashim, 2011; Mancini, 2011a; Hurgers, 2009; Doe, 2007; Foy, 2007; Li, 2007*].
- Finalmente, de todas las alternativas evaluadas en este trabajo, se podría decir que el caso 1 es la alternativa que presenta mejores resultados técnico-económicos, por lo que los esfuerzos para futuros trabajos e investigaciones deben centrarse en la búsqueda de un material capaz de presentar estabilidad estructural y funcional ante la presencia de un gas arrastre. Así mismo, es conveniente analizar problemas asociados a su implantación y modo de operación.

4.2 Resultados de la experiencia experimental

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en los ensayos experimentales programados en el plan de pruebas. Estos ensayos fueron realizados con vista a desarrollar una herramienta que permita evaluar la estabilidad química de un grupo de muestras ITM bajo unas condiciones de oxidación generadas en dos escenarios distintos. Para ello, se ha utilizado una serie de técnicas analíticas de caracterización capaces de: realizar análisis gravimétrico, determinar la composición química vía microfluorescencia de rayos X (μ RX) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDAX); y realizar un análisis semi-cuantitativo porcentual, tamaño de poros y densidad específica de las fases cristalinas presentes en las muestras. En este contexto, en los sucesivos sub-apartados quedan expuestos los resultados obtenidos de cada una de las técnicas analíticas, así como la discusión de los mismos para, finalmente, seleccionar entre las muestras analizadas, los materiales ITM óptimos que, desde el punto de vista estructural, permitan un posible salto de escala.

4.2.1 Análisis Gravimétrico

El método de análisis gravimétrico consiste en cuantificar la diferencia de pesada de las distintas muestras ITM antes y después de cada ensayo. Con este método se pretende obtener información sobre la cantidad adsorbida en el interior de los materiales ITM y sobre los procesos de descomposición y eliminación de los mismos ante diferentes condiciones atmosféricas. En las Tablas 4-5, 4-6, 4-7 y 4-8 se muestran los resultados de las medidas realizadas tras el plan de pruebas, expresando la diferencia de pesada en valor absoluto porcentual.

Tabla 4-5 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 1 en ambos escenarios (Escala Laboratorio y Semi-piloto)

| E-1-P | | E-1-L | |
|---------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) | Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) |
| ITM-1-001 (P) | 5,42 | ITM-1-005 (L) | 0,37 |
| ITM_2-001 (P) | 7,84 | ITM-2-002 (L) | 0,78 |
| ITM_3-005 (P) | 0,18 | ITM-3-005 (L) | 0,15 |
| ITM_4-001 (P) | 0,26 | ITM-4-001 (L) | 0,01 |
| ITM_5-002 (P) | 3,20 | ITM-5-002 (L) | 0,04 |
| ITM_6-002 (P) | 3,23 | ITM-6-002 (L) | 2,06 |

Atendiendo a los resultados de la Tabla 4-5, todas las muestras ITM sufren pérdida de peso, aunque en la instalación semi-piloto se observa una mayor variación de pérdida de peso. Este hecho puede deberse a la presencia de especies químicas abrasivas no contempladas en el escenario 1 durante la prueba 1. Así mismo, al comparar el comportamiento entre las muestras sometidas al ensayo, ITM_3 e ITM_4 son testigos que presentan un menor porcentaje de pérdida de peso.

Tabla 4–6 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 2 en ambos escenarios (escala Laboratorio y Semi-piloto)

| E-2-P | | E-2-L | |
|---------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) | Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) |
| ITM_1-002 (P) | 2,05 | ITM_1-006 (L) | 8,22 |
| ITM_3-002 (P) | 0,98 | ITM_3-006 (L) | 0 |
| ITM_4-011 (P) | 0,23 | ITM_4-014 (L) | 0,01 |
| ITM_7-001 (P) | 2,73 | ITM_7-004 (L) | 2,37 |
| ITM_8-001 (P) | 2,78 | ITM_8-004 (L) | 1,24 |

Los resultados mostrados en la Tabla 4–6 revelan un comportamiento similar al ensayo 1, es decir, las pérdidas de peso son, por lo general, mayores cuando se opera en un escenario donde se contempla una atmósfera con gases procedentes de una oxidación real. Así mismo, los testigos ITM_3 e ITM_4 vuelven a presentar una mejor estabilidad frente al resto de membranas.

Tabla 4–7 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 3 en ambos escenarios (escala Laboratorio y Semi-piloto)

| E-3-P | | E-3-L | |
|---------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) | Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) |
| ITM_1-003 (P) | 3,81 | ITM_1-007 (L) | 0,12 |
| ITM_3-003 (P) | 0,12 | ITM_3-007 (L) | 0 |
| ITM_4-012 (P) | 0,23 | ITM_4-015 (L) | 0,08 |
| ITM_7-002 (P) | 1,63 | ITM_7-005 (L) | 0,47 |
| ITM_8-002 (P) | 1,52 | ITM_8-005 (L) | 2,3 |

A simple vista, los resultados presentados en la Tabla 4-7 indican que las muestras sometidas a ensayos en el escenario 1 sufren un menor % de pérdida de peso. Este hecho es, por lo general, menos acusado que en el Ensayo-2, puesto que la atmósfera generada presenta un menor porcentaje de SO₂ en la corriente gaseosa.

Tabla 4-8 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 3 en ambos escenarios (escala Laboratorio y Semi-piloto)

| E-4-P | | E-4-L | |
|-----------|--------------------------------|-----------|--------------------------------|
| Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) | Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) |
| ITM_1-004 | 0,45 | ITM_1-012 | 65,1 |
| ITM_3-004 | 0,04 | ITM_3-012 | 16 |
| ITM_4-013 | 0,11 | ITM_4-016 | 0,13 |
| ITM_7-003 | 2,46 | ITM_7-006 | 7,85 |
| ITM_8-003 | 1,81 | ITM_8-006 | 41,34 |

En el caso del ensayo 4, los elevados porcentajes de pérdida de peso durante las pruebas realizadas en el laboratorio se deben a problemas operativos durante la extracción de testigos del horno, por tanto, estos resultados no son concluyentes. Con respecto a los resultados en el escenario 2, se observa un comportamiento similar a las muestras sometidas a E-2-P.

En resumen, todas las muestras ITM han experimentado pérdida peso tras las 8 pruebas experimentales, siendo ITM_3 e ITM_4 las muestras con mejor comportamiento desde el punto de vista gravimétrico.

4.2.2 Análisis químico elemental

El análisis composicional de las muestras ITM se lleva a cabo mediante dos técnicas de caracterización (μ RX y EDAX), las cuales proporcionan un análisis cualitativo y semi-cuantitativo en la superficie de las muestras. Ambas técnicas permiten la comparativa composicional del efecto de las distintas atmósferas de trabajo sobre las muestras ITM, analizando si estas son susceptibles a problemas de sulfatación o a otro tipo de especies distintas al azufre presentes en la atmósfera fijada en el plan de pruebas.

El principal motivo de realizar el análisis químico con ambas técnicas es para validar los resultados con dos procedimientos analíticos distintos. En este sentido, este trabajo ha considerado a la micro-fluorescencia de Rayos X como técnica principal para la interpretación de resultados, pues su procedimiento analítico realizar un mapeo de toda la superficie de la muestra, proporcionando un valor más representativo en la composición. Los resultados a partir del EDAX servirán para la comparativa de resultados y como medida complementaria ante la detección de alteraciones morfológicas durante los análisis con el SEM.

A continuación, se resumen en las Tablas 4-9, 4-10, 4-11 y 4-12 los aspectos más relevantes en los distintos testigos tras someterlos a los diferentes ensayos experimentales. En este contexto, se ha distinguido entre % S, expresado en su forma oxidada como SO_3 , y % de elementos minoritarios, diferentes al azufre, absorbidos en la superficie de las membranas que no forman parte de la composición estructural de las mismas.

Tabla 4–9 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 1

| E-1-P | | | | | E-1-L | | | | |
|-----------|-------------------------------|------|------------|------|-----------|-------------------------------|------|------------|------|
| Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | | Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | |
| Técnica | EDAX | μRX | Técnica | μRX | Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX |
| ITM_1-001 | 26,96 | 27,2 | 0 | 0,24 | ITM_1-005 | 1,14 | 1,75 | 0 | 0,15 |
| ITM_2-001 | 0,72 | 0,85 | 16,47 | 0 | ITM_2-002 | 0 | 0,48 | 8,81 | 0 |
| ITM_3-005 | 0,56 | 0,4 | 2,5 | 0 | ITM_3-005 | 0 | 0 | 0,86 | 0 |
| ITM_4-001 | 0 | 0 | 0 | 0,56 | ITM_4-001 | 0 | 0 | 0,84 | 0,82 |
| ITM_5-002 | 0,29 | 0 | 3,27 | 9,16 | ITM_5-002 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ITM_6-002 | 0 | 0,64 | 1,51 | 1,6 | ITM_6-002 | 0 | 0,87 | 0 | 1,21 |

Nota * Se entiende por E.Min a los elementos minoritarios adsorbidos y presentes en la superficie de la

Analizando los resultados obtenidos a partir de la μRX mostrados en la Tabla 4–9, se observa que en la mayoría de las muestras, el porcentaje tanto de elementos minoritarios como de SO₃ es mayor en los ensayos realizados en la instalación semi-piloto. En este contexto, las muestras ITM_4 e ITM_3 son los testigos que se ven menos afectadas ante la presencia de SO₃. Por el contrario, muestra ITM_1 seguida de ITM_2 son los testigos que sufren una mayor adsorción de azufre durante el Ensayo 1, ya sea en la instalación semi-piloto como en el laboratorio.

Con respecto a la detección de otras especies adsorbidas en la superficie de la membrana que no forman parte de la composición estructural de la misma, se observa ITM_2 e ITM_5 experimentan una mayor alteración en su composición en ambos escenarios. Por el contrario, las muestras que sufren una menor alteración composicional son ITM_4 seguida de ITM_1 e ITM_6.

Tabla 4-10 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 2

| E-2-P | | | | | E-2-L | | | | |
|---------------|-------------------------------|------|------------|------|---------------|-------------------------------|------|------------|------|
| Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | | Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | |
| Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX | Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX |
| ITM_1-002 (P) | 15,67 | 20,9 | 0 | 0,1 | ITM_1-006 (L) | 0 | 0,74 | 0 | 0,21 |
| ITM_3-002 (P) | 0 | 0 | 1,56 | 0 | ITM_3-006 (L) | 0 | 0 | 1,6 | 1,14 |
| ITM_4-011 (P) | 0 | 0 | 0 | 0,36 | ITM_4-014 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,81 |
| ITM_7-001 (P) | 0 | 0 | 1,02 | 0,15 | ITM_7-004 (L) | 0 | 0 | 1,24 | 1,22 |
| ITM_8-001 (P) | 0 | 0,17 | 1,43 | 1,01 | ITM_8-004 (L) | 0 | 0,08 | 0,39 | 0,96 |

Nota * Se entiende por E.Min a los elementos minoritarios adsorbidos y presentes en la superficie de la

En el caso de los resultados obtenidos tras el ensayo 2 (Tabla 4-10), se observa que una disminución en el % de azufre en las condiciones de operación conlleva un menor porcentaje de azufre adsorbido en los materiales ITM, siendo inexistente en todos los casos con la excepción de ITM_1. Con respecto al porcentaje de elementos minoritarios distintos al azufre, se observa una leve disminución con respecto al ensayo anterior, no alcanzando en ningún caso el 1,5 % de elementos minoritarios. En este sentido, la muestra que, en ambos escenarios, presenta menores cambios en su composición química es ITM_4, siguiéndola ITM_3 e ITM_7.

Tabla 4–11 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 3

| E-3-P | | | | | E-3-L | | | | |
|---------------|-------------------------------|------|------------|------|---------------|-------------------------------|------|------------|------|
| Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | | Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | |
| Técnica | EDAX | μRX | Técnica | μRX | Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX |
| ITM_1-003 (P) | 18,55 | 19,8 | 2,38 | 0,85 | ITM_1-007 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,26 |
| ITM_3-003 (P) | 0 | 0,15 | 2,28 | 1,72 | ITM_3-007 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,73 |
| ITM_4-012 (P) | 0 | 0 | 0 | 0,31 | ITM_4-015 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,48 |
| ITM_7-002 (P) | 0 | 0 | 1,3 | 0,21 | ITM_7-005 (L) | 0 | 0 | 1,9 | 0,15 |
| ITM_8-002 (P) | 0 | 0 | 0 | 1,59 | ITM_8-005 (L) | 0 | 0,17 | 0,88 | 1,39 |

Nota * Se entiende por E.Min a los elementos minoritarios adsorbidos y presentes en la superficie de la

En el caso de los resultados obtenidos tras el Ensayo 3 (Tabla 4–11), se observa que el porcentaje de minoritarios se encuentra en órdenes de magnitud próximos a los obtenidos en el Ensayo 2.

Una comparativa del comportamiento de las muestras respecto a los anteriores ensayos, permite observar que, unas condiciones de operación con mayor porcentaje de azufre en la composición gaseosa, provocan una menor alteración composicional para ITM_4 e ITM_7.

Finalmente, el análisis químico realizado tras la prueba 4 (resumen en Tabla 4–12) indica que en unas condiciones más severas comparadas con los Ensayos 2 y 3, las muestras con excepción al testigo ITM_1 e ITM_8, no adsorben azufre superficialmente. Con respecto a los elementos minoritarios, se observa un incremento porcentual en la superficie de las muestras.

Tabla 4–12 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 4

| E-4-P | | | | | E-4-L | | | | |
|---------------|-------------------------------|------|------------|------|---------------|-------------------------------|------|------------|------|
| Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | | Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | |
| Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX | Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX |
| ITM_1-004 (P) | 22,58 | 22,9 | 0 | 0,07 | ITM_1-012 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,22 |
| ITM_3-004 (P) | 0 | 0 | 0,95 | 1,62 | ITM_3-012 (L) | 0 | 0 | 0,63 | 1,17 |
| ITM_4-013 (P) | 0 | 0 | 2,76 | 1,44 | ITM_4-016 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,29 |
| ITM_7-003 (P) | 0 | 0 | 3,04 | 0,13 | ITM_7-006 (L) | 0 | 0 | 1,16 | 1,17 |
| ITM_8-003 (P) | 0 | 0,5 | 1,1 | 5,21 | ITM_8-006 (L) | 0 | 0,87 | 2,21 | 3,01 |

Nota * Se entiende por E.Min a los elementos minoritarios adsorbidos y presentes en la superficie de la

A tenor de los resultados obtenidos en los ensayos experimentales, donde se han detectado, en mayor o menor medida, trazas de especies que no forman parte de la composición estructural de las muestras ITM, se hace necesario un análisis de la posible procedencia de estos contaminantes, distinguiendo entre los dos escenarios empleados en el plan de pruebas:

Escenario 1

Atendiendo a las características inherentes de la instalación diseñada para el Escenario 1, es necesario distinguir entre dos posibles focos de contaminación de las muestras:

- Por un lado, las atmósferas generadas en el plan de pruebas proceden de botellas individuales que contienen CO₂, O₂, N₂, SO₂ y NO. Aunque el posible origen de la contaminación pudiera ser las impurezas procedentes de estos gases, el certificado de calidad de todas las botellas utilizadas garantiza una pureza superior al 99,999% para el nitrógeno y oxígeno, 99,995 % para el

dióxido de carbono y 99,5 % para NO, SO₂, siendo el N₂, Ar, HC, H₂O o CO las posibles impurezas (del orden de ppm/v) presentes en el gas. De este modo, esta opción queda descartada.

- Por otro lado, la corrosión del porta-muestras, el cual está fabricado de Acero austenítico AISI 316 L podría ser el origen de las impurezas detectadas en la muestra. Teniendo en cuenta que la mezcla de gases generada en el laboratorio contiene gases ácidos, como SO₂ y NO en presencia de oxígeno y humedad, se generan las condiciones apropiadas para iniciar la corrosión del porta-muestras. La Tabla 4-13 muestra los elementos mayoritarios y minoritarios, en su fase oxidada, presentes en la composición química del acero AISI 316 L, frente a las especies contaminantes detectadas en las muestras ITM tras los ensayos de laboratorio.

Tabla 4-13 Comparativa cualitativa entre las especies químicas presentes en el acero e impurezas detectadas en las muestras ITM tras los ensayos en laboratorio

| ACERO AISI 316L | | ENSAYOS | | | |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Especies | | E-1-L | E-2-L | E-3-L | E-4-L |
| Mayoritarias | Cr ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ |
| | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ |
| | Ni ₂ O ₃ | Ni ₂ O ₃ | Ni ₂ O ₃ | Ni ₂ O ₃ | Ni ₂ O ₃ |
| | SiO ₂ | SiO ₂ | SiO ₂ | SiO ₂ | SiO ₂ |
| | SO ₃ | SO ₃ | SO ₃ | SO ₃ | SO ₃ |
| Minoritarias | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ |
| | Mn ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ |
| | Mo ₂ O ₃ | Mo ₂ O ₃ | Mo ₂ O ₃ | Mo ₂ O ₃ | Mo ₂ O ₃ |
| | CO ₂ | CO ₂ | CO ₂ | CO ₂ | CO ₂ |
| - | ZnO | ZnO | ZnO | ZnO | |
| - | ZrO ₂ | ZrO ₂ | ZrO ₂ | ZrO ₂ | |

Atendiendo a los valores mostrados en la Tabla 4-13, en todos los ensayos se

han detectado trazas de especies químicas que coinciden con los elementos constituyentes del acero utilizado para la construcción del porta-muestras. Concretamente, los análisis composicionales han detectado la aparición de SiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 más SO_3 que, al tratarse de un elemento minoritario en la composición del acero, su procedencia posiblemente sea de la composición gaseosa generada. Por tanto, estos resultados demuestran que las muestras ITM no sólo son susceptibles a la atmósfera a la que se ven expuestas, sino también al material utilizado para la construcción de las unidades de ensayo experimentales. En consecuencia, a la hora de una aplicación industrial de mayor escala para este tipo de materiales es necesaria la búsqueda de materiales que presenten estabilidad y compatibilidad química con las condiciones atmosféricas a las que se verán expuestos. En este sentido, se debería buscar materiales más resistentes a la corrosión como aceros austeníticos estabilizados con titanio (Ti), niobio (Nb) o tántalo (Ta) o aceros sometidos a “recocido brillante” [Bilmes, 2012; Tesina, 2006].

Escenario 2

En el caso de las pruebas en el Escenario 2, la única variante introducida en el plan de pruebas con respecto a los ensayos en el laboratorio, es la utilización de atmósferas con composición de gases procedentes de caldera. Como se ha podido comprobar en las Tablas 4-9, 4-10, 4-11 y 4-12, hay una mayor alteración composicional durante las pruebas en este escenario. Por tanto, es posible que estas condiciones provoquen la adición de contaminantes provenientes del propio gas, además de agravar la problemática generada por la corrosión del porta-muestras.

Para validar esta observación desde un punto de vista amplio, además de los análisis realizados a la fase gaseosa procedente de la instalación semi-piloto, se ha analizado la composición química de las cenizas recogidas en los filtros de cuarzo (F-Q-YYY) utilizados durante los ensayos, cuya información se ha obtenido de la técnica μFRX . Esta metodología permite comprobar, de manera cualitativa, que la presencia de nuevos contaminantes en la superficie de la membrana, es debida

exclusivamente a la composición de los gases a la que las muestras se ven expuestas. Todo ello, queda resumido en Tabla 4-13 y Figuras 4-5, 4-6 y 4-7 con vistas a facilitar la interpretación de resultados.

Tabla 4-14 Comparativa composicional resumida de cenizas y muestras ITM tras la realización de la primera campaña realizada en las instalaciones semi-piloto

| ENSAYO | | E-1-P | | E-2-P | | E-3-P | | E-4-P | |
|------------|--------------------------------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|-------|
| MUESTRAS | Q-F-001 | ITM | Q-F-002 | ITM | Q-F-003 | ITM | Q-F-004 | ITM | |
| Óx. Ácido | Al ₂ O ₃ | 9,83 | | 14,95 | | 13,99 | | 16,48 | |
| | SiO ₂ | 17,22 | 1,85 | 24,94 | 10,8 | 23,93 | 12,3 | 28,75 | 1,46 |
| | TiO ₂ | 0,56 | | 0,71 | | 0,7 | | 0,9 | |
| | P ₂ O ₅ | 0,36 | | 0,49 | | 0,48 | | 0,52 | |
| | SO ₃ | 9,55 | 27,2 | 9,73 | 20,85 | 11,42 | 19,75 | 8,75 | 22,86 |
| Óx. Básico | CaO | 16,73 | 0,26 | 13,96 | 0,1 | 19,38 | 0,02 | 14,23 | 0,44 |
| | Fe ₂ O ₃ | 3,66 | 0,22 | 4,75 | 0,19 | 4,46 | 0,19 | 3,61 | 0 |
| | K ₂ O | 1,69 | | 2,12 | | 2,2 | | 2,71 | |
| | MgO | 1,40 | | 1,72 | | 1,6 | | 1,28 | |
| | Na ₂ O | 0,46 | | 0,61 | | 0,58 | | 0,69 | |
| | Mo ₂ O ₃ | 0,13 | | 0,01 | | 0,17 | | 1,28 | |
| | MnO | 0,05 | | 0,05 | | 0,05 | | 0,04 | |
| | BaO | 0,23 | | 0,34 | | 0,4 | | 0,49 | |
| Metales | ZnO | 0,05 | 0,07 | 0,08 | 0,1 | 0,04 | 0,21 | 0,06 | 0,17 |
| | Cr ₂ O ₃ | 0,01 | 0,17 | 0 | 0 | 0,06 | 0,64 | 0 | 0,33 |
| | Ni ₂ O ₃ | 0,10 | 0,08 | 0,09 | 0,07 | 0,1 | | 0,14 | 0,09 |
| | SrO | 0,02 | | 0,03 | | 0,04 | | 0,03 | |
| | V ₂ O ₅ | 0,42 | | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | |

Analizando los resultados mostrados en la Tabla 4-13, los analitos detectados en las muestras son también detectados en los análisis de cenizas. En este sentido, se observa que en las cuatro pruebas experimentales siempre aparecen las mismas especies químicas depositadas sobre las muestras, presentando un porcentaje en órdenes de magnitud próximos entre todos los ensayos. Desde un punto de vista cuantitativo se observa que, como contaminantes, los óxidos ácidos SiO_2 y SO_3 son predominantes en la composición química de las muestras, seguidos de óxidos básicos como CaO y Fe_2O_3 y óxidos metálicos (ZnO , Cr_2O_3 y Ni_2O_3).

Analizando la evolución composicional en los distintos ensayos experimentales representado en las Figuras 4-5, 4-6 y 4-7, se observa que cuanto mayor porcentaje de analitos detectados en las cenizas, tanto óxidos ácidos (SiO_2 y SO_3) como ácidos básicos (CaO y Fe_2O_3), menor es el porcentaje detectado en las muestras ITM ubicadas agua abajo del tren experimental.

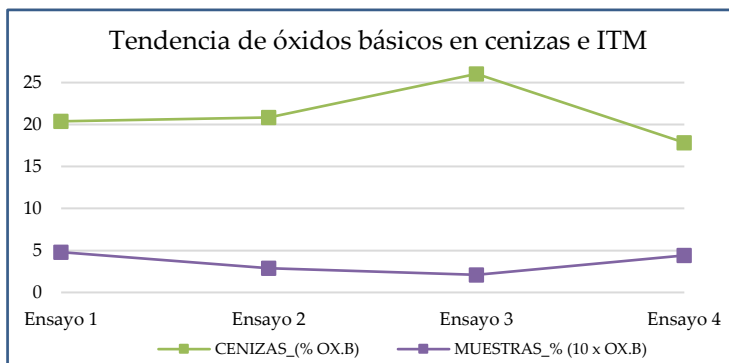


Figura 4-5 Tendencias de óxidos básicos presentes en cenizas e ITM durante las pruebas en el Escenario 2

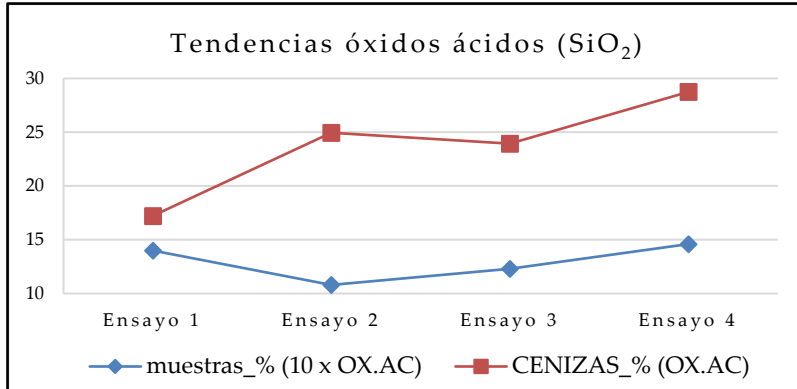


Figura 4-6 Evaluación de % de SiO_2 en cenizas e ITM durante las pruebas en el Escenario 2

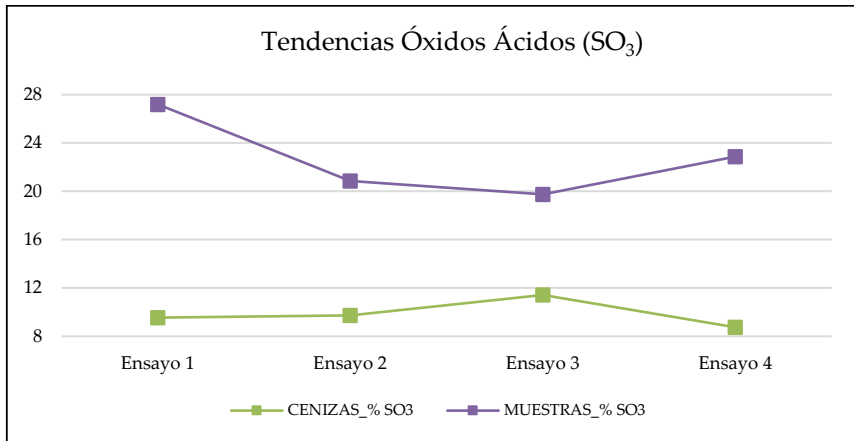


Figura 4-7 Evaluación de % de SO_3 en cenizas e ITM durante las pruebas en el Escenario 2

En resumen, atendiendo a todas las observaciones realizadas durante la discusión en el análisis composicional, es conveniente resaltar las siguientes apreciaciones:

- El análisis composicional de las muestras ITM sometidas a los 8 ensayos experimentales sigue, en su mayoría, la misma tendencia tanto en los ensayos en laboratorio como en la instalación semi-industrial. No obstante, la variación composicional de las muestras ITM es más acusada en atmósferas con gases en condiciones reales.
- Haciendo una comparativa de resultados entre las técnicas EDAX y μ RX, se observa que se encuentran en órdenes de magnitud próximos.
- Se observa que los principales analitos distintos a los constituyentes presentes en las muestras blancas son óxidos de silicio y azufre. Esta apreciación es importante resaltarla, puesto la mayoría de las investigaciones previas a este trabajo únicamente han evaluado la estabilidad química frente al CO_2 y SO_2 , sin centrarse en otras especies ácidas que podrían alternar la funcionalidad de las muestras ITM.
- Atendiendo a los resultados composicionales de todas las muestras y, haciendo un promedio de los valores obtenidos por las diferentes muestras, ITM_8 seguida de ITM_3, ITM_4 e ITM_7 son los testigos que sufren una menor alteración composicional en todos los ensayos experimentales, tanto en laboratorio como en la instalación semi-piloto.

4.2.3 Análisis estructural

Entre las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo, se ha llevado a cabo la difracción de rayos X (DRX) que permite el estudio de la estabilidad estructural de las muestras ITM mediante el análisis de la descomposición de las fases cristalinas y/o aparición de nuevas fases (carbonatos, sulfatos, silicatos, etc.) antes diferentes condiciones de operación. Así mismo, se ha determinado el tamaño de cristalito y densidad específica de las fases cristalinas principales para comprobar si ambos parámetros se ven alterados tras las pruebas experimentales.

En este sentido, se ha realizado una comparativa entre materiales ITM de la misma naturaleza distinguiendo entre muestras “Blanco” y muestras sometidas a pruebas en laboratorio y pruebas semi-piloto.

A continuación, se presentan la interpretación de resultados a partir de los difractogramas de cada una de las familias de muestras ITM, incluyendo el análisis

semi-cuantitativo de las especies cristalinas, el tamaño de poro y la densidad específica.

Muestra ITM_1 (LSFC)

Los resultados obtenidos tras la realización de la técnica DRX sobre las muestras ITM_1, se presentan en las Tablas 4–15 y 4–16 .

Tabla 4–15 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas presentes en la muestra “Blanco” y las muestras ITM_1 tras las pruebas en el laboratorio

| BLANCO ITM_1-000 (B) | E-1-L ITM_1-005 (L) | E-2-L ITM_1-006 (L) | E-3-L ITM_1-007 (L) | E-4-L ITM_1-012(L) |
|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Óx. Sr, La, Fe y Co 100 | Óx. Sr, La, Fe y Co 17 | Óx. Sr, La, Fe y Co 25 | Óx. Sr, La, Fe y Co 22 | Óx. Sr, La, Fe y Co 20 |
| Óx. Co, Sr y Fe - | Óx. Co, Sr y Fe 40 | Óx. de Co 13 | Óx. de Sr, Co y Fe 50 | Óx. Sr y Co 14 |
| Óx. Fe y Sr - | Óx. Fe y Sr 21 | Óx. Fe y Sr 30 | Óx. Sr y Co 12 | SrLa 50 |
| Óx. La, Co y Fe - | Óx. La, Co y Fe 8 | Sr 32 | Óx. Sr, La y Co 9 | Óx. Sr, Co y Zn 8 |
| Sulfuro de La - | Sulfuro de La 5 | Sulfuro de La y Co - | Sr 7 | Sulfuro de La 8 |
| SiO ₂ - | SiO ₂ 9 | SiO ₂ - | SiO ₂ - | SiO ₂ - |

Partiendo de un material ITM_1 cuya estructura presenta óxido de Co, Sr, La y Fe como fase cristalina, en la Tabla 4–15 se observan pequeñas alteraciones cuando las muestras se someten a las pruebas experimentales en el laboratorio. Con respecto a la presencia de impurezas, solamente se detecta sulfuro de La, entre un 5 y 8 %, en las condiciones de operación donde se ha fijado 1.000 y 700 ppm de SO₂, respectivamente. Así mismo, el análisis refleja un 9% de cuarzo en el Ensayo 1.

Tabla 4–16 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas presentes en las muestras ITM_1 tras la realización de las pruebas en la instalación semi-piloto

| E-1-P ITM_1-001 (P) | | E-2-P ITM_1-002 (P) | | E-3-P ITM_1-003(P) | | E-4-P ITM_1-004(P) | |
|------------------------|----|------------------------|----|------------------------|----|-----------------------|----|
| Sr | - | Sr | 10 | Sr | 17 | Sr | - |
| Co | 20 | Co | - | Co | 16 | Co | - |
| Fe | - | Fe | - | Fe | 15 | Fe | - |
| S | 12 | S | - | S | - | S | - |
| Óx. de Fe y Sr | 24 | Óx. de Fe y Sr | 10 | Óx. de Fe y Sr | 15 | Óx. de Fe y Co | 5 |
| Óx. de Co y Sr | 5 | Óx. de Co | 10 | Óx. de Co | 7 | Óx. de Co | - |
| Óx. de Co y La | 4 | Óx. de Sr, La, Fe | 15 | Óx. de Sr, Co y Fe | 9 | Óx. de Sr, Co y Fe | - |
| Óx. de Co, Sr, Fe y La | 3 | Sulfuro Sr y La | 16 | Óx. de Co, Sr, Fe y La | 9 | Óx. de Co, Fe y La | 4 |
| Sulfuro de Sr | 18 | Sulfato Fe hidratado | 8 | Óx. de Co, Sr, Fe | 7 | Óx. Sr, La, Fe y Co | 53 |
| Sulfuro de Fe | 9 | Sulfuro de Fe | 8 | Sulfuro de Fe | - | Sulfato Sr | 38 |
| Sulfuro Óxido de La | 5 | Sulfuro La | 5 | Sulfuro La | - | Sulfuro La | - |
| Hidruro La y Fe | - | Hidruro La y Fe | 2 | Hidruro La y Fe | - | Hidruro La y Fe | - |
| Hidróxido de Fe | - | Hidróxido de Fe | 16 | Hidróxido de Fe | 15 | Hidróxido de Fe | - |

En cuanto al comportamiento de las muestras ITM bajo unas condiciones atmosféricas con gases en condiciones reales, se observa nuevas formaciones de fases cristalinas si se comparan con la muestra “Blanco”. En cuanto a la presencia de impurezas, una exposición con baja concentración de azufre en la corriente gaseosa (Ensayo 3) implica que la muestra no presenta formación de fase cristalina de compuestos azufrados. Sin embargo, a medida que se incrementa el porcentaje de azufre en la composición gaseosa, el porcentaje de compuestos azufrados en la fase cristalina comienza a incrementar, pasando de 0 al 44%, mientras que el resto de especies en fase cristalina disminuye. Dicha observación se puede apreciar en la Figura 4–8. Así mismo, comparando los resultados de ambos escenarios, se observa que las muestras sometidas a pruebas en laboratorio no presentan hidruros ni hidróxidos.

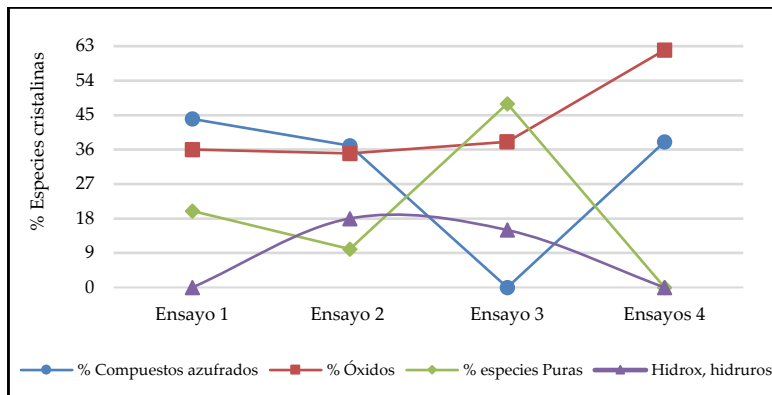


Figura 4–8 Evolución de la fase cristalina de ITM_1 tras la realización de los ensayos 1, 2, 3 y 4 en la instalación semi-piloto

A continuación, se presentan los valores de tamaño de cristalito en nm y de densidad específica en g/cm^3 de las fases principales en las muestras ITM_1. Como se observa en la Tabla 4–17, el hecho de que hayan nuevas fases cristalinas en la estructura de las muestras, conlleva alteraciones en el tamaño de cristales y en su densidad específica, siendo por lo general mucho menor cuanto más severas son las condiciones de operación.

Tabla 4–17 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_1

| Muestra | Ensayos | Fase | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
|-----------|---------|--------------------------------|------------------------|--|
| ITM_1-000 | BLANCO | Óx. Sr, La, Fe y Co | 410 | 5,576 |
| | | Óx. Co, Sr, Fe y La | 42 | 6,039 |
| ITM_1-005 | E-1-L | Óx. Co, Sr y Fe | 22,5 | 5,354 |
| | | Cuarzo (SiO ₂) | 46 | 2,630 |
| ITM_1-006 | E-2-L | Óx. Co, Sr, Fe y La | 10 | 6,042 |
| | | Compuesto de Sr y La | 122 | - |
| ITM_1-007 | E-3-L | Óx. Co, Sr, Fe y La | 84 | 5,986 |
| | | Óx. Co, Sr y Fe | 22,9 | 5,332 |
| ITM_1-012 | E-4-L | Óx. Sr, Cr y Fe | 110 | 6,410 |
| | | Sr | 100 | 2,506 |
| ITM_1-001 | E-1-P | Óx. Sr y Fe | 35,5 | 5,272 |
| | | Sulfuro de Sr | 120 | 3,626 |
| | | Co | 300 | 8,762 |
| ITM_1-002 | E-2-P | Óx. Sr, La y Fe | 34 | 5,699 |
| | | Sulfuro de Sr y La | 64 | 3,649 |
| ITM_1-003 | E-3-P | Óx. Sr, Cr y Fe | 20,1 | 5,184 |
| | | Sr | 190 | 2,514 |
| ITM_1-004 | E-4-P | Óx. Co, Sr, Fe y La | 74 | 5,784 |
| | | Celestina (SrSO ₄) | 52 | 3,9434 |

Muestras ITM_2 (FNC-CG)

En este caso, los resultados (Tabla 4–18) reflejan que ambas muestras son diferentes pero no se detecta la presenta impurezas o especies que no forme parte de la estructura básica de la muestra ITM_2. Con respecto al tamaño cristalino, se observa una importante disminución en ambos escenarios como consecuencia de la alteración en la estructura cristalina de la muestra. En cuanto a la densidad específica, se observa mayores alteraciones en este parámetro cuando la muestra es sometida a condiciones reales de operación (Escenario 2).

Tabla 4–18 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas, tamaño cristalino y densidad específica de la Fase principal de ITM_2

| Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas | | | | | | | | |
|--|---------|----------------------------|----------------|----------------|------|----------------|----|--------|
| Muestras | Ensayos | Óx. Fe y Ni (Trevorita) | Óx. Ce y Gd | Óx. Fe y Ce | FeNi | Óx. Gd y Fe | Ni | Óx. Gd |
| ITM_2-000 | BLANCO | 100 | - | - | - | - | - | - |
| ITM_2-001 | E-1-P | - | - | 54 | 22 | 12 | 7 | 5 |
| ITM_2-002 | E-1-L | 25 | 48 | - | - | 27 | - | - |

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|------------------|---------------------------|---|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_2-000 | BLANCO | Trevorita | 410 | 5,502 |
| ITM_2-001 | E-1-P | Óxido de Ce y Fe | 40 | 6,796 |
| | | FeNi | 68 | 8,228 |
| ITM_2-002 | E-1-L | Trevorita | 53 | 5,373 |

Muestras ITM_3 (CGO_Co)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos tras la realización de DRX para la muestra ITM_3.

Tabla 4–19 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas presentes en las muestras ITM-3 tras la realización de los 8 ensayos experimentales

| Especies cristalinas | BLANCO | E-1-P | E-2-P | E-3-P | E-4-P |
|----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | ITM_3-000 | ITM_3-001 (P) | ITM_3-002 (P) | ITM_3-003 (P) | ITM_3-004 (P) |
| Óx. Ce, Gd y Co | 100 | - | - | - | - |
| Óx. Ce y Gd | - | 100 | 100 | 95 | 64 |
| Silicato de Ce y Gd | - | - | - | 5 | - |
| Óx. Co | - | - | - | - | 13 |
| Óx. Si | - | - | - | - | 13 |
| Fase Gd Co | - | - | - | - | 10 |
| Especies cristalinas | E-1-L | | E-2-L | E-3-L | E-4-L |
| | ITM_3-005 (L) | | ITM_3-006 (L) | ITM_3-007 (L) | ITM_3-012 (L) |
| Óx. Ce, Gd y Co | 60 | | 100 | 100 | 100 |
| Óx. Co | 34 | | - | - | - |
| Fase Gd Co | 6 | | - | - | - |

Partiendo de una muestra CGO_Co cuya estructura se compone por una fase cristalina de óxido de Ce, Gd y Co, el estudio de DRX en muestras sometidas a una atmósfera con gases reales detecta la presencia de silicatos u óxidos de sílice en dos de los 4 ensayos. Este hecho significa que la sílice no sólo se ha depositado superficialmente en la muestra, sino que aparece como nueva fase cristalina (5% de la estructura cristalina). Por otro lado, no se ha detectado compuesto azufrado en la estructura cristalina, por lo que el SO₃ sólo se deposita superficialmente sobre las muestras. Con respecto a las pruebas en laboratorio, los resultados indican que las muestras se caracterizan por tener fase principal de óxido de Ce y Gd, aunque hay diferencias en algunas fases por la presencia o no de Co.

Tabla 4–20 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_3

| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
|-----------|---------|----------------------|------------------------|--|
| ITM_3-000 | BLANCO | Óxido de Ce, Gd y Co | 840 | 7,191 |
| ITM_3-001 | E-1-P | Óxido de Ce y Gd | 312 | 7,203 |
| ITM_3-002 | E-2-P | Óxido de Co, Ce y Gd | 286 | 7,151 |
| ITM_3-003 | E-3-P | Óxido de Ce y Gd | 309 | 7,223 |
| ITM_3-004 | E-4-P | Óxido de Co, Ce y Gd | 390 | 7,149 |
| ITM_3-005 | E-1-L | Óxido de Co, Ce y Gd | 360 | 7,189 |
| ITM_3-006 | E-2-L | Óxido de Ce y Gd | 560 | 7,199 |
| ITM_3-007 | E-3-L | Óxido de Ce, Gd y Co | 760 | 6,888 |
| ITM_3-012 | E-4-L | Óxido de Ce y Gd | 410 | 7,203 |

En cuanto al tamaño cristalino de las fases principales (Tabla 4–20), se observa que cuanto más severas son las condiciones de operación a la ITM_3 se ve sometida, el tamaño cristalino tiende a disminuir. Como puede observarse en la Figura 4–9, los cambios del tamaño son más bruscos ante atmósferas reales. Con respecto a la densidad específica, por lo general, todas las muestras se mantienen en valores próximos.

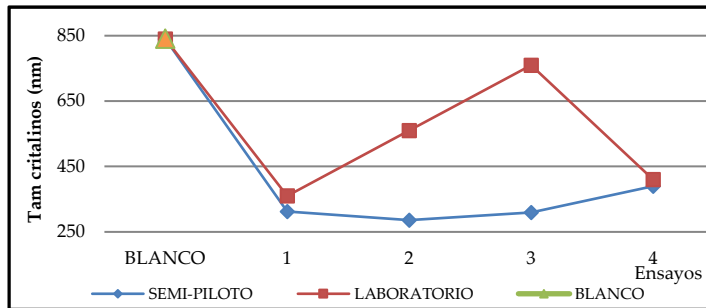


Figura 4–9 Evolución del tamaño cristalino de las fases principales de ITM_3

Muestras ITM_4 (8-YSZ)

En el caso de las muestras ITM_4, la interpretación de los difractogramas indica que las fases cristalinas encontradas corresponden a Óxido de Zirconio e Ytrio. Por tanto, estos resultados demuestran que en cualesquier de las condiciones de operación, ya sea en el laboratorio como en una instalación semi-piloto, la estructura cristalina de ITM_4 no se ve alterada y que, cualquier analito detectado en el análisis composicional, sólo se deposita superficialmente.

En cuanto al tamaño cristalino de las fases principales (Tabla 4-20), se observa que cuanto más severas son las condiciones de operación a la ITM_4 se ve sometida, el tamaño cristalino tiende a aumentar. Como puede observarse en la Figura 4-9, los cambios del tamaño son, prácticamente iguales, si se comparan los resultados en laboratorio y en la instalación semi-piloto. Con respecto a la densidad específica, por lo general, todas las muestras se mantienen en valores próximos entre ambos escenarios.

Tabla 4-21 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_4

| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
|-----------|---------|-----------------|------------------------|--|
| ITM_4-000 | BLANCO | Óxido de Zr e Y | 230 | - |
| ITM_4-010 | E-1-P | Óxido de Zr e Y | 660 | 5,915 |
| ITM_4-011 | E-2-P | Óxido de Zr e Y | 419 | 5,923 |
| ITM_4-012 | E-3-P | Óxido de Zr e Y | 362 | 5,921 |
| ITM_4-013 | E-4-P | Óxido de Zr e Y | 547 | 5,918 |
| ITM_4-001 | E-1-L | Óxido de Zr e Y | 618 | 5,915 |
| ITM_4-014 | E-2-L | Óxido de Zr e Y | 427 | 5,918 |
| ITM_4-015 | E-3-L | Óxido de Zr e Y | 331 | 5,924 |
| ITM_4-016 | E-4-L | Óxido de Zr e Y | 540 | 5,919 |

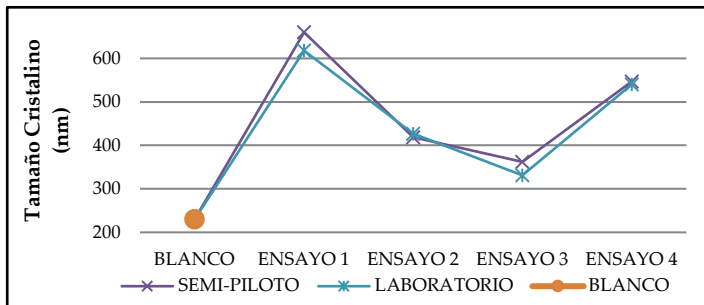


Figura 4-10 Evolución del tamaño cristalino de las fases principales cristalina de ITM_4

Muestras ITM_5 (CGO-FCO-B3)

A continuación, se presenta el difractograma de ITM_5 (Figura 4-16), tras la realización del Ensayo 1, junto con el análisis semi-cuantitativo como resultado de la interpretación de su difractograma.

Partiendo de una muestra “Blanco” cuya fase cristalina está compuesta por óxidos de Ce, Gd y Co, los difractogramas de ambas muestras indican que las muestras han sufrido cierta alteración en su estructura cristalina, observándose la formación de nuevas fases cristalinas como Silicato de Gd. Con respecto a la presencia de compuestos azufrados, el difractograma no muestra evidencia alguna. En cuanto a los otros dos parámetros, hay una tendencia a disminuir el tamaño cristalino y densidad específica, siendo el cambio más brusco en el Escenario 2.

Tabla 4–22 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas , tamaño cristalino y densidad específica de la Fase principal en ITM_5

| Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas | | | | | | |
|--|--------|-----------------|-------------|------|----------------|----|
| Muestra | Ensayo | Óx. Ce, Gd y Co | Óx. Gd y Fe | CoFe | Silicato de Gd | Gd |
| ITM_5-000 | BLANCO | 100 | - | - | - | - |
| ITM_5-001 (P) | E-1-P | 74 | 10 | 8 | 5 | 3 |
| ITM_5-002 (L) | E-1-L | 92 | 11 | - | 7 | - |

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|----------------------|------------------------|--|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_5-000 | BLANCO | Óxido de Ce, Gd y Co | 220 | 7,180 |
| ITM_5-001 (P) | E-1-P | Óxido de Ce, Gd y Co | 77 | 6,909 |
| ITM_5-002 (L) | E-1-L | Óxido de Ce, Gd y Co | 110 | 7,176 |

Muestras ITM_6 (60NFO-40CTO)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos tras la interpretación de difractogramas de la técnica DRX (Tabla 4–23) para la muestra “Blanco” y muestras sometidas a ensayo.

Tabla 4–23 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas , tamaño cristalino y densidad específica de la Fase principal en ITM_6

| Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas | | | | | | | | | |
|--|--------|----------------|----------------|-------------|----------------|----------------------|------|----|------|
| Muestra | Ensayo | Óx. de Ce y Tb | Óx. de Fe y Ni | Óx. Fe y Tb | Óx. de Fe y Ce | Siliciuro de Ce y Tb | FeNi | Ni | MgCe |
| ITM_6-000 | BLANCO | 21 | 38 | 21 | - | - | - | - | - |
| ITM_6-001 | E-1-P | 2 | - | 4 | 30 | 3 | 32 | 5 | 24 |
| ITM_6-002 | E-1-L | - | 32 | - | 65 | 3 | - | - | - |

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|------------------------------|------------------------|--|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_6-000 | BLANCO | Óxido de Ce y Tb | 250 | 73,517 |
| | | Óxido de Fe y Ni (Trevorita) | 140 | 54,484 |
| | | Óxido de Tb y Fe | 120 | 12,666 |
| ITM_6-001 (P) | E-1-P | Ce Mg | 31,9 | 4,634 |
| | | Si Fe Ni | - | 7,86 |
| ITM_6-002 (L) | E-1-L | Óxido de Ce y Fe | 27,7 | 6,622 |
| | | Óxido de Ni y Fe | 67 | 5,512 |

Atendiendo al análisis semi-cuantitativo presente en la Tabla 4–23, la muestra “Blanco” presenta Óxido de Ce y Tb, Óxido Fe y Ni además de Óxido de Fe y Tb como especies cristalinas en su estructura. En cambio, el análisis para las muestras sometidas a ensayos indica la formación de nuevas fases cristalinas. Concretamente, ambas muestras presentan un 3% de siliciuro de Ce y Tb en su estructura y, adicionalmente un 24% de MgCe en la prueba en el escenario 2. Un aspecto a destacar es que, ante unas condiciones elevadas de óxido de azufre, no se ha detectado especies azufradas en su fase cristalina.

En cuanto al efecto en el tamaño cristalino y densidad específica, los

resultados demuestran importantes alteraciones en ambos parámetros.

Muestras ITM_7 (NFO)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos tras la realización de la DRX para la muestra ITM_7.

Tabla 4-24 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas presentes en ITM_7

| E-2-P | | E-3-P | | E-4-P | | BLANCO | |
|--------------------|----|--------------------|-----|--------------------|----|-----------------------------|----|
| ITM_7-001 (P) | | ITM_7-002 (P) | | ITM_7-003 (P) | | ITM_7-000 | |
| FeNi | 40 | FeNi | - | FeNi | 43 | FeNi | - |
| Óx. Ni y Fe | 36 | Óx. Ni y Fe | 100 | Óx. Ni y Fe | 38 | Óx. Ni y Fe | 86 |
| Óx. Fe | 24 | Óx. de Fe | 0 | Óx. de Fe | 19 | Goethita (ox, hidrox de Fe) | 14 |
| E-2-L | | E-3-L | | E-4-L | | | |
| ITM_7-004 (L) | | ITM_7-005 (L) | | ITM_7-006 (L) | | | |
| FeNi | - | FeNi | 7 | FeNi | 8 | | |
| Óx. Ni y Fe | 44 | Óx. Ni y Fe | 30 | Siliuro de Ni y Fe | 30 | | |
| Óx. de Fe | 56 | Óx. Fe | 63 | Óx. Ce | 11 | | |
| CeMg | - | CeMg | - | CeMg | 38 | | |
| Ni | - | Ni | - | Ni | 8 | | |
| Siliuro de Ce y Ni | - | Siliuro de Ce y Ni | - | Siliuro de Ce y Ni | 4 | | |
| Óx. Ce y Ta | - | Óx. de Ce y Ta | - | Óx. Ce y Ta | 9 | | |

Atendiendo a la interpretación de los difractogramas resumidos en la Tabla 4-24, se observa que ante diferentes condiciones de operación la mayoría de las muestras se caracterizan por tener en su fase cristalina óxido de Ni y Fe, exceptuando la muestra ITM_7-006 (L). En este caso, la presencia de impureza es superior al 70 %, por lo que se presupone una posible contaminación durante la manipulación de dicha muestra.

En cuanto al tamaño cristalino y densidad específica, la Tabla 4-25 presenta los valores obtenidos para ITM_7. En este caso, se observan alteraciones en ambos parámetros, sin embargo, no hay ninguna tendencia clara cuando se analizan las condiciones de operación ni los escenarios.

Tabla 4–25 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_7

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|------------------------|------------------------|--|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_7-000 | BLANCO | Óxido de Fe y Ni | 300 | 5,429 |
| ITM_7-001 (P) | E-2-P | Trevorita | 19 | 5,300 |
| | | Óxido de Fe (Hematita) | 38 | 5,270 |
| ITM_7-002 (P) | E-3-P | Trevorita | 340 | 5,363 |
| ITM_7-003 (P) | E-4-P | Trevorita | 53 | 5,279 |
| | | Hematita | 37 | 5,269 |
| | | Ni Fe | 60 | 8,610 |
| ITM_7-004 (L) | E-2-L | Trevorita | 41 | 5,334 |
| | | Hematita | 87 | 5,237 |
| ITM_7-005 (L) | E-3-L | Trevorita | 31 | 5,317 |
| | | Hematita | 130 | 5,235 |
| ITM_7-006 (L) | E-4-L | Mg Ce | 27 | 4,640 |
| | | Si Fe Ni | 80 | 7,250 |
| | | Óxido de Ce | 70 | 7,280 |

Muestras ITM_8 (40NFO-60CTO)

Finalmente, se presentan los resultados obtenidos tras la realización de la DRX para la muestra ITM_8.

Tabla 4-26 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas presentes en ITM_8

| E-2-P ITM_8-001 (P) | | E-3-P ITM_8-002 (P) | | E-4-P ITM_8-003 (P) | | BLANCO ITM_8-000 | |
|------------------------|----|------------------------|----|------------------------|----|----------------------------|----|
| Óx. Fe y Ce | 65 | Óx. Fe y Ce | 70 | Óx. Fe y Ce | 39 | Óxido de Fe y Tb | 21 |
| Óx. Fe | 20 | Óx. Fe | 16 | Óx. Fe | 22 | Óx. Fe | - |
| Óx. Tb | 5 | Óx. Tb | 3 | Óx. Tb | 3 | Óx. Tb | - |
| FeNi | 5 | FeNi | 6 | Óx. Fe y Ni | 5 | Óx. de Fe y Ni (Trevorita) | - |
| Ni | 5 | Ni | 2 | Óx. Mg, Fe y Co | 5 | | - |
| Óx. Ce y Tb | | Óx. Ce y Tb | 3 | Siliciuro de Ni y Fe | 2 | Óx. Ce y Tb | 41 |
| Siliciuro de Ce y Tb | | Siliciuro de Ce y Tb | | Siliciuro de Ce y Mg | 4 | Siliciuro de Ce y Tb | - |
| MgCe | | MgCe | | Silicato de Fe y Mg | 20 | MgCe | - |
| E-2-L ITM_8-004 (L) | | E-3-L ITM_8-005 (L) | | E-4-L ITM_8-006 (L) | | | |
| Óx. de Fe y Ce | 40 | Óx. de Fe y Ce | 60 | Óx. de Fe y Ce | | | |
| Óx. de Fe | 13 | Óx. Ce | 7 | Óx. Ce | 10 | | |
| Óx. Tb | 3 | Óx. Tb | 3 | Ni | 7 | | |
| Óx. de Fe y Ni | 22 | Óx. Fe y Ni | 6 | Óx. Fe y Ni | | | |
| Óx. Ni | 13 | Óx. Ce y Mg | 5 | Óx. De Ce y Tb | 8 | | |
| Óx. de Ce y Tb | - | Óx Ce y Si | 2 | Siliuro de Fe y Ni | 28 | | |
| Siliciuro de Ce y Ni | - | Siliuro de Ce y Ni | 4 | Siliuro de Ce y Ni | 9 | | |
| MgCe | 9 | Óx. Mg | 13 | MgCe | 38 | | |

Atendiendo a la información obtenida de la técnica DRX para el escenario 2, se observa que en los Ensayos 2 y 3 (condiciones menos severas a las que se ve expuesta la muestra ITM_8) el análisis no detecta ninguna especie azufrada ni derivados del Silicio en la estructura cristalina del testigo, aunque su estructura cristalina difiere con el análisis semi-cuantitativo de la muestra "Blanco". En el caso del Ensayo 4, donde hay un incremento de SO₂ en las condiciones de operación, se detecta siliciuro y silicatos llegando a alcanzar un 26%.

Con respecto al comportamiento de las muestras bajo condiciones de laboratorio, las muestras ITM_8-004 (L) e ITM_8-005 (L) son semejantes, presentando principalmente óxidos de Ce y Fe en su fase cristalina, mientras en la muestra ITM_8-006 (L) aparece una fase de Ce y Mg y una fase de Si, Fe y Ni. Por

tanto, cuando se incrementa el %SO₂ el contenido de impurezas se incrementa y afecta a la fase cristalina de la muestra.

En cuanto al resto de parámetros, se observa que las muestras sufren una disminución tanto en el tamaño cristalino como en la densidad específica como consecuencia de las nuevas formaciones cristalinas cuando se someten a los distintos ensayos experimentales.

Tabla 4-27 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_8

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|------------------|------------------------|--|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_8-000 | BLANCO | Óxido de Ce y Tb | 320 | 7,323 |
| | | Óxido de Fe y Ni | 170 | 5,434 |
| ITM_8-001 (P) | E-2-P | Óxido de Ce y Fe | 55 | 6,488 |
| ITM_8-002 (P) | E-3-P | Óxido de Ce y Fe | 113 | 5,659 |
| ITM_8-003 (P) | E-4-P | Óxido de Ce y Fe | 380 | 6,584 |
| ITM_8-004 (L) | E-2-L | Óxido de Ce y Fe | 40,1 | 6,630 |
| ITM_8-005 (L) | E-3-L | Óxido de Ce y Fe | 83 | 6,635 |
| ITM_8-006 (L) | E-4-L | Ce Mg | 20 | 4,630 |

Tras las observaciones realizadas en cuanto al análisis estructural conviene resaltar las siguientes evidencias:

- Por lo general, la mayoría de las muestras sufren una disminución en el tamaño cristalino y densidad específica como consecuencia de las alteraciones en la fase cristalina.
- Se observa un mayor número de formaciones cristalinas en el escenario 2, aunque siguen la misma tendencia que a escala laboratorio.

- La presencia de impurezas en la estructura cristalina es inferior al porcentaje detectado en el análisis composicional.
- Ante las condiciones de operación propuestas en el plan de pruebas, la estructura cristalina de ITM_4 e ITM_2 no han presentado nuevas fases cristalinas con especies distintas a su estructura básica.
- Para el caso de ITM_3, ITM_5, ITM_6 e ITM_7 la fase cristalina no se ha visto afectada ante la presencia de azufre, pero sí ante SiO₂ (apareciendo con porcentaje inferior al 7% de la estructura cristalina para la gran mayoría de las muestras). En ITM_8, a medida que las condiciones de operación son más severas, el porcentaje de impurezas se incrementa en la fase cristalina. En TM_1, se observa que los compuestos azufrados generan nuevas fases cristalinas.
- La especie cristalina distinta a la estructura básica de las muestras y que más aparece en los difractogramas de muestras de distinta naturaleza es sílice o derivados del silicio. Dicha apreciación conviene resaltarla, puesto que podría afectar a la permeabilidad del oxígeno a través de la muestra. En este sentido, existen algunos trabajos de investigación que, bajo atmósferas artificiales, también han detectado este analito en la estructura de las muestras ITM [Wu, 2017; Ellet, 2009; Gil, 2006, Lee, 2003]. Según sus investigaciones, la sílice es considerada como una barrera de difusión que evite la permeación del oxígeno a través de la membrana. Concretamente, esta especie química produce una distorsión de la red cristalina, lo cual conduce a una disminución de la conductividad iónica y reducción de la movilidad del oxígeno a través de los huecos vacantes de la membrana. No obstante, existen discrepancias al respecto y algunos trabajos autores [Hrovat, 2003; Keiser, 1982] siguen afirmando que el comportamiento característico de la membrana es consecuencia de una distribución composicional no homogénea, independientemente de la presencia inherente de sílice en el material cerámico. Por tanto, el siguiente paso y futuros trabajos deben estar enfocados en estudiar la permeabilidad y conductividad de las muestras frente atmósferas reales y artificiales que permita validar las anteriores afirmaciones.

4.2.4 Análisis morfológico

Finalmente, se procede a realizar la caracterización morfológica de cada una de las muestras ITM mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM). Aunque el SEM permite ver forma, tamaño y aspecto del material a nivel microscópico, el objetivo principal que se persigue es detectar posibles cambios morfológicos u observar la presencia de deposiciones superficiales sobre los materiales ITM. Para ello, esta evaluación visual se ha realizado por familia de muestras distinguiendo entre las pruebas en la instalación semi-piloto y en el laboratorio, teniendo como base de referencia un blanco.

Así mismo, es importante recordar que esta técnica se ha realizado de manera paralela con el análisis composicional a través del EDAX, por lo que ante posibles anomalías morfológicas es posible estimar las trazas presentes.

Muestra ITM_1 (LSFC)

En las Tabla 4-28 y 4-25 se presenta el análisis morfológico de la muestra blanco y los testigos de la familia ITM_1 utilizados durante el plan de pruebas.

Tabla 4-28 Análisis morfológico de ITM-1

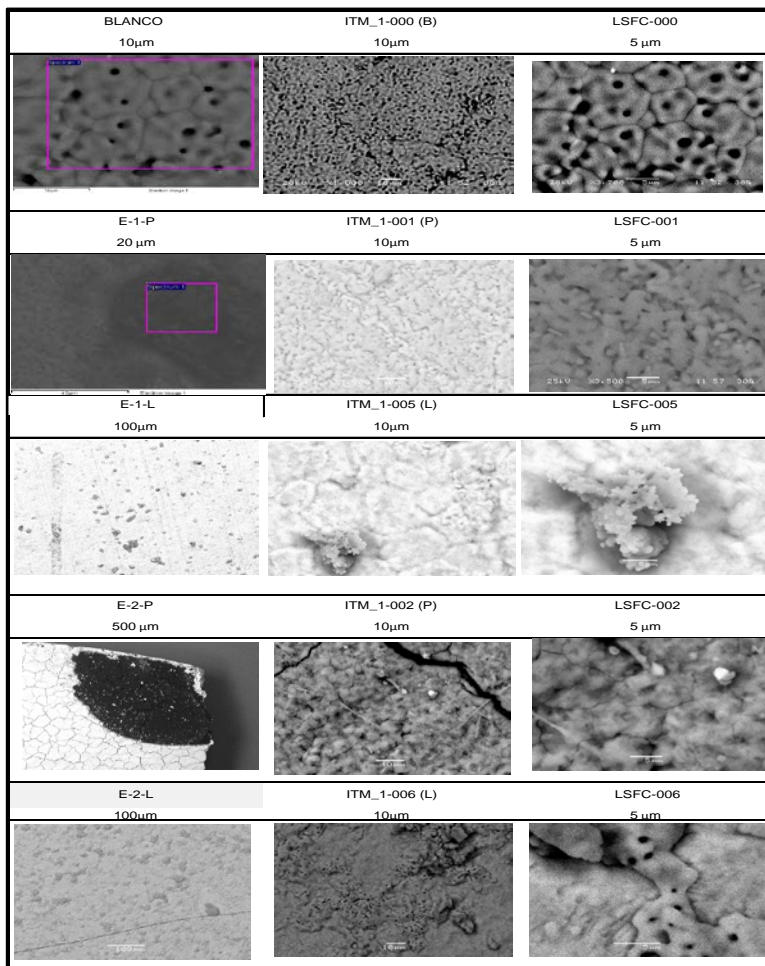
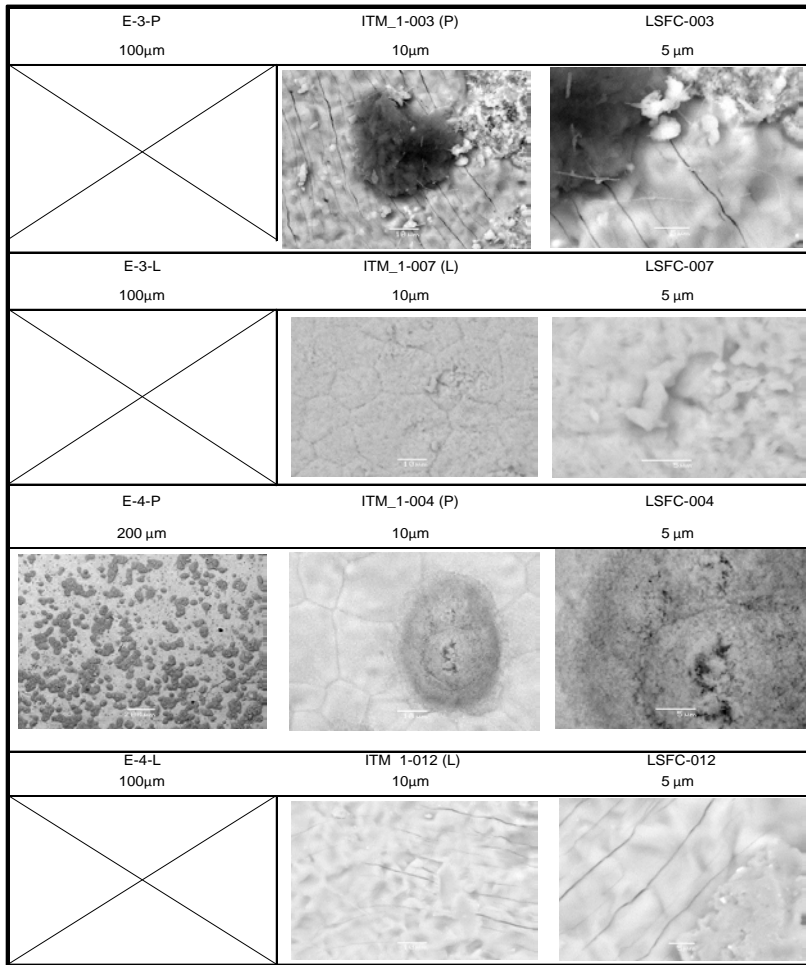


Tabla 4–29 Análisis morfológico de ITM-1 (cont.)



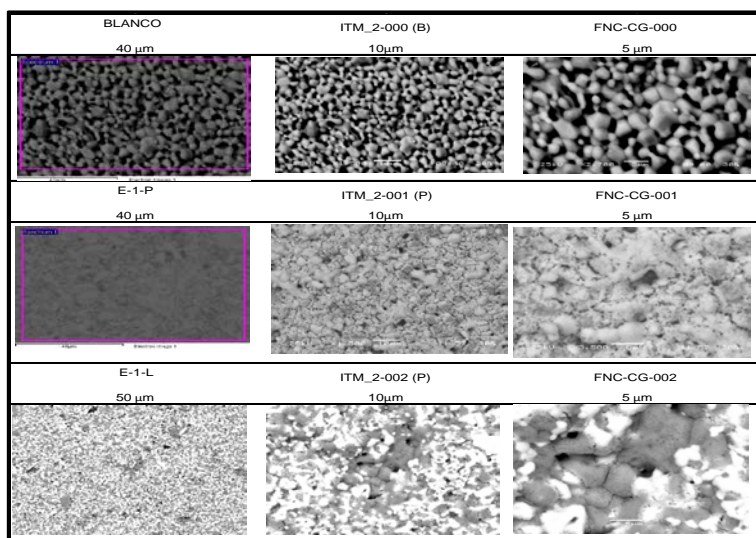
Atendiendo a las imágenes mostradas en las Tablas 4–28 y 4–29, la mayoría de las muestras presentan fracturas, deposiciones con una distribución heterogénea o incrustación intrínseca superficiales. Para conocer la naturaleza de estas anomalías, este equipo permite realizar un análisis composicional. En este sentido

y, aunque su análisis composicional se evaluó en el sub-apartado 4.2.2, todas las muestras ITM-1, con excepción de ITM_1-003 (P), presentaba carbono como elemento mayoritario con un porcentaje que oscila entre el 65% – 5% en las pruebas de la instalación semi-piloto y 14% - 5 % en las pruebas en laboratorio.

Muestra ITM_2 (FNC-CG)

La Tabla 4–30 muestra la imagen captada por el SEM de un blanco del testigo ITM_2 junto con las imágenes de este mismo tras someterlos al experimento 1 en el laboratorio y en la instalación semi-piloto. En este caso, no se aprecian importantes cambios morfológicos cuando se comparan con el blanco.

Tabla 4–30 Análisis morfológico de ITM_2



Muestra ITM_3 (CGO_Co)

En las Tablas 4–31 y 4–27 se presentan las imágenes de cada una de las muestras sometidas a ensayo junto con un blanco. Realizando una comparativa visual, la mayoría de las muestras presentan pequeñas secciones con deposiciones o incrustación intrínseca superficiales. Al igual que en ITM_1, el análisis composicional de esas áreas superficiales detecta carbono en todas las muestras,

excepto ITM_3-001 y ITM_3-002, alcanzando valores próximos al 55% en las pruebas en semi-piloto y un 5% en el caso de las pruebas de laboratorio. Así mismo, también se detectan trazas de otras impurezas como silicio, aluminio y calcio.

Dentro de la familia CGO_Co, se podría decir que ITM_3-001, ITM_3-006, ITM_3-007 son los testigos donde no se aprecia importantes cambios morfológicos.

Tabla 4-31 Análisis morfológico de ITM_3

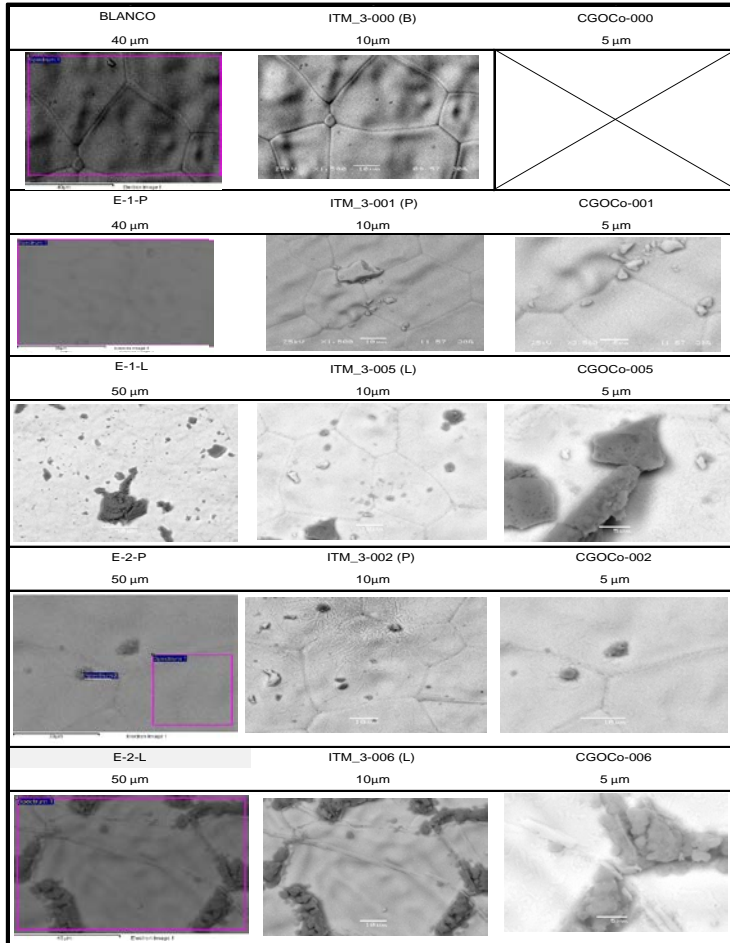
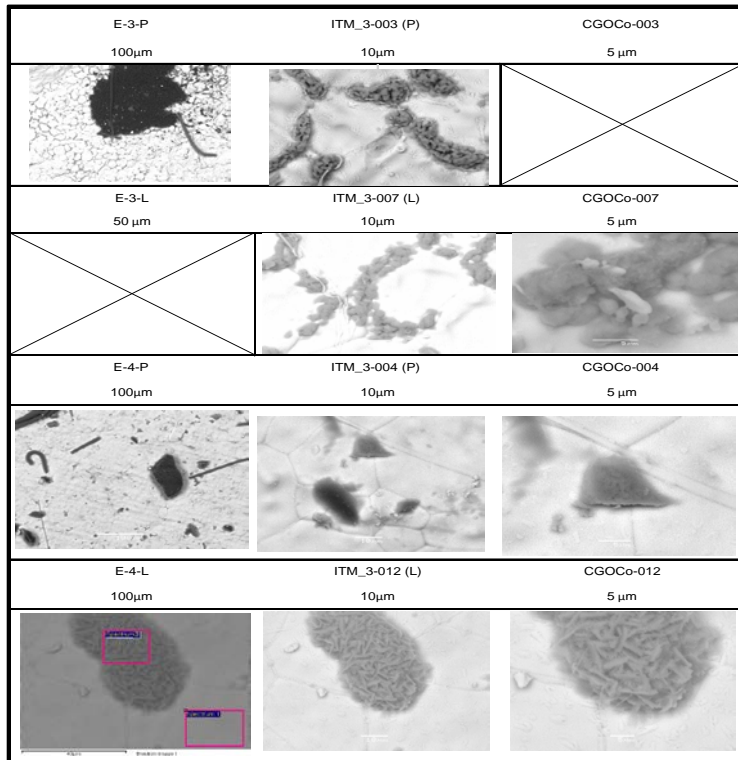


Tabla 4–32 Análisis morfológico de ITM_3 (cont.)



Muestra ITM_4 (8YSZ)

En las Tablas 4–33 y 4–34 se muestran las imágenes obtenidas del SEM tanto para el blanco como para las muestras sometidas a las 8 pruebas experimentales. En ellas, es posible distinguir ciertas imperfecciones morfológicas, como ocurre con ITM_4-010 (P) e ITM_4-012 (P), así como deposiciones superficiales distribuidas de manera heterogénea, como es el caso de ITM_4-001 (L), ITM_4-013 (P), ITM_4-014 (P), ITM_4-015 (L) e ITM_4-016 (L). Por tanto, la única muestra que no presenta importantes cambios morfológicos en ITM_4-011 (P).

Si se realiza un análisis composicional de estas zonas, en este caso, las

impurezas detectadas no difieren del análisis composicional mostrado en el subapartado 4.2.2.

Tabla 4–33 Análisis morfológico de ITM_4

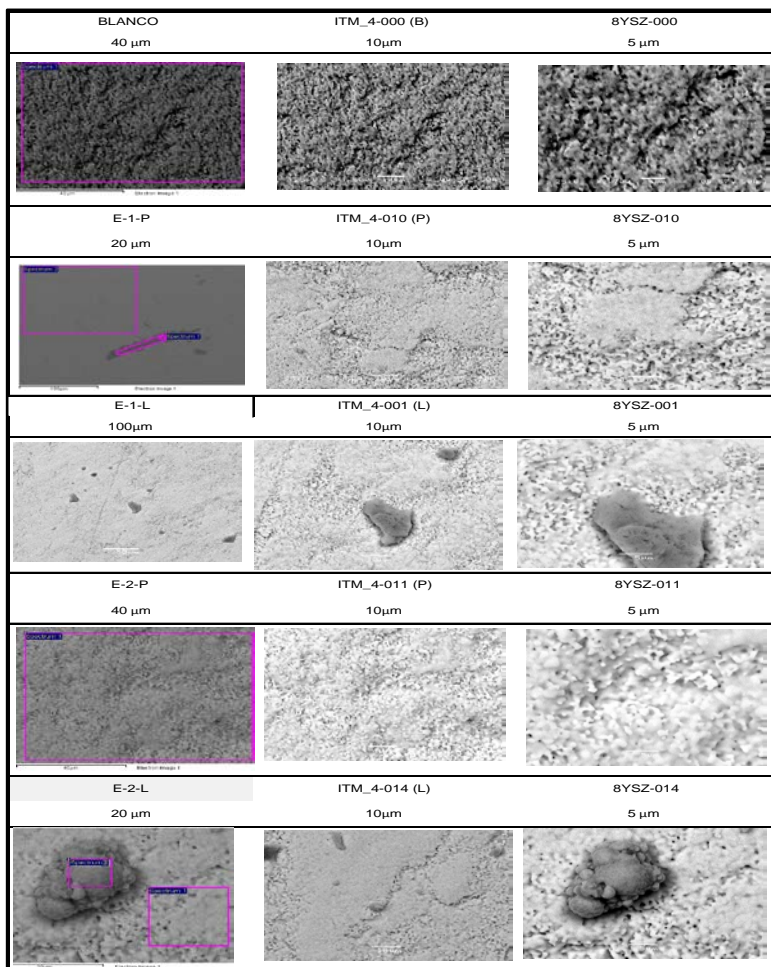
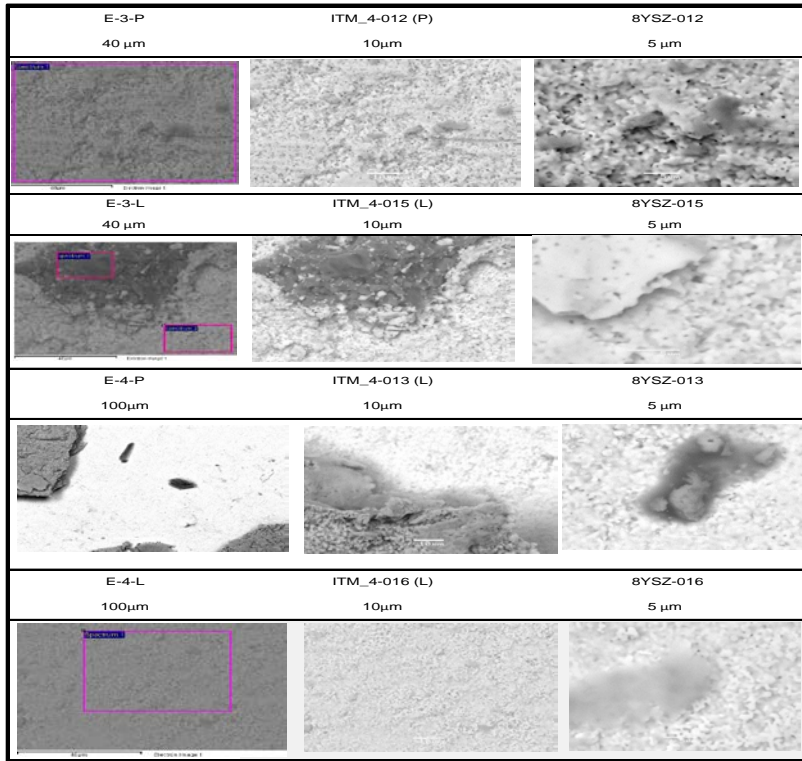


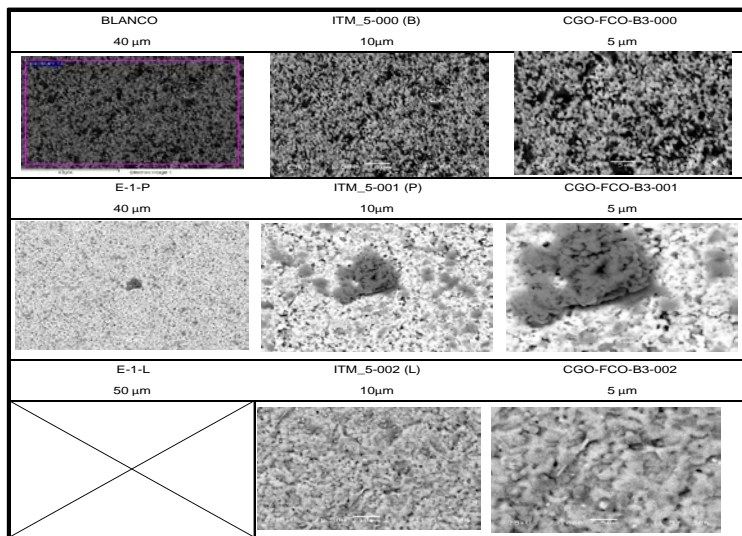
Tabla 4–34 Análisis morfológico de ITM_4 (cont.)



Muestra ITM_5 (CGO-FCO-B3)

La Tabla 4–35 presenta las imágenes obtenidas por el SEM antes y después del ensayo 1. Como puede observarse, no hay evidencias de cambios morfológicos en el ensayo en laboratorio, mientras que después del experimento en la instalación semi-piloto aparecen deposiciones donde el carbono, silicio son las principales impurezas a destacar.

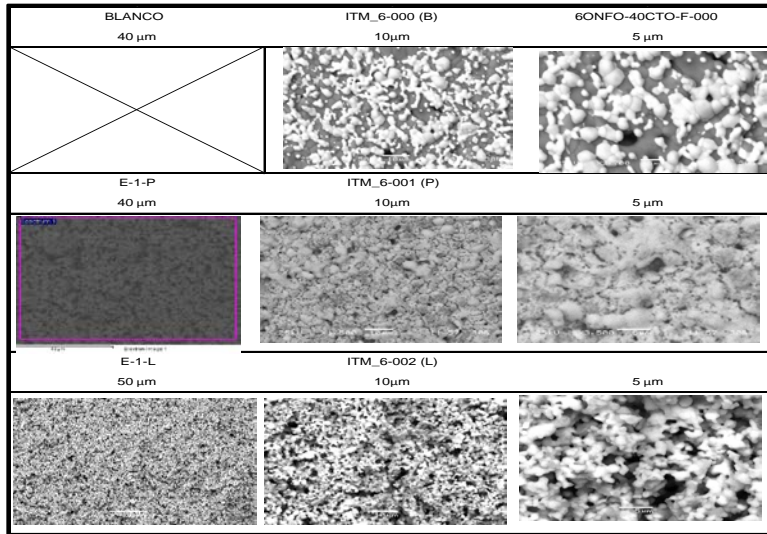
Tabla 4–35 Análisis morfológico de ITM_5



Muestra ITM_6 (60NFO-40CTO)

Atendiendo a las imágenes obtenidas por SEM para ITM_6 (Tabla 4–36), no se aprecian cambios morfológicos tras las pruebas experimentales 1.

Tabla 4–36 Análisis morfológico de ITM_6



Muestra ITM_7 (NFO)

A continuación, se presenta las imágenes captadas por el SEM (Tablas 4–37 y 4–38) para el análisis morfológico de la familia ITM_7 antes y después de las pruebas experimentales a las que se vieron sometidas. En el caso de las muestras utilizadas en los experimentos del Escenario 2, el análisis no manifiesta ninguna alteración morfológica si se comparan las imágenes con la morfología captada del blanco.

Sin embargo, las muestras sometidas a los experimentos en el laboratorio presentan deformaciones a nivel microscópico, posiblemente como consecuencia de la contaminación de resto de material del porta-muestras. Para corroborar esta conclusión se ha realizado un análisis composicional de esta sección, de cual las principales impurezas detectadas son silicio y aluminio en ITM_7-006 (L) y trazas de carbono en ITM_7-005 (L).

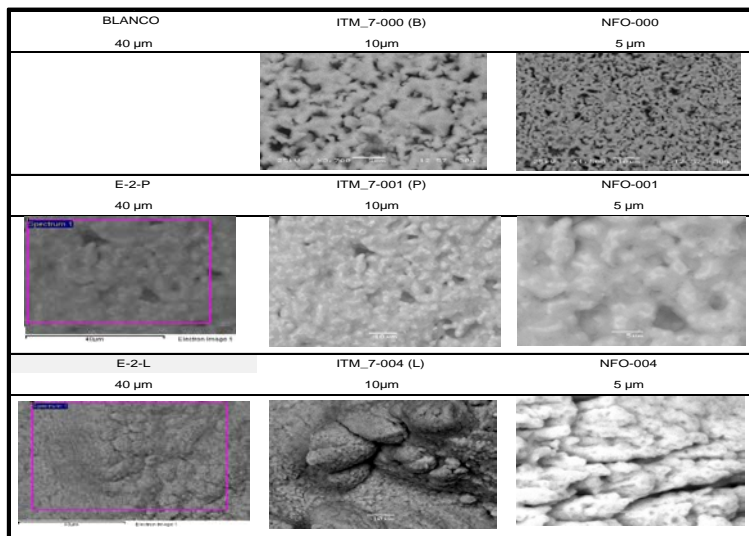
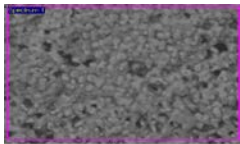
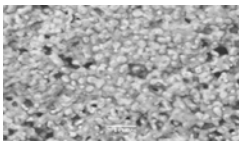
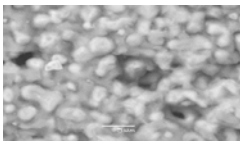
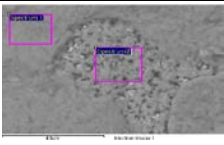
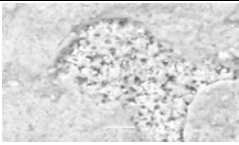
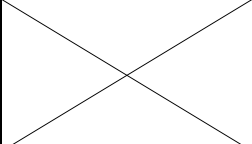
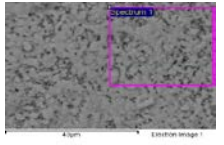
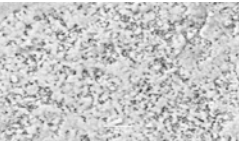
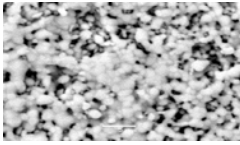
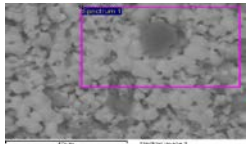
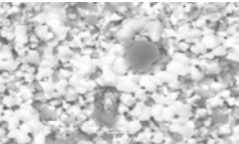
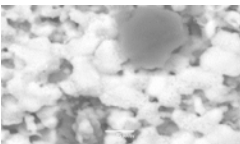
Tabla 4-37 Análisis morfológico de ITM₇

Tabla 4–38 Análisis morfológico de ITM_7 (cont.)

| | | |
|--|--|---|
| E-3-P 40 μm | ITM_7-002 (P) 10 μm | NFO-002 5 μm |
|  |  |  |
| E-3-L 50 μm | ITM_7-005 (L) 10 μm | NFO-005 5 μm |
|  |  |  |
| E-4-P 50 μm | ITM_7-003 (P) 10 μm | NFO-003 5 μm |
|  |  |  |
| E-4-L 40 μm | ITM_7-006 (L) 10 μm | NFO-006 5 μm |
|  |  |  |

Muestra ITM_8 (40NFO-60CTO)

A partir del análisis resumido en las Tablas 4–39 y 4–40, se observa que la mayoría de las muestras ITM_8 no sufren cambios significativos a nivel morfológico, siendo ITM_8-002 (P) e ITM_8-003 (P) donde se aprecia cierta deformación.

Tabla 4-39 Análisis morfológico de ITM_8

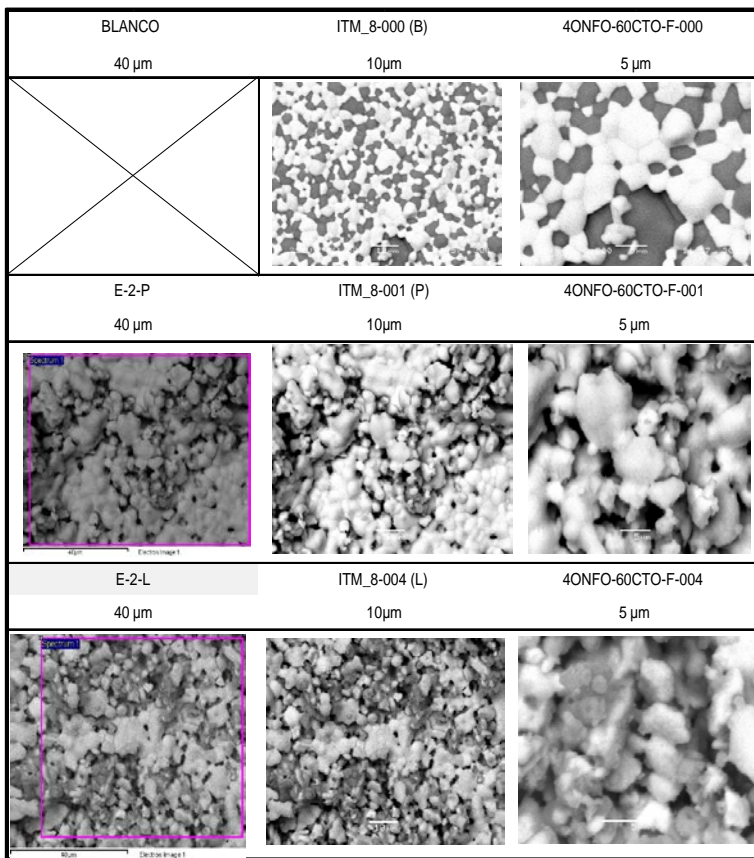
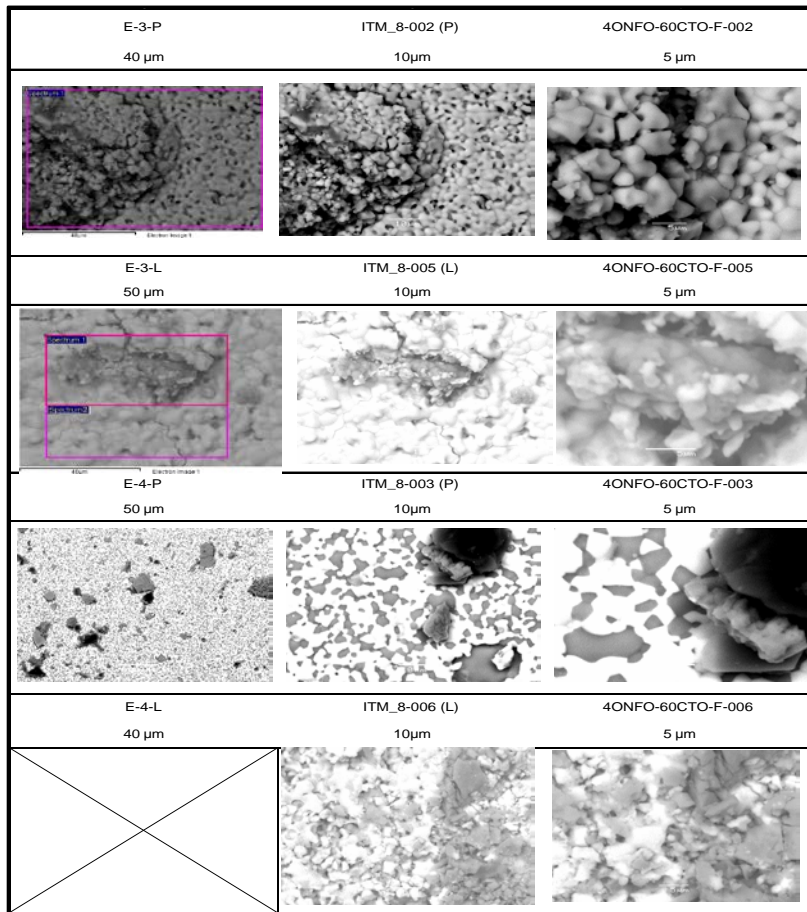


Tabla 4-40 Análisis morfológico de ITM_8 (cont.)



Para finalizar con las apreciaciones a nivel morfológico, convendría puntualizar que, en la mayoría de las muestras exceptuado ITM_1, no se han observado importantes cambios morfológicos. Sin embargo, en algunas muestras se han observado deposiciones e incrustaciones superficiales.

Ante esta situación y, dado que las muestras ITM se encontrarán bajo estas condiciones de operación, convendría reforzar ciertos aspectos detectados para minimizar las posibles interferencias que puedan causar durante la permeación del oxígeno a través de las membranas. En este contexto morfológico, convendría reforzar las medidas de control de partículas, ubicadas aguas arriba de la unidad ITM puesto que las deposiciones depositadas eran de naturaleza carbonosa.

CAPÍTULO 5
CONCLUSIONES

Capítulo final donde se recogen las principales conclusiones extraídas en el trabajo de investigación realizado sobre las membranas de intercambio iónico como sistema de generación de oxígeno para un proceso de oxicomustión a escala real. Para ello, esta Tesis Doctoral ha propuesto y evaluado diferentes opciones o alternativas, tanto a nivel técnico-económico como a nivel experimental, cuyos resultados y discusiones se han ido adelantando en el capítulo anterior.

5.1 Conclusiones de la evaluación técnico-económica

En cuanto al estudio técnico-económico, este trabajo ha propuesto diferentes configuraciones para la producción de oxígeno a partir de membranas de intercambio iónico como alternativa a la tecnología actualmente disponible (la destilación criogénica y Caso Base de este estudio), impulsando el desarrollo e implementación de las técnicas de oxicomustión en los sistemas de generación eléctrica. Para ello, la selección de cada unidad ITM, su integración al proceso de oxicomustión y las condiciones de operación del proceso se han seleccionado teniendo en cuenta el estado actual de cada una de las tecnologías que forman parte del sistema en su totalidad. Con todo ello, se han podido simular 4 posibles alternativas, cuya información ha permitido desarrollar una evaluación técnico-económica para seleccionar cuál es la opción más ventajosa frente al Caso Base (Tecnología ASU), partiendo de un Sistema de combustión sin captura. Finalmente, los resultados obtenidos han permitido alcanzar las siguientes conclusiones:

- Desde un punto de vista termodinámico, los resultados obtenidos han permitido analizar el impacto que supone la implantación de cada una de las configuraciones propuestas sobre el rendimiento global (38,4). En este contexto, se ha demostrado que un sistema ITM integrado a un proceso de oxicomustión supone una mejora frente a la tecnología ASU, siendo el modo

de operación con gas de arrastre más eficaz frente al modo a vacío. Concretamente, el Caso 1 es la alternativa que presenta un rendimiento mayor, siendo un 5 % superior al Caso Base. En los Casos 2 y 3, se observa una leve mejoría en el rendimiento, siendo el Caso 4 la alternativa más desfavorable en términos termodinámicos.

- Atendiendo a los aspectos geométricos de las unidades ITM, el modo a vacío (Caso 3 y Caso 4) frente al modo con gas de arrastre (Caso 1 y Caso 2) requiere una menor área efectiva y, por tanto, menor número de módulos y área específica. Concretamente, el Caso 3 es la alternativa que necesita menor área efectiva, siendo el Caso 2, la configuración que precisa de un 27 % de área adicional. Dado el estado de desarrollo actual en el que se encuentran las unidades ITM, estos parámetros geométricos podrían presentar menor interés frente a cuestiones energéticas o económicas; sin embargo, cuanto mayor sea el área efectiva requerida por el sistema ITM, mayores será los problemas asociados al escalado industrial (estrategia de implantación, puesta en marcha y operatividad de la unidad ITM, más sus auxiliares, en el proceso de oxidación).
- En cuanto a los aspectos económicos, este trabajo ha demostrado que un proceso de oxidación dotado de la tecnología ITM supone un ahorro próximo al 30 % frente a la tecnología ASU. Concretamente, los resultados referentes al indicador LCOE (\$_201/MWh) demuestran que el Caso 1 supone un ahorro del 36% frente a la tecnología ASU. En cuanto al coste de CO₂ evitado, los resultados indican una diferencia que oscila entre 36 y 25 \$₂₀₁₆/tCO_{2,evitado} frente a la tecnología ASU siendo, de nuevo, el Caso 1 la alternativa más barata.

Atendiendo a las conclusiones anteriormente comentadas, se puede decir que desde un punto de vista técnico-económico se han cumplido los objetivos perseguidos en este trabajo de investigación: Encontrar al menos una configuración OXI-ITM capaz de proporcionar mejores rendimientos en términos de eficiencia energética, además de suponer un ahorro económico frente a la tecnología ASU, facilitando e impulsando el desarrollo e implementación de las técnicas de oxidación en sistemas de generación de energía eléctrica. En este sentido, un proceso ITM en “modo gas de arrastre” integrado a un proceso de oxidación

dotado de filtración de partículas en caliente ha sido la mejor alternativa.

5.2 Conclusiones de la Fase Experimental

En el ámbito experimental de esta Tesis Doctoral se ha desarrollado una herramienta capaz de analizar y evaluar el comportamiento de distintos materiales ITM cuando entran en contacto con los gases de combustión a las que, finalmente, deberán enfrentarse en operación en modo arrastre. En este contexto, se ha diseñado, montado y operado dos unidades de ensayos experimentales capaces de estudiar sistemáticamente la influencia de parámetros como la temperatura, el contenido de humedad y la composición del gas de combustión, ya sea a partir de una atmósfera artificial programable o a partir de una oxicomustión con carbón antracítico en una instalación semi-piloto, cuya corriente gaseosa contiene elementos mayoritarios, minoritarios y trazas. Con todo ello, se ha desarrollado un plan experimental en el que se han sometidos a 8 tipos de material ITM a un total de 8 ensayos experimentales, cuyo comportamiento se ha evaluado a partir de técnicas de caracterización de tipo análisis gravimétrico, Difracción de Rayos X, Micro-fluorescencia de Rayos X y Microscopía de Barrido Electrónico. Finalmente, los resultados obtenidos han permitido alcanzar las siguientes conclusiones:

- Durante el análisis gravimétrico se ha podido comprobar que las muestras han experimentado pérdida de peso tras los 8 ensayos propuestos en el plan de pruebas. En este contexto, se ha observado que, en la mayoría de los casos, cuando las muestras se someten a gases en condiciones reales, el porcentaje de pérdida de peso es mayor frente al comportamiento en unas condiciones generadas de una atmósfera artificial programable. Haciendo una comparativa entre el comportamiento de materiales, ITM_3 e ITM_4 han sido los materiales que presentan un mejor comportamiento desde el punto de vista gravimétrico, presentando una variación de peso entre el 0,1 y 1%, a diferencia del resto que ha presentado una variación comprendida entre el 1,5 y 8%.
- Haciendo una comparativa entre las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis composicional (EDAX y μ RX), se ha obtenido valores en órdenes de magnitud próximos.
- Durante el análisis composicional se ha observado que, en la mayoría de las muestras ITM, hay alteraciones en su composición química una vez sometidas

a los ensayos experimentales, tanto en atmósfera artificiales programables como ante composiciones gaseosa procedente de la oxidación en una instalación semi-piloto.

- Se ha observado que, en la mayoría de las muestras ITM, las alteraciones composicionales son más acusada cuanto mayor es % de SO_2 en la composición gaseosa y el contenido del resto de elementos minoritarios y trazas.
- Analizando los posibles focos de origen de contaminación de las muestras, se ha detectado que las muestras no sólo son susceptibles a la atmósfera a la que se ven expuestas, sino también a posibles impurezas originadas de la corrosión del material empleado en la construcción de las unidades de ensayo experimentales.
- Los resultados del análisis composicional han reflejado que los principales analitos distintos a los constituyentes presentes en las muestras "blanco" son óxidos de silicio y azufre. Esta apreciación conviene resaltarla, puesto la mayoría de las investigaciones previas a este trabajo únicamente han evaluado la estabilidad química frente al CO_2 y SO_2 , sin centrarse en otras especies ácidas que podrían alternar la funcionalidad de las muestras ITM.
- Atendiendo a los resultados composicionales de todas las muestras, ITM_8 seguida de ITM_3, ITM_4 e ITM_7 son los testigos que sufren una menor alteración composicional en todos los ensayos experimentales, tanto en laboratorio como en la instalación semi-piloto.
- Durante el análisis estructural de las fases cristalinas realizado mediante la DRX, por lo general, se ha observado que la mayoría de las muestras sufren una disminución en el tamaño cristalino y densidad específica como consecuencia de las alteraciones en la fase cristalina.
- Comparando el comportamiento cristalino entre los ensayos en laboratorio frente a las pruebas en la instalación semi-piloto, se ha observado una mayor formación de Fases cristalinas en el escenario 2, aunque siguen la misma tendencia que en la escala laboratorio.
- La presencia de impurezas en la estructura cristalina es inferior al porcentaje detectado en el análisis composicional, lo que demuestra que la contaminación de las muestras ocurre de manera superficial.
- La especie cristalina distinta a la estructura básica de las muestras y que más aparece en los difractogramas de muestras de distinta naturaleza es sílice o

derivados del silicio. Dicha apreciación conviene resaltarla, ya que este analito no sólo afecta a nivel superficial, sino que también provoca alteración estructural, lo que podría afectar a la permeabilidad del oxígeno a través de la muestra.

- Ante las condiciones de operación propuestas en el plan de pruebas, la estructura cristalina de ITM_4 e ITM_2 no han presentado nuevas fases cristalinas con especies distintas a su estructura básica.
- En ITM_8, su comportamiento es similar a ITM_4 e ITM_2, pero a medida que las condiciones de operación son más severas, el porcentaje de impurezas se incrementa en la fase cristalina.
- Para el caso de ITM_3, ITM_5, ITM_6 e ITM_7 la fase cristalina no se ha visto afectada ante la presencia de azufre, pero sí ante SiO_2 (apareciendo con porcentaje inferior al 7% de la estructura cristalina para la gran mayoría de las muestras). En ITM_1, se observa que los compuestos azufrados generan nuevas fases cristalinas.
- El análisis morfológico ha permitido observar que, en la mayoría de las muestras exceptuando ITM_1, no se han observado importantes cambios morfológicos. Sin embargo, en algunas de las muestras se han observado deposiciones superficiales (ITM_3, ITM_4 e ITM_5) e incrustaciones superficiales (ITM_1 e ITM_7).

En base a las conclusiones obtenidas en el ámbito experimental, se puede concluir diciendo que las unidades de ensayo diseñadas durante la ejecución de esta Tesis Doctoral han sido una herramienta fiable para validar y estudiar la estabilidad química de las muestras ITM ante diferentes condiciones de operación en modo oxicomustión. Todo ello ha permitido, no sólo evaluar el comportamiento estructural de diferentes materiales ITM, sino que también ha sido posible detectar, a nivel composicional y estructural, especies químicas como la presencia SiO_2 lo cual no ha sido contemplado en otros trabajos similares a esta línea de investigación. Esto supone un gran avance puesto que su presencia podría penalizar a la conductividad y/o a la permeación del oxígeno a través de las membranas.

5.3 Futuros trabajos de investigación

Una vez concluido el trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral y, a la vista de los resultados y conclusiones obtenidos, se plantean una serie de retos tecnológicos para futuras líneas de investigación que permitan profundizar en los siguientes aspectos:

- Las modelizaciones junto con la evaluación técnico-económica han proporcionado información valiosa sobre cuestiones relacionadas a los balances termodinámicos y económicos que validan la capacidad de aplicación de las unidades ITM como suministro de oxígeno en un proceso de generación eléctrica. Sin embargo, sería conveniente centrarse en aspectos relacionados a cuestiones geométricas, puesto que un cambio de escala satisfactorio conlleva una complejidad y aparición de problemas asociados a la implantación, ubicación de equipos y auxiliares y cuestiones operativas durante los procesos industriales a gran escala.
- Durante los ensayos experimentales se han detectado ciertas impurezas cuyo foco de origen procede de problemas de corrosión del material que soporta a las muestras ITM, así como de condensados de especies químicas presente en la composición gaseosa durante los ensayos en la instalación semi-piloto. En este contexto, la segunda línea de continuación de este trabajo es la búsqueda de materiales resistentes (aceros austeníticos estabilizados con titanio (Ti), niobio (Nb) o tántalo (Ta) o aceros sometidos a “recocido brillante”) capaces de soportar las mismas condiciones de operación a las que se verán expuestas las muestras ITM. Así mismo, es conveniente reforzar las medidas de control de partículas, ubicadas aguas arriba del dispositivo ITM, e incluir un mecanismo de limpieza en las unidades de ensayo experimentales. Con ambas medidas se pretende minimizar las posibles deposiciones superficiales e incrustaciones que reduce la estabilidad química y estructural de las muestras ITM utilizadas.
- Los ensayos experimentales, junto con las técnicas de caracterización han proporcionado la suficiente información para decir que ITM_4, ITM 8, ITM_3 e ITM_7 han sido los materiales que han presentado una mayor resistencia, en cuanto a estabilidad química y estructural, durante la fase experimental. Por

tanto, el siguiente reto tecnológico es introducir modificaciones en las unidades de ensayos, enfocadas a realizar experimentos de funcionalidad para estudiar la permeabilidad y conductividad de las muestras en las mismas condiciones de operación planteadas en este trabajo y permitiendo validar las anteriores afirmaciones. En este sentido, se ha planteado un pre-diseño (Anexo xxx) en el que, teniendo en cuenta las características inherentes de las unidades de ensayos utilizadas y las propiedades de los materiales seleccionados, sea posible establecer el área mínima superficial de las muestras, así como el número de muestras necesarias por cada ensayo.

CAPÍTULO 6
REFERENCIAS

6. REFERENCIAS

- A. Basiles, S. Pereira. 2011. *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications*. Edited by Angelo Basile & Suzana Pereira Nunes. 25th ed. Woodhead publishing.
- A.F. Sammells, M.V. Mundschau. 2006. *Nonporous Inorganic Membranes*. Edited by Anthony F. Sammells & Michael V. Mundschau. Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/3527608796>.
- Abbott, D. C. Drehmel; J.H. 1979. "Particulate Control Highlights: Research at High Temperature/pressure."
- Agency, Environmental Protection. 2002. "Manual de Costos de Control de Contaminacion Del Aire de La EPA."
- Aguinaco. 2008. "Captura Y Almacenamiento de Dióxido de Carbono."
- Alarcon, Carlos Eduardo. 2011. "Síntesis Y Caracterización Estructural , Eléctrica Y Magnética de La Perovskita Compleja Sr₂TiMoO₆ Utilizando El Método de Reacción de Estado Sólido." In , 13–46.
- Albitres, Luis Moncada. 2006. "Tutorial Aspen."
- Allam, Rodney J. 2009. "Improved Oxygen Production Technologies." *Energy Procedia* 1 (1). Elsevier:461–70. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.062>.
- Allam, Rodney J., Colin J. McDonald, Vince White, Van Eric Stein, and Mark Simmonds. 2005. "Oxyfuel Conversion of Refinery Process Equipment Utilising Flue Gas Recycle for CO₂ Capture." *Greenhouse Gas Control Technologies*, 221–29. <https://doi.org/10.1016/B978-008044704-9/50023-9>.
- Alonso. 2015. "Integración Termodinámica Y Optimización Del Proceso de Captura de CO₂ En Oxidación de Carbón En Lecho Fluido Circulante (

Tecnología OXYCFB). Aplicación de Modelos Físicos.” Facultad de Ciencias. Madrid.

Alsultannty, Yas A., and Nayef N. Al-Shammari. 2014. “Oxygen Specific Power Consumption Comparison for Air Separation Units.” *Engineering Journal* 18 (2):67–80. <https://doi.org/10.4186/ej.2014.18.2.67>.

Alvin, Mary Anne, and Thomas E Lippert. 1822. *Filter Component Assessment*.

Anderson, L.L., P.A. Armstrong, J.M. Repasky, and V.E. Stein. 2011. “Enabling Clean Coal Power Generation: ITM Oxygen Technology.” In *28th Annual International Pittsburgh Coal Conference 2011, PCC 2011*, edited by Air Product. Vol. 1. Pittsburgh, PA, USA.

Andrews, Gwen. 2012. “Alstom – Datang Co-Operation on CCS.” In *Datang Co-Operation on CCS*, 20.

AR5. 2014. *Climate Change 2014 Synthesis Report Summary Chapter for Policymakers*. Ippc. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324>.

Araújo, Ana P., and Meiry G.F. Rodrigues. 2012. “Síntesis de Una Membrana Zeolítica de Tipo Y Soportada En Alfa Alumina: Efecto Del Tratamiento Térmico Sobre La Estructura.” *Avances En Ciencias E Ingeniería* 3 (3):51–58.

Arias, B. 2016. “An Analysis of the Operation of a Flexible Oxy-Fired CFB Power Plant Integrated with a Thermal Energy Storage System.” *International Journal of Greenhouse Gas Control* 45. Elsevier Ltd:172–80. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.12.007>.

Arjunwadkar, Anand, Prabir Basu, and Bishnu Acharya. 2016. “A Review of Some Operation and Maintenance Issues of CFBC Boilers.” *Applied Thermal Engineering* 102. Elsevier Ltd:672–94.

- <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.04.008>.
- Armstrong, PA. 2002. "Method for Predicting Performance of an Ion Transport Membrane Unit-Operation." Air Products and Chemicals Inc., Pennsylvania, USA, no. 1:1–3. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Method+for+Predicting+Performance+of+an+Ion+Transport+Membrane+Unit-Operation#0>.
- Armstrong, Phillip A, Douglas L Bennett, E P Ted Foster, and Vaneric E Stein. 2005. "ITM Oxygen: The New Oxygen Supply for the New IGCC Market Ion Transport Membranes Will Significantly Impact Our Environment and Other National Interests Including Energy Security." *Energy*, no. October.
- As, Sintef Energi. 2015. "Enabling Advanced Pre-Combustion Capture Techniques and Plants." https://repository.upenn.edu/cbe_sdr/78.
- AspenTech. 2013. "Aspen Plus - Getting Started Modeling Processes with Electrolytes." Vol. 128. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.008>.
- Atrens, Aleks D., Hal Gurgenci, and Victor Rudolph. 2011. "Economic Optimization of a CO₂-Based EGS Power Plant." *Energy & Fuels* 25 (8):3765–75. <https://doi.org/10.1021/ef200537n>.
- Baker, R.W. 2002. "Membrane Separation." *Science*, 1777–86.
- Balicki, Adrian, and Łukasz Bartela. 2014. "Characteristics Modeling for Supercritical Circulating Fluidized Bed Boiler Working in Oxy-Combustion Technology." *Archives of Thermodynamics* 35 (2):51–63. <https://doi.org/10.2478/aoter-2014-0013>.
- Berdowska, Sylwia, and Anna Skorek-Osikowska. 2012. "Technology of Oxygen

Production in the Membranecryogenic Air Separation System for a 600 MW Oxy-Type Pulverized Bed Boiler." *Archives of Thermodynamics* 33 (3):65–76. <https://doi.org/10.2478/v10173-012-0018-8>.

Bernards, Matthew; Overney, René. 2004. "ASPEN PLUS 12 . 1 Instructional Tutorials." Vol. 435. Washington.

Bert. 2005. "La Captación Y El Almacenamiento de Dióxido de Carbono." Grupo Intergubernamental de Expertos Sobre El Cambio Climático. Vol. 17. <https://doi.org/10.3145/epi.2008.jul.13>.

Bhide, B. C., and S. a. Stern. 1991. "A New Evaluation of Membrane Processes for the Oxygen- Enrichment of Air. II. Effects of Economic Parameters and Membrane Properties." *Journal of Membrane Science* 62 (1):37–58. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(91\)85003-N](https://doi.org/10.1016/0376-7388(91)85003-N).

Blanco, Por Cecilia, and Valeria Fuertes. 2015. "Hablemos de Perovskitas." *Bitácoradigital* 1 (1):1–8.

Bose, Arun C. 2009. "Inorganic Membranes for Energy and Environmental Applications." In *Inorganic Membranes for Energy and Environmental Applications*, 1–319. Springer Science+Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-34526-0>.

Bouwmeester, H. J.M., and A. J. Burggraaf. 1996. Chapter 10 Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation. *Membrane Science and Technology*. Vol. 4. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(96\)80013-1](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(96)80013-1).

Briongos. 2011. "Adaptación de Centrales Térmicas de Carbón Al Proceso de Oxi-Combustión."

British Petroleum. 2016. "BP Energy Outlook 2016." *British Petroleum* 53 (9):98.

- <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- Cai, L., Y. Zhang, S. Gao, X. Xiao, J. Zhang, G. Xu, and L. Cui. 2016. "Process Simulation of a Lignite-Fired Circulating Fluidized Bed Boiler Integrated with a Dryer and a Pyrolyzer." *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 38 (2):190–201. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.631972>.
- Carbo, Michiel C., Daniel Jansen, Chris Hendriks, Erika de Visser, Gerrit Jan Ruijg, and John Davison. 2009. "Opportunities for CO₂ Capture through Oxygen Conducting Membranes at Medium-Scale Oxyfuel Coal Boilers." *Energy Procedia* 1 (1). Elsevier:487–94. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.065>.
- Carolan, M.F., P.N. Dyer, E. Minford, T.F. Barton, D.R. Peterson, A.F. Sammells, D.L. Butt, R.A. Cutler, and D.M. Taylor. 2001. "Development of the High Pressure ITM Syngas Process." *Studies in Surface Science and Catalysis* 136:39–44.
- Castillo, Renzo. 2011a. "Thermodynamic Analysis of a Hard Coal Oxyfuel Power Plant with High Temperature Three-End Membrane for Air Separation." *Applied Energy* 88 (5). Elsevier Ltd:1480–93. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.10.044>.
- . 2011b. "Thermodynamic Evaluation of Membrane Based Oxyfuel Power Plants with 700°C Technology." *Energy Procedia* 4. Elsevier:1026–34. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.151>.
- Castro. 2017. "Captura de Dióxido de Carbono (CO₂).". 2017. <http://hrudnick.sitios.ing.uc.cl/alumno10/mitigacion/CO2.html>.
- Châtel-Pélagé, Fabienne, Scott Macadam, Nicolas Perrin, Ovidiu Marin, Ronald Carty, Gary Philo, Hamid Farzan, and Stanley J Vecci. 2003. "A Pilot-Scale

Demonstration of Oxy-Combustion with Flue Gas Recirculation in a Pulverized Coal-Fired Boiler." The 28th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, no. x.

Chen, W. 2014. "Oxygen Transport Membranes: A Material Science and Process Engineering Approach." University of Twente. <https://doi.org/10.3990/1.9789036536608>.

Chiesa, Paolo, Matteo C Romano, Fabio Furesi, and Davide Tagliapietra. 2013. "Integration of OTM in an Oxyfuel Circulating Fluidized Bed Boiler Coal Plant." In , edited by Politecnico di Milano, 21. Inorganic Membranes for Green Chemical Production and Clean Power Generation.

Christie, M, R Victor, J Li, and B Van Hassel. 2007. "Advanced Oxyfuel Boilers and Process Heaters for Cost Effective CO₂ Capture and Sequestration." Doe Award No. De-Fc26-01Nt41147, no. 716:1-62. http://www.osti.gov/bridge/product.biblio.jsp?osti_id=892744.

Clemente. 2009. "Comparación De Las Tecnologías De Captura Y Almacenamiento De Co₂ En La Generación De Energía." Anales de La Real Academia de Doctores de España 13:19-29.

Coal, Bituminous. 2010. "Current and Future Technologies for Gasification- Based Power Generation." Vol. 2.

Colombo, Konrad Eichhorn, and Olav Bolland. 2009. "Dynamic Simulation of an Oxygen Mixed Conducting Membrane-Based Gas Turbine Power Cycle for CO₂ Capture." Energy Procedia 1 (1). Elsevier:431-38. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.058>.

COM. 2011. "Comunicación de La Comisión Al Parlamento Europeo, Al Consejo, Al Comité Económico Y Social Europeo Y Al Comité de Las Regiones - Hoja

- de Ruta de La Energía Para 2050." Diario Oficial de Las Comunidades Europeas, no. 15 de diciembre de 2011:1–23.
- Comisión Europea. 2000. "Perspectivas de La Evolución Mundial Hasta 2030 En Los Ámbitos de La Energía, La Tecnología Y La Política Climática."
- Conama. 2010. "GT-02 Captura Y Almacenamiento de CO₂."
- Cortés-Galeano. 2008. "La Captura de CO₂," 4–6.
- — —. 2010. "Centrales Térmicas Del Futuro: Captura de CO." Ingeniería Y Territorio, no. 90:48–59. <http://www.ciccp.es/revistaIT/textos/pdf/07JuanOtero.pdf>.
- — —. 2013. "Tecnología de Combustibles Combustibles Y Medio Ambiente." Sevilla.
- Cortés-París. 2010. "TECNOLOGÍAS PARA LA CAPTURA DE CO₂." Mexico D.F.
- Costa, Jose Da, Simon Smart, Julius Motuzas, Liu Shaomin, and Dongke Zhang. 2013. "State of Art (SOTA) Report on Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation from Air." Australian National Low Emissions Coal Research & Development (ANLEC R&D). <http://www.globalccsinstitute.com/publications/state-art-sota-report-dense-ceramic-membranes-oxygen-separation-air>.
- "Cost of Individual Equipment." 2005. In , 719–28. <http://dx.doi.org/10.1021/ef200537n>.
- Costes, Estimación De. n.d. "Estimación de Costes Y Rentabilidad de Equipos." In .

Davinson. 2005. "TECHNOLOGIES FOR CAPTURE OF CARBON DIOXIDE." Greenhouse Gas Control Technologies, I (2001).

Dhavanesan, Kothanda Ramachandran, Andreas Kaiser, Martin Søgaard, Julie Glasscock, and Frank Clemens. 2014. "Experimental Extrusion of Tubular Multilayer Materials for Oxygen Transport Membranes." Denmark: DTU. www.ecs.dtu.dk.

DIQUIMA. 2006. "Anexo I . Datos Para La Estimaci ´ on de Costes . Costes de Adquisici ´ on de Equipos."

Dong, Zhihui, Changqing Dong, Junjiao Zhang, and Yongping Yang. 2010. "Modeling the Combustion of Coal in a 300MW Circulating Fluidized Bed Boiler with Aspen Plus." 2010 Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference, 1–4. <https://doi.org/10.1109/APPEEC.2010.5448266>.

Donkelaar, S.F.P.ten. 2015. "Development of Stable Oxygen Transport Membranes." University of Twente, the Netherlands.

Dorris, Chandler C., Eric Lu, Sangjae Park, and Fabian H. Toro. 2016. "High-Purity Oxygen Production Using Mixed Ionic-Electronic Conducting Sorbents." In Senior Design Reports (CBE). https://repository.upenn.edu/cbe_sdr/78.

Drioli, Enrico, Efrem Curcio, and Enrica Fontananova. n.d. "MASS TRANSFER OPERATION–MEMBRANE SEPARATIONS." Desalination and Water Resources.

Ellett, Anna Judith. 2010. "Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Separation Membrane Materials for the Oxyfuel Process." Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH. <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>.

- Energía y sociedad. 2016. "3.1. El Cambio Climático Y Los Acuerdos Internacionales | Energía Y Sociedad." 2016. <http://www.energiaysociedad.es/manenergia/3-1-el-cambio-climatico-y-los-acuerdos-internacionales/>.
- Engels, S., F. Beggel, M. Modigell, and H. Stadler. 2010. "Simulation of a Membrane Unit for Oxyfuel Power Plants under Consideration of Realistic BSCF Membrane Properties." *Journal of Membrane Science* 359 (1–2). Elsevier B.V.:93–101. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.01.048>.
- EPA. n.d. "DETERMINATION OF MOISTURE CONTENT IN STACK GASES."
- — —. 1923. "DETERMINATION OF SULFURIC ACID AND SULFUR DIOXIDE EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES." Vol. 4.
- — —. 2002. "Controles Para SO₂ Y Para Gas Acido," 62.
- — —. 2016. "Global Greenhouse Gas Emissions." www.epa.gov/climate-indicators -.
- Epri, Rob Steele; P. Armstrong; A. Bose. 2010. "Ion Transport Membrane (ITM) Technology for Lower-Cost Oxygen Production." In , edited by Air Products. EPRI.
- ESCOLÁSTICO, SONIA. 2012. "Membranas de Separación de Gases Basadas En Conductores Iónicos Mixtos Y Sus Aplicaciones En Catálisis." Politécnica de Valencia.
- Espatolero, S. 2011. "DESARROLLO DE UN MÉTODO DE OPTIMIZACIÓN BASADO EN ANÁLISIS HEURÍSTICOS PARA EL DISEÑO DE CICLOS DE POTENCIA EN CENTRALES TERMOELÉCTRICAS SUPERCRÍTICAS." Universidad de Zaragoza.

<http://repository.cmu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1074&context=epp>.

Fernández, P. 2010. "Xxxii.- Eliminación de Partículas." <http://libros.redsauce.net/>.

Ferreira, S. 2015. "Análisis Multiescala de Tensiones Residuales En Una Aleación de Aluminio Monofásica Policristalina." FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS.

Fiaschi, Daniele, Francesco Gamberi, Michael Bartlett, and Timothy Griffin. 2005. "The Air Membrane-ATR Integrated Gas Turbine Power Cycle: A Method for Producing Electricity with Low CO₂ Emissions." *Energy Conversion and Management* 46 (15–16):2514–29. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004.11.008>.

Fischer, Carlos Daniel, and Oscar Alberto Iribarren. 2016. "Oxygen Integration between a Gasification Process and Oxygen Production Using a Mass Exchange Heuristic." *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (4). Elsevier Ltd:2399–2410. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.124>.

Foy, Kirsten. 2007. "Investigation into the Possible Use of an Oxygen Ion Transport Membrane Combustion Unit in an Oxyfired Power Plant." Dublin Institute of Technology. <http://arrow.dit.ie/cgi/viewcontent.cgi?article=1008&context=engdoc>.

Foy, Kirsten, and Jim McGovern. 2007. "Analysis of the Effects of Combining Air Separation with Combustion in a Zero Emissions (ZEITMOP) Cycle." *Energy Conversion and Management* 48 (11):3046–52. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.06.041>.

Franz Beggel, Stefan Engels, Michael Modigell, Nicolas Nauels. 2009. "OXYCOAL-AC: Integration of High Temperature Membranes for Air Separation into Oxyfuel Power Plants." In , edited by OXYCOAL-AC, 1–19. COTTBUS:

RWTHAACHEN.

Gambini, Marco, and Michela Vellini. 2012. "Oxy-Combustion for Co₂ Capture in," 1–11.

García. 2012. "SEPARACIÓN DE OXÍGENO MEDIANTE MEMBRANAS ASIMÉTRICAS DE La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-?}" Valencia.

— — —. 2014. "Captura de CO₂: Tecnologías Para Una Captación a Gran Escala." ResearchGate.

García-Fayos, Julio, Vicente B. Vert, María Balaguer, Cecilia Solís, Cyril Gaudillere, and Jose M. Serra. 2015. "Oxygen Transport Membranes in a Biomass/coal Combined Strategy for Reducing CO₂ Emissions: Permeation Study of Selected Membranes under Different CO₂-Rich Atmospheres." *Catalysis Today* 257 (Part 2). Elsevier B.V.:221–28. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.019>.

Gil, V. 2006. "PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS PARA SU USO COMO COMPONENTES: ELECTROLITO, ÁNODO Y CÁTODO, EN PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIA. ESTUDIO DE SUS COMPATIBILIDADES." Universidad Autónoma de Madrid.

Gómez, J.A. 2010. "APROVECHAMIENTO Y EXPLOTACIÓN DEL GAS ASOCIADO A LOS YACIMIENTOS DE CARBÓN (GAS GRISÚ)." CIUDAD UNIVERSITARIA MÉXICO, DF.

González García, Isabel María. 2013. "Síntesis de Materiales Compuestos a Partir de Escoria de Acería."

Grabowska, Ewelina. 2016. "Selected Perovskite Oxides: Characterization,

Preparation and Photocatalytic Properties-A Review." *Applied Catalysis B: Environmental* 186. Elsevier B.V.:97–126. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.035>.

Gunasekaran, S., N. D. Mancini, and A. Mitsos. 2014. "Optimal Design and Operation of Membrane-Based Oxy-Combustion Power Plants." *Energy* 70. Elsevier Ltd:338–54. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.04.008>.

Guo, Zhihang, Qinhuai Wang, Mengxiang Fang, Zhongyang Luo, and Kefa Cen. 2014. "Thermodynamic and Economic Analysis of Polygeneration System Integrating Atmospheric Pressure Coal Pyrolysis Technology with Circulating Fluidized Bed Power Plant." *Applied Energy* 113. Elsevier Ltd:1301–14. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.08.086>.

Haar, Marco Van der. 2001. "Mixed-Conducting Perovskite Membranes for Oxygen Separation." Twente.

Habib, M. A., R. Ben Mansour, and M. A. Nemit-allah. 2013. "Modeling of Oxygen Permeation through a LSCF Ion Transport Membrane." *Computers and Fluids* 76:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2013.01.007>.

Hanloa, Hideshi, Nakaqawa Deparfiment, Electrical Engineering, I N T R O Duct, and O N Some. 2015. "Oxyfuek Combustion for CO₂ Capture in Power Plants." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40:55–125.

Häring. 2008. "Industrial Gases Processing." In , edited by Heinz-Woflgang Häring, Wiley-VHC, 306.

Hashim, S. S., A. R. Mohamed, and S. Bhatia. 2011. "Oxygen Separation from Air Using Ceramic-Based Membrane Technology for Sustainable Fuel Production and Power Generation." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2). Elsevier Ltd:1284–93. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.10.002>.

- Haslbeck, J.L. 2008. "Pulverized Coal Oxycombustion Power Plants. In: Bituminous Coal to Electricity." Vol. 1. www.netl.doe.gov.
- Heidenreich, Steffen. 2013. "Hot Gas Filtration - A Review." *Fuel* 104. Elsevier Ltd:83–94. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.059>.
- Heidenreich, Steffen, Walter Haag, and Manfred Salinger. 2013. "Next Generation of Ceramic Hot Gas Filter with Safety Fuses Integrated in Venturi Ejectors." *Fuel* 108. Elsevier Ltd:19–23. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.03.007>.
- Heidenreich, Steffen, Walter Haag, Astrid Walch, Robert Mai, Bernd Scheibner, Hans Leibold, and Helmut Seifert. 2002. "Ceramic Hot Gas Filter with Integrated Failsafe System." 5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperature, 1–11.
- Hernandez, A. 1999. "Membranas Cerámicas Y Su Utilidad En Procesos de Separación." *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 185 (c):185–92. <http://ceramicayvidrio.revistas.csic.es/index.php/ceramicayvidrio/article/view/Article/956>.
- Herzog. 2016. "Lessons Learned from CCS Demonstration and Large Pilot Projects." MIT Energy Initiative, no. May:45. [https://sequestration.mit.edu/bibliography/CCS Demos.pdf](https://sequestration.mit.edu/bibliography/CCS%20Demos.pdf).
- Hotta, Arto, Reijo Kuivalainen, Timo Eriksson, Monica Lupion, Vicente Cortes, Andres Sánchez-Biezma Sacristán, Jorge Martínez Jubitero, and Juan Carlos Ballesteros. 2011. "Development and Demonstration of Oxy - Fuel CFB Technology." 21st International Conference on Fluidized Bed Combustion.
- Hu, Yukun. 2011. "CO₂ Capture from Oxy-Fuel Combustion Power Plants." KTH Royal Institute of Technology School of Chemical Science and Engineering. <http://www.diva->

portal.org/smash/record.jsf?dswid=7312&pid=diva2:458304&c=1&searchType=SIMPLE&language=en&query=CO2+capture+from+oxy-fuel+combustion+power+plants&af=[]&aq=[]&aq2=[]&aqe=[]&noOfRows=50&sortOrder=author_sort_asc.

Huang, Y., M. Wang, P. Stephenson, S. Rezvani, D. McIlveen-Wright, A. Minchener, N. Hewitt, A. Dave, and A. Fleche. 2012. "Hybrid Coal-Fired Power Plants with CO₂ Capture: A Technical and Economic Evaluation Based on Computational Simulations." *Fuel* 101. Elsevier Ltd:244–53. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.12.012>.

Huizing, Ryan, Michael Fowler, Walter Mérida, and James Dean. 2008. "Design Methodology for Membrane-Based Plate-and-Frame Fuel Cell Humidifiers." *Journal of Power Sources* 180 (1):265–75. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.046>.

Hunt, Anton. 2015. "Experimental Investigations of Oxygen-Separating Ion Transport Membranes for Clean Fuel Synthesis." MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY.

IEA. 2015a. "Carbon Capture and Storage: The Solution for Deep Emissions Reductions." Iea.

— — —. 2015b. CO₂ EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION Highlights. Iea. Vol. S/V. <https://doi.org/10.1787/co2-table-2011-1-en>.

IPCC. 2014. *Climate Change 2014: Synthesis Report*. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.

IPPC. 2006. "Documento de Referencia Sobre Las Mejores Técnicas Disponibles En

- El Ámbito de Las Grandes Instalaciones de Combustión." Sevilla.
- Ito, S., T. Tanaka, and S. Kawamura. 1997. "Dust Properties and Cleaning Systems as Factors in Pressure Loss of Hot Coal Gas Filtration." *Advanced Powder Technology* 8 (1):53–63. [https://doi.org/10.1016/S0921-8831\(08\)60479-3](https://doi.org/10.1016/S0921-8831(08)60479-3).
- Jain, R. 1989. "Method for Economic Evaluation of Membrane-Based Air Separation." *Gas Separation and Purification* 3 (3):123–27. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(89\)80022-2](https://doi.org/10.1016/0950-4214(89)80022-2).
- Jolomi, D.A. 2012. "Experimental Characterization of an Ion Transport Membrane (ITM) Reactor for Methane Oxyfuel YA V I (." University of Benin, Nigeria.
- Kakaras, E., A. Doukelis, D. Giannakopoulos, and A. Koumanakos. 2007. "Economic Implications of Oxyfuel Application in a Lignite-Fired Power Plant." *Fuel* 86 (14 SPEC. ISS.):2151–58. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.03.035>.
- Kharton, V. V., A. A. Yaremchenko, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, and P. F. Kerko. 1999. "Perovskite-Type Oxides for High-Temperature Oxygen Separation Membranes." *Journal of Membrane Science* 163 (2):307–17. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00172-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00172-6).
- KIM. 2009. "Status of Oxy-Fuel Combustion Project." In , 22. Korea: 2009 APEC Clean Fossil Energy Technical and Policy Seminar.
- Kim, Jong Pyo, Edoardo Magnone, Jung Hoon Park, and Yongtaek Lee. 2012. "Oxygen Production of Tubular Module with $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ Coated $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Membrane." *Journal of Membrane Science* 403–404. Elsevier B.V.:188–95. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.043>.
- Kindelán, J.M., Martínez, J.M. 2008. "El Futuro Del Carbón En La Política

Energética Española." Tecnologías de Captura Y Almacenamiento de CO₂, 176–99.

Kluiters, Steven; Win Haije; Daan Jansen. 2006. EOS CAPTECH OXYFUEL : Electronic Ionic Conducting Membranes in Power. Edited by ECN-X-07-007.

Koornneef, Joris, Martin Junginger, and André Faaij. 2007. "Development of Fluidized Bed Combustion-An Overview of Trends, Performance and Cost." Progress in Energy and Combustion Science 33 (1):19–55. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.07.001>.

Kotowicz, Janusz, and Adrian Balicki. 2014. "Enhancing the Overall Efficiency of a Lignite-Fired Oxyfuel Power Plant with CFB Boiler and Membrane-Based Air Separation Unit." Energy Conversion and Management 80. Elsevier Ltd:20–31. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.12.069>.

Ladewig, Bradley, and Muayad Nadhim Zemam Al-Shaeli. 2017. "Fundamentals of Membrane Bioreactors." In Fundamentals of Membrane Bioreactors, edited by Srpinger Transactions in Civil and Environmental Engineering, Springer N, 13–38. Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-2014-8>.

Lee, Kang San, Jong Ryeul Sohn, and Young Ok Park. 2015. "Filtration Performance Characteristics of Ceramic Candle Filter Based on Inlet Structure of High-Temperature and High-Pressure Dust Collectors." Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 21. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.004>.

Lemes-Rachadel, Priscila, Giulliani Sachinelli Garcia, Ricardo Antonio Francisco Machado, Dachamir Hotza, and João Carlos Diniz da Costa. 2014. "Current Developments of Mixed Conducting Membranes on Porous Substrates." Materials Research 17 (1):242–49. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000175>.

- Leo, Adrian, Shaomin Liu, and João C. Diniz da Costa. 2009. "Development of Mixed Conducting Membranes for Clean Coal Energy Delivery." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3 (4):357–67. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.11.003>.
- Ley, La, Ambiente Atmosf, La Ley, El Decreto, Ambiente Atmosf, El Decreto, Real Decreto, et al. 2013. BOE-A-2004-5117-Consolidado. España.
- Li, Dongfei, Rong Wang, and Tai Shung Chung. 2004. "Fabrication of Lab-Scale Hollow Fiber Membrane Modules with High Packing Density." *Separation and Purification Technology* 40 (1):15–30. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.12.019>.
- Li, Kang. 2007. *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*. Edited by Ltd John Wiley & Sons. Ceramic Membranes for Separation and Reaction. London.
- Liljedahl, Gregory N, and David G Turek. 2004. "Greenhouse Gas Emissions Control By Oxygen Firing in Circulating Fluidized Bed Boilers: Phase Ii – Pilot Scale Testing and Updated Performance and Economics for Oxygen Fired Cfb With Co 2 Capture Final Technical Progress Report Submitted By 2000 Day Hill."
- Linnestad, Aqeel ;Hussain Reza; Farzad Anders;Leirpoll Kasper. 2013. "Considerations for a New Coal-Fired Power." Norwegian.
- Lupion, M., B. Navarrete, B. Alonso-Fariñas, and M. Rodriguez-Galan. 2013. "Hot Gas Filters for Coal-Based Power Generation Systems: Operating Experiences." *Fuel* 108. Elsevier Ltd:24–30. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.038>.
- M. Balanguer; J. García; C. Solís; JM. Serra. 2013. "Fast Oxygen Separation Through

SO₂- and CO₂-Stable Dual-Phase Membrane Based on NiFe₂O₄-Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-δ}." ACS Publications. pubs.acs.org/cm%0AFast.

M. Gambini, M. Vellini. 2011. "OXYGEN TRANSPORT MEMBRANES FOR ULTRA-SUPERCRITICAL (USC) POWER PLANTS WITH VERY LOW CO₂ EMISSIONS." In , 1–12. Washington, DC, USA: Proceedings of the ASME 2011 5th International Conference on Energy Sustainability.

M. Lipińska-Chwałek *, G. Pećanac, J. Malzbender. 2013. "Creep Behaviour of Membrane and Substrate Materials for Oxygen Separation Units." Journal of the European Ceramic Society 33 (10):1841–48. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.007>.

Macanás de Benito, Jorge. 2006. "Desarrollo de Nuevas Membranas Compuestas Para La Separación de Iones Metálicos Y Aplicaciones Electroquímicas." Universidad de Barcelona. <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/3233/jmb1de1.pdf;jsessionid=8168F17D1EC9A7F486299FF86BD8F5F1.tdx1?sequence=1>.

Maja. 2010. "Oxy-Fuel Combustion of Solid Fuels." Progress in Energy and Combustion Science 36 (5). Elsevier Ltd:581–625. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.02.001>.

Mancini. 2011. "Systems-Level Design of Ion Transport Membrane Oxy-Combustion Power Plants." California.

Mancini, N. D., and a. Mitsos. 2011. "Conceptual Design and Analysis of ITM Oxy-Combustion Power Cycles." Physical Chemistry Chemical Physics 13 (48):21351. <https://doi.org/10.1039/c1cp23027a>.

Marion. 2011. "Alstom ' S Overview of a Manufacturer ' S Efforts to Commercialize Oxy- Combustion for Steam Power Plants The Alstom Group : A Worldwide

- Leader in Power Generation." In Alstom's Overview of a Manufacturer's Efforts to Commercialize Oxy- Combustion for Steam Power Plants. 2nd International Oxy-Combustion Conference.
- Markewitz, Peter, Josefine Marx, Andrea Schreiber, and Petra Zapp. 2013. "Ecological Evaluation of Coal-Fired Oxyfuel Power Plants -Cryogenic versus Membrane-Based Air Separation." *Energy Procedia* 37. Elsevier B.V.:2864–76. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.172>.
- Martin, E. 2011. "Investigation of Thermal Integration in a Coal-Fired Power Plant with MEA Post-Combustion Carbon Capture."
- Matson, S L, W J Ward, S G Kimura, and W R Browall. 1986. "Membrane Oxygen Enrichment II, Economic Assessment." *Journal Of Membrane Science Elsevier Science Publishers B.V* 29:79–96. https://ac.els-cdn.com/S0376738800820207/1-s2.0-S0376738800820207-main.pdf?_tid=21884fa2-d4f1-11e7-b97e-00000aab0f6b&acdnat=1511951957_215b7ded5a4b697ff3f51c8e6296fcd1.
- Matuszewski, Michael. 2010. "Cost and Performance for Low-Rank Pulverized Coal Oxycombustion Energy Plants." <http://hub.globalccsinstitute.com/sites/default/files/publications/119786/cost-performance-low-rank-pulverized-coal-oxycombustion-energy-plants.pdf>.
- Médecine, Faculté D E, Pierre Et, Marie Curie, and Paris Vi. 2011. "Sun 2011." Sun.
- Meng, Bo, Zhigang Wang, Xiaoyao Tan, and Shaomin Liu. 2009. "SrCo_{0.9}Sc_{0.1}O₃-Perovskite Hollow Fibre Membranes for Air Separation at Intermediate Temperatures." *Journal of the European Ceramic Society* 29 (13):2815–22. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.035>.
- Meng, Guanghu He. 2013. "Performance Degradation and Recovery of YSZ Membrane under the Sulphuric Acid Thermal Decomposition." *The*

University of Sheffield.

- Mitsui, Yoshiaki, Noriyuki Imada, Hirofumi Kikkawa, and Atsushi Katagawa. 2011. "Study of Hg and SO₃ Behavior in Flue Gas of Oxy-Fuel Combustion System." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (SUPPL. 1). Elsevier Ltd:S143–50. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.05.017>.
- Monne. 2015. "Carbon Capture and Storage. The Lacq Pilot."
- Morska, Akademia, Janusz Kotowicz, and Sebastian Michalski. 2012. "Analysis of a Gas Turbine Used in a High Temperature Membrane Air Separation Unit." *Zeszyty Naukowe* 31 (103):128–33.
- Mussatti, Daniel C., Srivastava Ravi, and Paula M. Hemmer. 2002. "Section 4 NO_x Controls NO_x Post- Combustion." *EPA Pollution Control Cost Manual*, no. x.
- Nemitallah, M. A., M. A. Habib, and R. Ben Mansour. 2013. "Investigations of Oxy-Fuel Combustion and Oxygen Permeation in an ITM Reactor Using a Two-Step Oxy-Combustion Reaction Kinetics Model." *Journal of Membrane Science* 432. Elsevier:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.12.028>.
- Nic Lewis. 2015. "How Sensitive Is Global Temperature to Cumulative CO₂ Emissions?" 2015. <https://judithcurry.com/2015/11/30/how-sensitive-is-global-temperature-to-cumulative-co2-emissions/>.
- Nötges, Thomas, Sebastian Hölemann, Nicolas Bayer Botero, and Dirk Abel. 2007. "Objektorientierte Modellierung, Simulation Und Regelung Dynamischer Systeme Am Beispiel Eines Oxyfuel-Kraftwerksprozesses (An Oxyfuel-Power-Plant as an Example for Object Oriented Modelling, Simulation and Control of Dynamic Systems)." *At – Automatisierungstechnik* 55 (5):236–43. <https://doi.org/10.1524/auto.2007.55.5.236>.

- Nuortimo, Kalle. 2015. "State of the Art CFB Technology for Flexible Large Scale Utility Power Production."
- Nwaoha. 2017. "Advancement and New Perspectives of Using Formulated Reactive Amine Blends for Post-Combustion Carbon Dioxide (CO₂) Capture Technologies." *Petroleum* 3 (1). Elsevier Ltd:10–36. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.002>.
- Oettinger, M. 2015. "Capture 1 – Oxy-Combustion Capture." In , edited by M. Oettinger, 1–37. IEA GHG Summer School.
- P.Fernández. 2010. "Xviii.- Calderas, Sobrecalentadores Y Recalentadores."
- Padilla. 2015. "NUEVA TECNOLOGÍA PARA LA SEPARACIÓN DE GASES ATMOSFÉRICOS Y CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO POR APLICACIÓN DE CAMPOS ELECTROMAGNÉTICOS Y FOTOIONIZACIÓN." Escuela Politécnica de Madrid. http://oa.upm.es/10639/1/ANTONIO_JUAREZ_CHICOTE.pdf.
- Paul N. Dyer Steven L. Russek, Dale M. Taylor, Robin E Richards. 2000. "Ion Transport Membrane Technology for Oxygen Separation and Syngas Production.pdf." *Solid State Ionics* 134:13.
- Pfaff, Imo, and Alfons Kather. 2009. "Comparative Thermodynamic Analysis and Integration Issues of CCS Steam Power Plants Based on Oxy-Combustion with Cryogenic or Membrane Based Air Separation." *Energy Procedia* 1 (1). Elsevier:495–502. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.066>.
- Phillip A. Armstrong, Ph.D. 2014. "Development of ITM Oxygen Technology for Low-Cost and Applications For the Period."
- Prakash Rao, and Michael Muller. 2007. "Industrial Oxygen: Its Generation and

Use." 2007 ACEEE Summer Study on Energy Efficiency in Industry, 124–35.
http://aceee.org/files/proceedings/2007/data/papers/78_6_080.pdf.

Prieto. 2008. "CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂ PROCEDENTE DE INSTALACIONES PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA."

Quintrell, Merrill, Ted Foster, and Air Products. 2011. "Integration of Ion Transport Membrane Technology with Oxy-Combustion Power." *Power*, no. September.

Ramasubramanian, Kartik, Hendrik Verweij, and W. S. Winston Ho. 2012. "Membrane Processes for Carbon Capture from Coal-Fired Power Plant Flue Gas: A Modeling and Cost Study." *Journal of Membrane Science* 421–422. Elsevier:299–310. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.07.029>.

Repasky, John M, Vaneric E Stein, and Phillip A Armstrong. 2009. "Ceramic and Coal: ITM Oxygen for Power Generation with Reduced CO₂-Emissions." *Distribution*, 1–24.

Risnes, Håvar. 2002. "High Temperature Filtration in Biomass Combustion and Gasification Processes." In , 1–248. <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:122262/FULLTEXT01.pdf>High.

Robertson, Archie. 2006. "Economic Analysis For Conceptual Design of Supercritical O₂-Based PC Boiler."

Rubin, Edward S, Anand B. Rao, and Michael B Berkenpas. 2007. "Technical Documentation: Oxygen-Based Combustion Systems (Oxyfuels) with Carbon Capture and Storage (CCS)." Carnegie Mellon University Research Showcase @ CMU. <http://repository.cmu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1074&context=epp>.

- Rui, Zebao, Yongdan Li, and Y. S. Lin. 2009. "Analysis of Oxygen Permeation through Dense Ceramic Membranes with Chemical Reactions of Finite Rate." *Chemical Engineering Science* 64 (1):172–79. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.09.022>.
- Santos. 2013. "Development in Oxyfuel Combustion Technologies for Coal Fired Power Plants with CCS." In . Spain: 3rd Oxyfuel Combustion Conference Ponferrada,. http://www.ieaghg.org/docs/General_Docs/Summer_School_2013/S._Santos_Oxyfuel_combustion-_Final_Public_VersionSEC.pdf.
- Scheffknecht, L.A. Al-makhadmeh; J. Maiegr; M. A. Batiha; G. 2017. "Oxyfuel Technology: Oil Shale Desulfurization Behavior during Staged Combustion." *Fuel* 190:229–36.
- Sekine, Yasushi, Kunihisa Sakajiri, Eiichi Kikuchi, and Masahiko Matsukata. 2008. "Release Behavior of Trace Elements from Coal during High-Temperature Processing." *Powder Technology* 180 (1–2):210–15. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.03.012>.
- Serra, José M. 2004. "Universidad Politécnica de Cataluña." UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA.
- Serra, José M., Julio Garcia-Fayos, S. Baumann, F. Schulze-Küppers, and W. A. Meulenber. 2013. "Oxygen Permeation through Tape-Cast Asymmetric All-La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Membranes." *Journal of Membrane Science* 447. Elsevier:297–305. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.030>.
- Singh, Ravi Inder, and Rajesh Kumar. 2016. "Current Status and Experimental Investigation of Oxy-Fired Fluidized Bed." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 61. Elsevier:398–420. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.021>.

- Smith, A.R, and J Klosek. 2001. "A Review of Air Separation Technologies and Their Integration with Energy Conversion Processes." *Fuel Processing Technology* 70 (2):115–34. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00131-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00131-X).
- Spallina, V., D. Pandolfo, A. Battistella, M.C. Romano, M. Van Sint Annaland, and F. Gallucci. 2016. "Techno-Economic Assessment of Membrane Assisted Fluidized Bed Reactors for Pure H₂ Production with CO₂ Capture." *Energy Conversion and Management* 120. The Authors:257–73. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.04.073>.
- Spero. 2014. "Callide Oxyfuel Project: Lessons Learned." Oxyfuel Technologies Pty Ltd., Biloela, Queensland.
- Stadler, Hannes, Franz Beggel, Martin Habermehl, Bernhard Persigehl, Reinhold Kneer, Michael Modigell, and Peter Jeschke. 2011. "Oxyfuel Coal Combustion by Efficient Integration of Oxygen Transport Membranes." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (1). Elsevier Ltd:7–15. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.03.004>.
- Stein, P. Armstrong, T. Foster, D. Bennett V. 2009. "ITM Oxygen: Taking the Next Step." In , edited by V. Stein. *Air Product*.
- Subbarao, E C, Maiti, H S. 1984. "Solid Electrolytes with Oxygen Ion Conduction." *Solid State Ionica* 11:317–38. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(84\)90024-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(84)90024-9).
- Sunarso, J., S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenber, S. Liu, Y. S. Lin, and J. C. Diniz da Costa. 2008. "Mixed Ionic-Electronic Conducting (MIEC) Ceramic-Based Membranes for Oxygen Separation." *Journal of Membrane Science* 320 (1–2):13–41. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.074>.
- Sundkvist, Sven Gunnar, Alstom Power, Niels Peter Thorshaug, and Norsk Hydro Asa. 2001. "AZEP - Development of an Integrated Air Separation Membrane -

- Gas Turbine." Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, 52–57. <http://www.entek.chalmers.se/~anly/symp/01sundkvist.pdf>.
- Tan, Xiaoyao, Zhigang Wang, Hua Liu, and Shaomin Liu. 2008. "Enhancement of Oxygen Permeation through La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-??} Hollow Fibre Membranes by Surface Modifications." *Journal of Membrane Science* 324 (1–2):128–35. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.008>.
- Textos científicos. 2006. "Los Sólidos Iónicos | Textos Científicos." 2006. <https://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/enlace-ionico/solidos-ionicos>.
- Tonziello, Jacopo, and Michela Vellini. 2011. "Oxygen Production Technologies for IGCC Power Plants with CO₂ Capture." *Energy Procedia* 4 (i). Elsevier:637–44. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.099>.
- Tranier, Jean Pierre, Richard Dubettier, Arthur Darde, and Nicolas Perrin. 2011. "Air Separation, Flue Gas Compression and Purification Units for Oxy-Coal Combustion Systems." *Energy Procedia* 4. Elsevier:966–71. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.143>.
- Turner, James H, John D Mckenna, John C Mycock, Arthur B Nunn, and William M Vatavuk. 1998. "Capítulo 1 Filtros Y Casas de Bolsas." *Epa capitulo 1*:1–30.
- U.S_RX. n.d. "Laboratorio de Rayos X: Equipamiento." Accessed December 12, 2017. <http://investigacion.us.es/scisi/sgi/servicios/area-de-rayosx/equipamiento>.
- US_microscopía. n.d. "Microscopía: Equipamiento." Accessed December 12, 2017. <http://investigacion.us.es/scisi/sgi/servicios/microscopia/equipamiento>.

- Utt, J., and R. Giglio. 2012. "Technology Comparison of CFB versus Pulverized Fuel Firing for Utility Power Generation." *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* 112 (6):449–54.
- Van, G. 2008. "Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants."
- Veatch, Black; 2004. "Final Start-up Modifications Report for the JEA Large-Scale CFB Combustion Demonstration Project." *Combustion*.
- Vejahati, Farshid, Zhenghe Xu, and Rajender Gupta. 2010. "Trace Elements in Coal: Associations with Coal and Minerals and Their Behavior during Coal Utilization - A Review." *Fuel* 89 (4). Elsevier Ltd:904–11. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.06.013>.
- Vengoechea, A. 2012. "Las Cumbres de Las Naciones Unidas Sobre Cambio Climático." *Friederich Ebert Stiftung*, 1–6. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Las+cumbre+s+de+las+Naciones+Unidas+sobre+cambio+clim?tico#0>.
- Vente, J.F. 2009. "The Design of a Full Scale Membrane Module for the Production of Oxygen." In *Chemistry of Materials*, 1–5. ECN.
- Vente van, Jaap F, Wim.G. Haije, Ruud Ijpelaan, and Frans T Rusting. 2006. "On the Full-Scale Module Design of an Air Separation Unit Using Mixed Ionic Electronic Conducting Membranes." *Journal of Membrane Science* 278 (November):66–71. [file://iwes002/Bibliothek\\$/02/pdf-Paper/V/Vente2006a.pdf](file://iwes002/Bibliothek$/02/pdf-Paper/V/Vente2006a.pdf).
- Verbaere, V., M. Förster, and R. Kneer. 2011. "Heat Exchanger Design for an Oxyfuel-Process Utilizing Oxygen from an O₂ Transport Membrane." 2nd ICEPE - Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants, no. April.

- <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4775.7205>.
- Viguri. 2010. "Chemical Process Design." España.
- Villanueva, A. 2015. "ANÁLISIS ECONÓMICO DE PROCESOS QUÍMICOS (Parte I): Análisis de Inversiones." Sevilla.
- Wall. 2009. "An Overview on Oxyfuel Coal Combustion-State of the Art Research and Technology Development." *Chemical Engineering Research and Design* 87 (8):1003–16. <https://doi.org/10.1016/j.chemd.2009.02.005>.
- Wall, Terry F. 2007. "Combustion Processes for Carbon Capture." *Proceedings of the Combustion Institute* 31 I:31–47. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.123>.
- Wall, Terry, Rohan Stanger, and Stanley Santos. 2011. "Demonstrations of Coal-Fired Oxy-Fuel Technology for Carbon Capture and Storage and Issues with Commercial Deployment." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (SUPPL. 1). Elsevier Ltd:S5–15. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.03.014>.
- Wang, Hongwei, Jianguo Wen, Dean J. Miller, Qibin Zhou, Mohan Chen, Ho Nyung Lee, Karin M. Rabe, and Xifan Wu. 2016. "Stabilization of Highly Polar BiFeO₃-like Structure: A New Interface Design Route for Enhanced Ferroelectricity in Artificial Perovskite Superlattices." *Physical Review X* 6 (1):1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.6.011027>.
- "Web of Science - Please Sign In to Access Web of Science." n.d. Accessed December 3, 2017. <http://login.webofknowledge.com/error/Error?Src=IP&Alias=WOK5&Error=IPErr&Params=&PathInfo=%2F&RouterURL=http%3A%2F%2Fwww.webofknowledge.com%2F&Domain=.webofknowledge.com>.

Xiong, Jie, Haibo Zhao, Chao Zhang, Chuguang Zheng, and Peter B. Luh. 2012. "Thermoeconomic Operation Optimization of a Coal-Fired Power Plant." *Energy* 42 (1). Elsevier Ltd:486–96. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.03.020>.

Xiong, Jie, Haibo Zhao, and Chuguang Zheng. 2012. "Thermoeconomic Cost Analysis of a 600MW E Oxy-Combustion Pulverized-Coal-Fired Power Plant." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 9. Elsevier Ltd:469–83. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.05.012>.

Yantovski, E., J. Gorski, B. Smyth, and J. Ten Elshof. 2004. "Zero-Emission Fuel-Fired Power Plants with Ion Transport Membrane." *Energy* 29 (12–15 SPEC. ISS.):2077–88. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.03.013>.

Yukun. 2012. "CO₂ Capture from Oxy-Fuel Combustion Power Plants." *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2):156–214.

Z. Fan; S. Goidich; A. Robertson¹, S. Wu. 2006. "Ultr-Supercritical Pressure CFB Boiler Conceptual Design Study."

Zeng, Y., S. Tamhankar, N. Ramprasad, F. Fitch, D. Acharya, and R. Wolf. 2003. "A Novel Cyclic Process for Synthesis Gas Production." *Chemical Engineering Science* 58 (3–6):577–82. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00582-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00582-1).

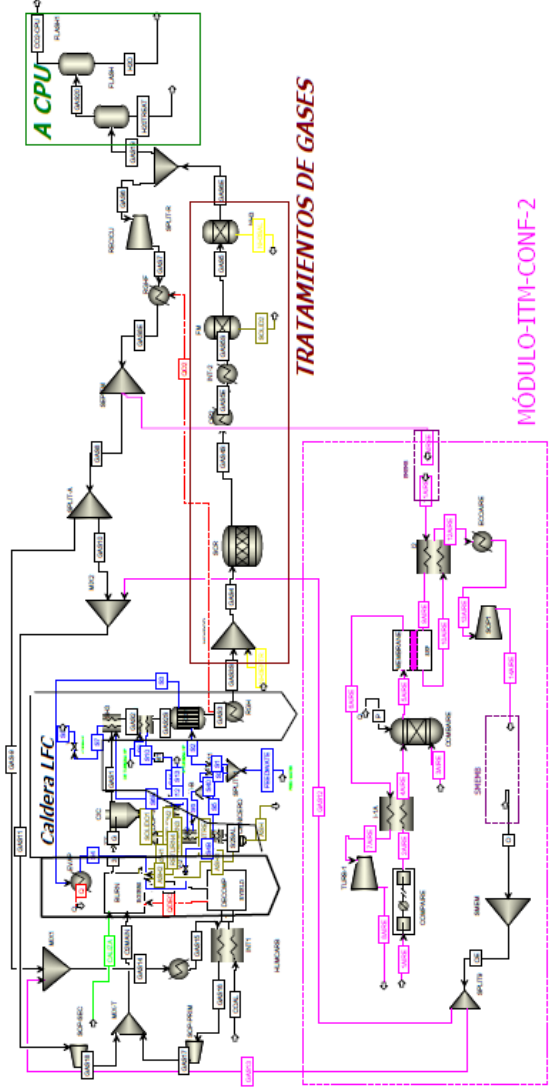
ZEP Future CCS. 2017. "Future CCS Technologies."

Zhu, Xuefeng, Shumin Sun, You Cong, and Weishen Yang. 2009. "Operation of Perovskite Membrane under Vacuum and Elevated Pressures for High-Purity Oxygen Production." *Journal of Membrane Science* 345 (1–2):47–52. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.08.020>.

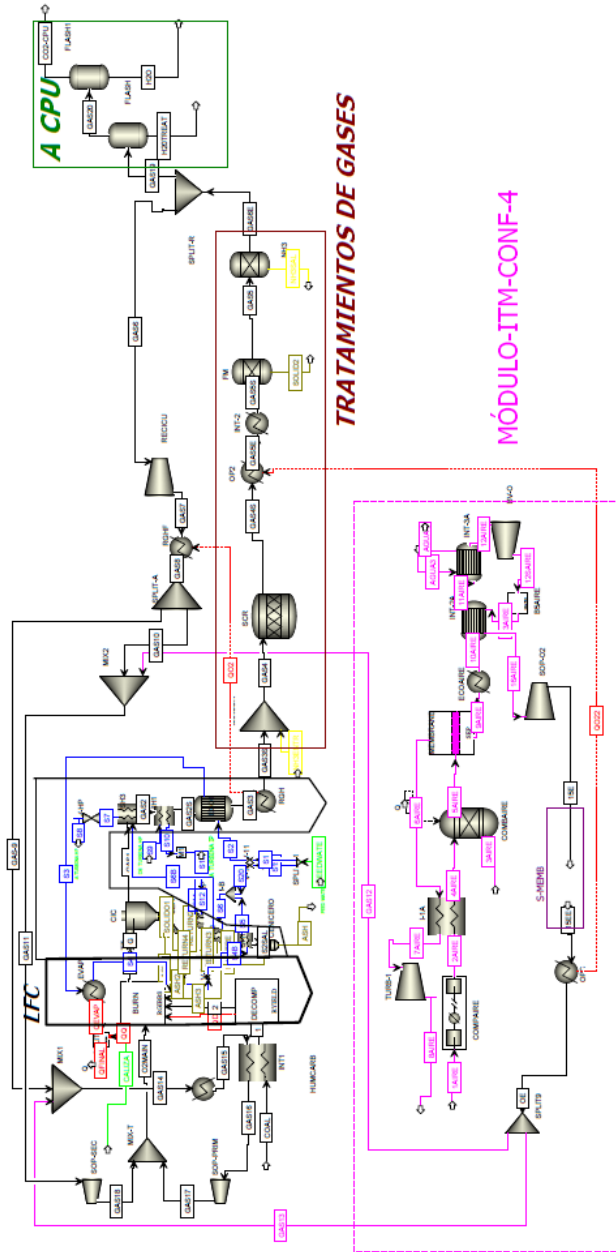
ANEXOS



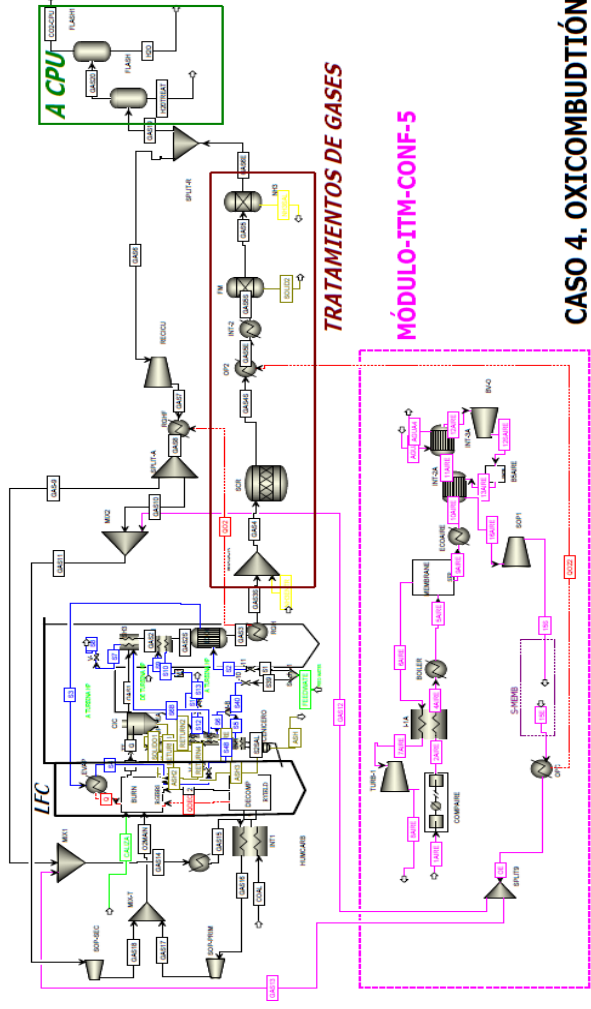
ANEXO I. MODELOS DE CASOS DE ESTUDIO



CASO 2. OXICOMBUSTIÓN+ ITM CONF-2

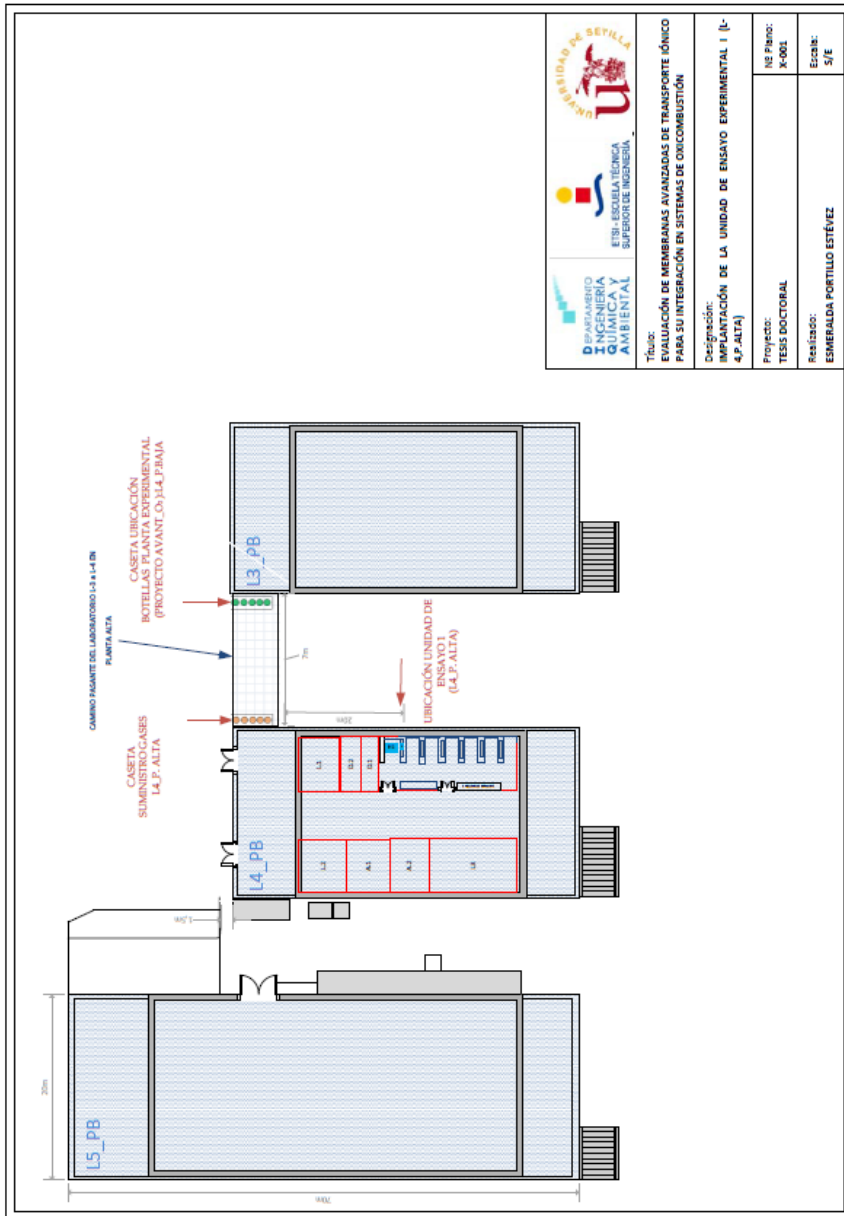


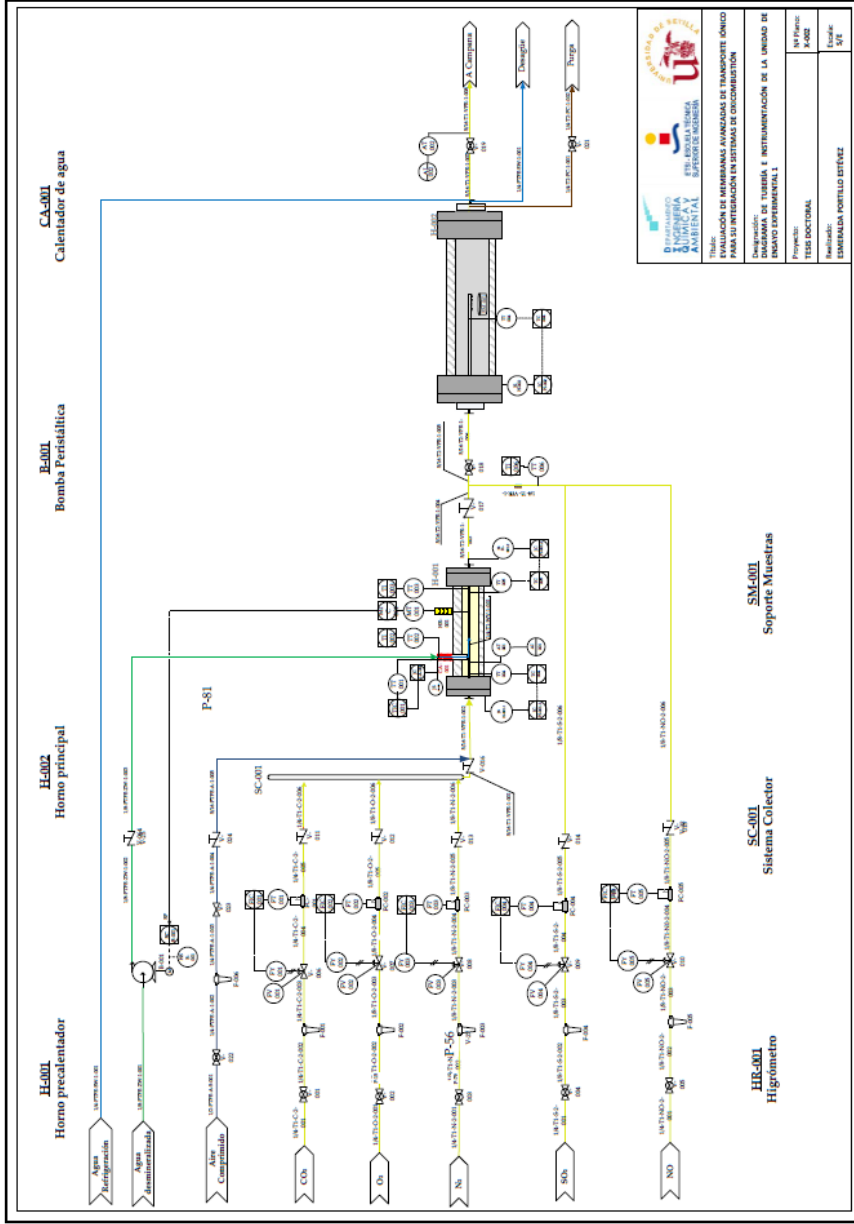
CASO 3. OXICOMBUSTIÓN + ITM CONF-4



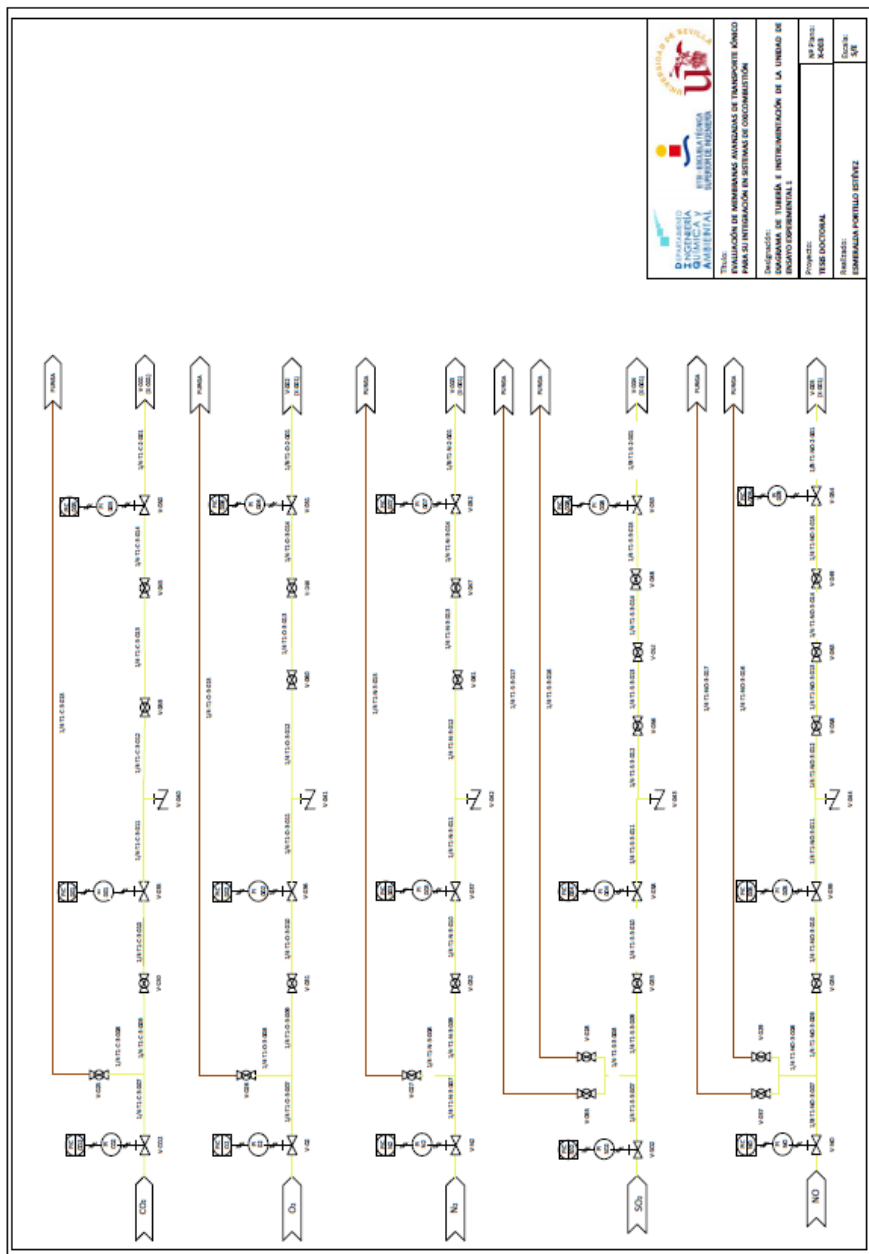
CASO 4. OXICOMBUSTIÓN + ITM CONF-5

ANEXO II. PLANOS





Título: EVALUACIÓN DE MEMBRANAS AVANZADAS DE TRANSPORTE ÓMICO PARA SU INTEGRACIÓN EN SISTEMAS DE COSECCIONADO
Departamento: DE TUBERÍA E INSTRUMENTACIÓN EN LA UNIDAD DE ENSAYO EXPERIMENTAL 1
Proyecto: TESIS DOCTORAL
Alumno: EMERSON PORTILLO ESTÉVEZ



ANEXO III. LISTAS Y HOJAS DE CAMPO

3 MATERIAL Y MÉTODOS

En este capítulo se presenta la metodología de investigación llevada a cabo durante la ejecución de esta tesis doctoral. Concretamente, en la sección 3.1 se describe la metodología desarrollada durante la evaluación técnico-económica con vista a determinar cuál es el proceso de integración “sistema Oxidación-ITM” resulta más ventajoso de los identificados en el estado del arte (capítulo 2). Seguidamente, en la sección 3.2 se aborda la metodología adoptada en la fase experimental, incluyendo criterio de selección de materiales, descripción detallada de las instalaciones utilizadas durante la experimentación, relación de ensayos y técnicas de caracterización empleadas para la evaluación de los resultados experimentales.

3.1 Metodología de la estimación técnico-económica

Para llevar a cabo el estudio técnico-económico se ha desarrollado la metodología resumida en la Figura 3-1. Cada una de las etapas e hipótesis utilizadas para realizar este estudio quedan descritas en los sucesivos apartados.

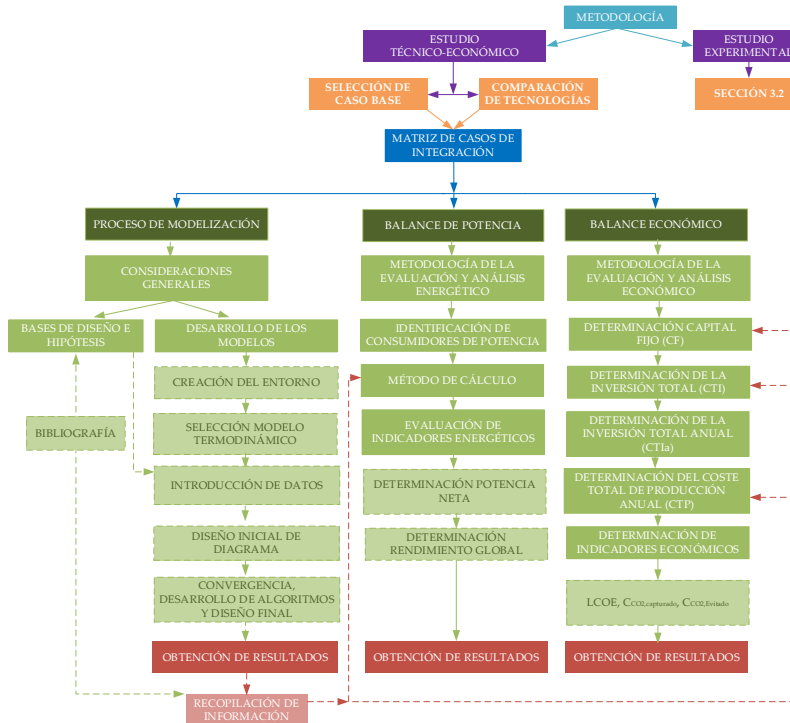


Figura 3–1: Metodología desarrollada durante el estudio técnico-económico

Analizando la Figura 3–1 y, tras la selección del Caso Base y los casos de estudio (secciones 3.1.1 y 3.1.2), la metodología desarrollada durante la estimación técnico-económica se divide en 3 importantes bloques:

- **Proceso de Modelización:** primera fase del estudio que, por medio de simulaciones por ordenador de los casos preseleccionado, se obtiene información requerida para el estudio técnico-económico. Dentro de cada modelización se han incluido las partes más importantes de un proceso de generación eléctrica (Combustión, sistema de abatimiento de contaminantes y sistema de obtención de oxígeno).

- Balance de potencia: el propósito de esta fase es evaluar y comparar las distintas alternativas planteadas en el estudio desde un punto de vista energético. En este sentido, se ha desarrollado una metodología que permite calcular los requerimientos energéticos de las principales unidades del proceso, el rendimiento global del proceso y los kgCO_2 eliminado/ kWh_{neto} .
- Balance económico: Paralelamente al balance de potencia, se ha desarrollado una metodología para estimar la inversión requerida y los costes anuales de operación. Así mismo, se han definido una serie de parámetros económicos para evaluar y determinar qué configuración resulta más ventajosa desde un punto de vista económico. Como se explica en la sección 3.1.4, algunos de los equipos contemplados durante la estimación económica se no encuentran en fase de comercialización, por lo que el procedimiento de cálculo para su estimación económica se ha basado en correlaciones o métodos de escalado a partir de investigaciones análogas a este trabajo [Cai *et al.* 2016; Oettinger 2015; Kotowicz *et al.* 2014; Chiesa *et al.* 2013; Kakaras *et al.* 2007; Koornneef *et al.* 2007; Z. Fan *et al.* 2006; Liljedahl *et al.* 2004].

3.1.1 Selección y descripción de Caso Base

Teniendo en cuenta que el objetivo general de este trabajo es la evaluación de membranas ITM como alternativas al sistema criogénico, el caso base seleccionado es un proceso de generación eléctrica en modo oxidación en el que el oxígeno suministrado a la caldera procede de una planta ASU basada en la separación criogénica del aire. Cabe decir que el desarrollo técnico-económico del Caso Base sólo es considerado desde un punto de vista teórico por medio de información bibliográfica, quedando, por tanto, su diseño y modelización fuera del alcance de este trabajo de investigación. En este contexto, la Figura 3-2 muestra el esquema simplificado del Caso Base, donde pueden distinguirse tres grandes áreas: (1) Caldera y ciclo agua-vapor; (2) sistema de depuración de gases de combustión y (3) sistema de generación de comburente vía ASU.

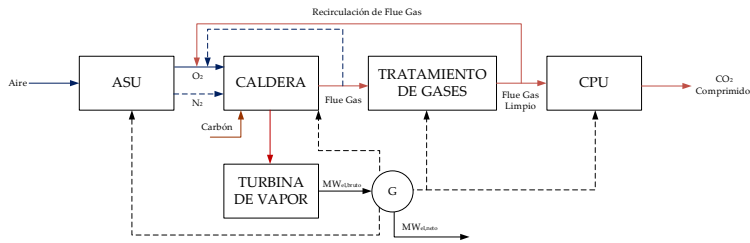


Figura 3–2 Esquema simplificado del Caso Base (Sistema de generación eléctrica en condiciones de oxidación dotado de un sistema de generación de oxígeno basado en la separación criogénica del aire) [Adaptado de Oettinger 2015; Kotowicz and Balicki 2014; Hotta et al. 2011]

A continuación, se describe cada uno de los aspectos mencionados anteriormente, analizando las alternativas existentes y justificando la opción seleccionada para el Caso Base.

Caldera y ciclo agua-vapor

La elección del tipo de caldera y ciclo de potencia es uno de los aspectos claves que fijará las bases del estudio técnico-económico. Atendiendo a la información resumida en las Tablas 1–1 y 1–2 (sección 1.1.2) y en las Tablas 2–16 y 2–17 (sección 2.3.2), las calderas son válidas para un proceso de oxidación son:

- Calderas de carbón pulverizado (CP): Convencionalmente, el proceso de oxidación ha sido estudiado en calderas de este tipo [Chen 2014; Berdowska et al. 2012; Morska et al 2012; Castillo 2011a; Christie et al. 2007; Pfaff et al. 2009; Haslbeck 2008], ya que en una tecnología madura que cuenta con más de 520 calderas en grandes instalaciones eléctricas en un rango de 100 MWe a 1300 MWe [Z. Fan et al. 2006].
- Caldera de tipo lecho fluido circulante (LFC): tipo de caldera donde su mayor desarrollo tecnológico se ha conseguido durante las últimas tres décadas (Figura 3-3). Se encuentra disponible y operativa a nivel comercial para unidades supercríticas de 20 a 350 MWe llegando hasta 800 MWe, por medio de diseños de empresas como Foster

Wheeler [Z. Fan *et al.* 2006]. Según recientes investigaciones, las calderas LFC se han convertido en una tecnología atractiva para la generación de energía a gran escala por presentar importantes ventajas frente a las calderas de CP [Arjunwadkar, Basu, and Acharya 2016; Singh and Kumar 2016; Arias 2016; Oettinger 2015; Kotowicz and Balicki 2014; Nuortimo 2015].

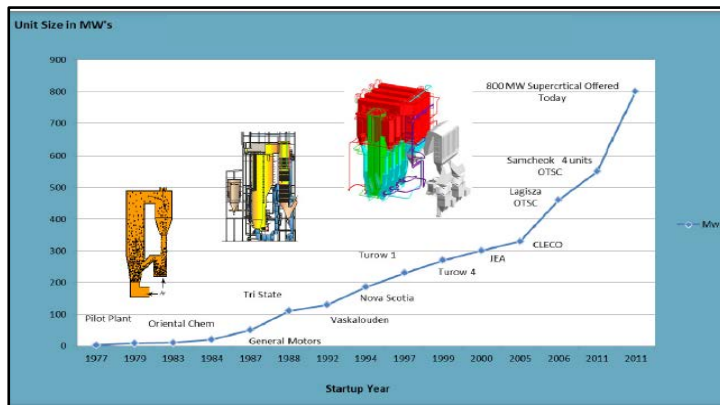


Figura 3–3 Evolución de calderas LFC de Foster Wheeler [Utt *et al.* 2012]

En cuanto al diseño, la Figura 3-4 muestra el esquema básico de ambas calderas para un diseño supercrítico. Aunque las áreas de recuperación de calor son similares, se aprecian importantes diferencias en cuanto a las características inherentes de la caldera, condiciones de combustión, temperatura y aparición de problemas como ensuciamiento, tal como se detallan en las Tablas 3–1 y 3–2.

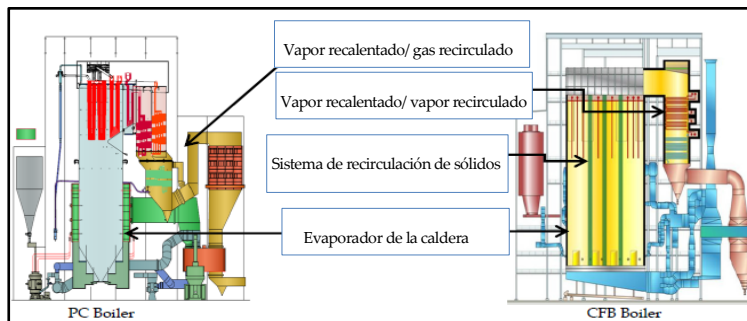


Figura 3-4 Comparación de calderas supercríticas CP & LFC [Utt et al. 2012]

Tabla 3-1 Características principales de las calderas CP & LFC [Utt et al. 2012; Kindelán et al. 2008]

| Item | CP | LFC |
|--|---|--|
| Características | Estructuralmente, se divide en dos secciones: El hogar donde hay dispuesto una serie de tubos de gran longitud con agua líquida que, durante la combustión del carbón, cambia de fase al absorber el calor por radiación; en el segundo cuerpo, los gases de combustión se enfrían por medio de transmisión de calor por convección, a medida que se consigue vapor sobrecalentado y recalentado (partes esenciales del ciclo agua-vapor) | Tecnología basada en la fluidización del carbón dentro de un lecho de material inerte (arena) en el interior de la caldera. La velocidad de fluidificación es próxima a los 7 m/s, lo que da lugar a un arrastre de sólidos, los cuales regresan nuevamente al lecho a través de un sistema ciclónico colocado a la salida de gases de la caldera. Esta recirculación aumenta el tiempo de retención de sólidos, favoreciendo un buen agotamiento de carbono y una homogeneización de la temperatura |
| Combustible (Figura 3-4) | Comúnmente se diseñan para cualquier tipo carbón, combustibles alternativos o residuales. Sin embargo, una vez que la caldera ha sido diseñada, su capacidad para maniobrar con otro combustible es escasa El carbón debe estar previamente molido, pulverizado (70% del material con un tamaño inferior a 75 micras) y arrastrado por la corriente del comburente | El retorno de sólidos a la caldera le da flexibilidad en cuanto a capacidad para quemar una amplia gama de combustibles y tolerar variaciones en la calidad del combustible. El tamaño del carbón es inferior a 2 milímetros, ya que se basan en la fluidización del carbón dentro de un lecho de material inerte (arena) en el interior de la caldera |
| Combustión | Rápida combustión con una llama abierta y sensible ante cambio repentinos de la calidad del combustible | Buena combustión con tiempos de residencia elevados |
| $T_{\text{combustión}} (^{\circ}\text{C})$ | 1.300-1.800 (dependiendo de la naturaleza del carbón) | 850-925 |

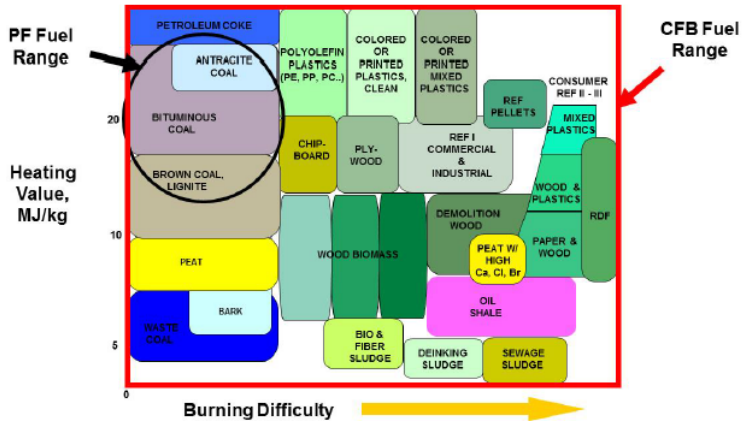


Figura 3-5 Campo de aplicación de las calderas PC & LFC indicando los MJ/kg de combustible y la dificultad de combustión [Utt et al. 2012]

Tabla 3-2 Características principales de las calderas CP & LFC (cont.) [Utt et al. 2012; Kindelán et al. 2008]

| Item | CP | LFC |
|-------------------------------|--|--|
| Limpieza de hollín | Requieren sopladores de vapor para limpieza de hollín o escoria | No necesario porque el grado de ensuciamiento es notablemente inferior |
| Fusión de cenizas | Aparición de escorias en el horno (Slagging) | No aparece cuando se opera por debajo de la temperaturas de fusión de cenizas (T> 925°C) |
| Niveles NOx | Requiere un sistema de control estricto de NO _x a la salida | Formación de NO _x reducida debido a las condiciones de combustión |
| Niveles SOx | No existe retención de SO ₂ en zona de caldera | Captura de SO _x en caldera simple con la adición de caliza |
| Daño por calentamiento | Mayor posibilidad de daños en los tubos como consecuencia de la gran diferencia de temperaturas entre el agua y la llama y el elevado flujo de calor en la zona del quemador | Perfil de temperatura uniforme y moderados, disminuyendo el estrés ocasionado por la diferencia de temperatura entre el gas y agua |

En relación al circuito agua-vapor, las calderas se clasifican en función de las condiciones de presión y temperatura del vapor producido, previo a la expansión en las turbinas del ciclo termodinámico (Tabla 3–3). A nivel mundial, más del 80 % de las plantas existentes de producción de energía eléctrica son subcríticas con un rendimiento promedio de generación próximo al 43 % [Christie *et al.* 2007; Carolan *et al.* 2001; Rubin *et al.* 2007]. El estado del arte actual de estos sistemas permite la instalación de sistemas supercríticos a escala industrial, ofreciendo mayores rendimientos y menores emisiones de CO₂. De hecho, las últimas plantas de lecho fluido circulante han conseguido doblar su tamaño gracias a la incorporación de la tecnología supercrítica en caldera [Espatolero 2011]. Por tanto, la caldera seleccionada para este trabajo es de tipo supercrítica.

Tabla 3–3 Clasificación de las calderas en relación al ciclo agua-vapor [Cortés-Galeano 2013]

| Parámetros | Tipo de Calderas | | | |
|-------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| | Subcrítica (SubC) | Supercríticas (SC) | Ultrasupercrítica (USC) | Ultrasupercrítica Avanzada (A_USC) |
| P (Kg/cm ²) | 170 | 240-250 | 290 | 300-350 |
| T (°C) | 540-570 | 590 | 620 | 700-760 |
| η (%PCI) | 38 | 43 | 45 | >50 |
| Carbón (g/kWh) | ≥380 | 340-380 | 320-340 | 290-320 |
| CO ₂ (g/kWh) | 900 | 800 | 700 | 650 |

En resumen, los continuos avances en la tecnología, la versatilidad en lo relativo a los combustibles, los buenos resultados de emisiones y los aspectos económicos [Utt *et al.* 2012], hacen que la caldera de lecho fluido circulante supercrítica sea la ideal candidata para futuras centrales térmicas. Por tanto, es la caldera seleccionada para el Caso Base, así como para los casos estudiados

en este trabajo de investigación, capaz de proporcionar una potencia bruta de 863 MW_{b,e} con un rendimiento del 38,4 % (valores dentro de los datos referenciados). Como se observa en la Figura 3-6, su diseño se ha realizado de modo que el balance de los distintos flujos de vapor generado en la caldera (y sus propiedades) coincidan exactamente con el balance de las alimentaciones de vapor a turbinas, y sus correspondientes extracciones de vapor [Cai *et al.* 2016; Balicki *et al.* 2014; Kotowicz *et al.* 2014; Dong *et al.* 2010; Martin 2011].

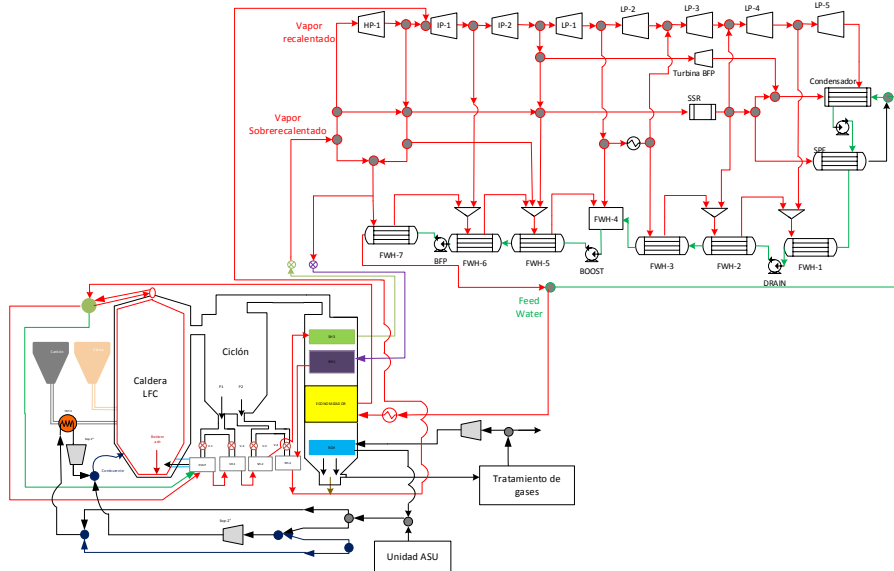


Figura 3-6 Esquema de caldera de lecho fluido circulante más ciclo agua-vapor impuestos para este trabajo [Adaptado de Cai *et al.* 2016; Balicki *et al.* 2014; Kotowicz *et al.* 2014; Dong *et al.* 2010; Martin 2011]

Sistema de generación de comburente vía ASU

Todo proceso de oxidación requiere de un sistema de generación de oxígeno de elevada pureza. Dentro de las posibles alternativas, la destilación criogénica (ASU) es considerada como una tecnología madura para la producción de oxígeno comercial [Hashim *et al.* 2011; Häring 2008; Smith *et al.* 2001], por tanto, se ha decidido fijar esta tecnología como sistema de

generación de comburente para el Caso Base.

En la Figura 3-7 se muestra el esquema simplificado de la unidad de destilación criogénica. Para casos de procesos de oxidación, la ASU se caracteriza por su gran capacidad (del orden de 8.000 t O₂/día), por operar con intervalo de presiones de entre 1,3 y 1,7 bares absolutos y por alcanzar una pureza de oxígeno del 85-98% sin coproducción de N₂ [Tranier et al. 2011].

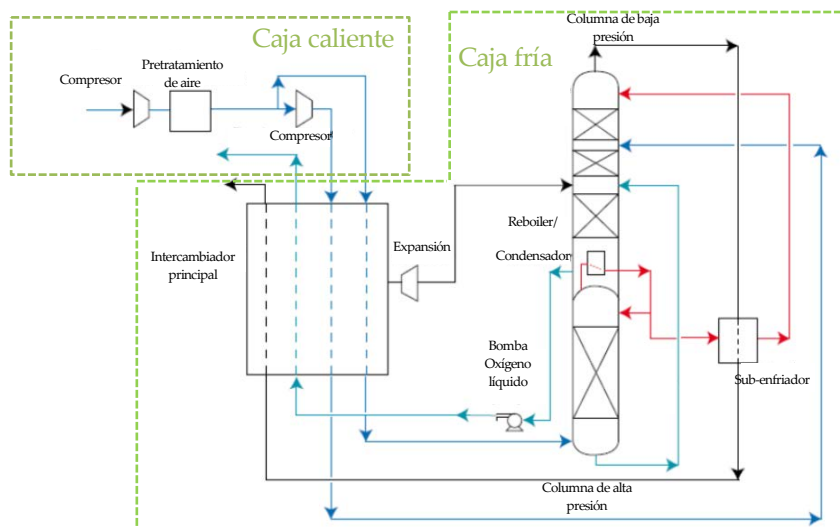


Figura 3-7 Esquema simplificado de la unidad ASU de caldera de lecho fluido circulante más ciclo agua-vapor impuestos para este trabajo [Haslbeck 2008]

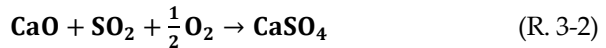
Sistema de abatimiento de contaminantes

Según el Real Decreto 430/2004, con última modificación en octubre de 2013, las grandes instalaciones de combustión requieren de un sistema de control de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes (SO₂, NO_x y partículas) [Ley et al. 2013]. En consecuencia, la unidad de abatimiento de gases de combustión seleccionada para el caso Base contempla los siguientes sistemas de control de emisiones:

a) Control de emisiones de SO_x

En cuanto a la eliminación de SO_x generado en calderas convencionales, existen diferentes alternativas. En el ámbito industrial, el proceso más extendido es el lavado húmedo con caliza (FGD), constituyendo actualmente la Mejor Técnica Disponible [IPPC 2006]. Sin embargo, dado que la caldera seleccionada para este trabajo es de tipo LFC y, en base a la bibliografía consultada más reciente [Arias 2016; Arjunwadkar et al. 2016; Singh et al. 2016; Alonso 2015; Z. Fan et al. 2006; Kotowicz et al. 2014], es posible realizar una desulfuración durante la combustión mediante la inyección de caliza en la propia caldera, sin necesidad de un tratamiento posterior.

Este sistema de control de emisiones de SO₂ se conoce como “desulfuración in-situ” capaz de alcanzar eficiencias de desulfuración del 90-95 % [Alonso 2015]. Para ello, debe tener lugar las reacciones R. 3-1 (calcínación de la caliza) y R. 3-2 (sulfatación de la cal) para que los compuestos SO_x (en su mayoría SO₂) se combinen con un sorbente (generalmente caliza) en la propia caldera, retirándose del sistema con las cenizas.



Los principales factores responsables de la capacidad de retención y, por tanto, tenidos en cuenta son:

- Relación molar Ca/S: Cuanto mayor sea, mayor es la retención del azufre. Generalmente el ratio estequiométrico en este tipo de calderas es igual a 2.
- Temperatura del lecho: En este sentido, la temperatura óptima es alrededor de los 850 °C.
- Tipo y tamaño de la caliza: La eficacia de retención será mayor cuanto mayor sea la superficie, porosidad y la reactividad del sorbente.
- Tiempo de residencia: cuanto mayor es el efecto del tiempo de residencia de los gases y partículas sólidas, mayor probabilidad de que tenga lugar las reacciones de desulfuración.

b) Control de emisiones de NO_x

Para centrales de combustión de carbón de más de 300 MW_e, la tecnología óptima de reducción de NO_x se compone de un conjunto de medidas primarias en combinación con técnicas de reducción catalítica selectiva (SCR) [BREF, 2006]. Las medidas primarias consisten en:

- Estratificación del comburente, mediante el uso de aire terciario u OFAs (Over-Fired Air).
- Empleo de combustibles con menor composición en nitrógeno.
- Quemadores de bajo NO_x (Low NO_x burners, LNBs).

La estratificación del comburente y el empleo de quemadores de bajo NO_x permiten reducir los niveles de emisión de NO_x en un 25 -35% [IPPC 2006], siendo necesario implantar medidas secundarias como la SCR para el cumplimiento de la legislación vigente (Real Decreto 430/2004, con última modificación en octubre de 2013). Este proceso que, generalmente se implanta a la salida de la caldera a una temperatura próxima a los 400 °C, se basa en la utilización de amoníaco, como agente químico, y un catalizador construido de óxidos metálicos como V₂O₅ o WO₃ sobre TiO₂.

c) Control de emisiones de partículas

Durante el proceso de combustión existe una liberación de cenizas donde: parte de ellas (partículas mayores a 105 micras) queda en el lecho fluidificado, retirándose posteriormente por el sistema de eliminación de material del lecho o por un sistema de purga. El resto de la ceniza, junto con los gases de combustión, sale de la caldera en forma de partículas sólidas en suspensión con un tamaño inferior a 44 micras. En este caso, su separación y posterior recuperación, exige de separadores de alta eficiencia como los contemplados en las Tablas 2-16 y 2-17 (precipitadores electrostáticos (ESP), filtros mangas (FM) y la filtración en caliente (HF)).

Entre las tecnologías del control de partículas, el precipitador

electrostático constituye la Mejor Técnica Disponible para una central convencional [IPPC 2006] y suelen instalarse tras los sistemas de control de emisiones de NO_x y SO_x. En el caso de las calderas de lecho fluidizado, suelen utilizar FM porque son menos sensibles a las propiedades de las cenizas (tamaño, concentración, resistividad, etc) frente a los depuradores electrostáticos convencionales. Concretamente, este sistema se compone de múltiples compartimentos, cada uno de los cuales, tiene varios miles de bolsas de tela (mangas) de pequeño diámetro, apoyadas verticalmente. Los humos pasan a través de las bolsas de material poroso y retienen el 99,9 % de las partículas de los gases de combustión [Fernández 2010]. Así mismo, cuando las partículas quedan retenidas forman una torta de polvo, cuya alcalinidad, consigue retener componentes ácidos de los humos como el SO₂.

En el caso de la tecnología HF, los gases calientes y cargados de partículas fluyen a través de una serie de filtros, depositando las cenizas sobre su superficie exterior. Aunque su diseño guarda ciertas similitudes con los filtros de mangas, este sistema de filtración presenta diferencias en cuanto a: material utilizado en los filtros (candelas de carburo de silicio o material cerámico autoportantes rígidos); condiciones de operación (900 °C y 8MPa) y localización (salida del sistema ciclónico de la caldera). Todo ello conlleva una mejora en la eficiencia termodinámica en el ciclo, al prescindir del enfriamiento de la corriente gaseosa, como ocurre en las anteriores tecnologías. Así mismo, esta tecnología ofrece otras ventajas como: protección de equipos aguas abajo (unidades de catalizador, intercambiadores de calor, turbinas); reducción de condensaciones indeseadas, desublimación; o síntesis de dioxinas [Heidenreich 2013; Heidenreich et al. 2013]. Actualmente, esta tecnología ha sido probada en varias instalaciones [Heidenreich 2013; Heidenreich et al. 2013] y se encuentra en fase de desarrollo debido a las severas limitaciones que aún no han sido resueltas (durabilidad mecánica y resistencia a la corrosión de sus componentes).

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se ha seleccionado una unidad de FM como sistema de limpieza para reducir la concentración de partículas en el Caso Base.

3.1.2 Comparación de tecnologías

Una vez fijado el caso base, donde se ha fijado un proceso de oxidación en una caldera de lecho fluido circulante con un sistema criogénico para la generación de oxígeno más un sistema de control de abatimiento de contaminantes de final de línea, se procede a describir los casos evaluados en la comparativa tecnológica, especificando las bases de diseño e hipótesis empleadas en el simulador para la realización de los balances de potencia y análisis económicos.

3.1.2.1 Selección y descripción de los casos de estudio comparativos

La comparativa tecnológica fijada en este trabajo comparte todos los elementos del caso base salvo la unidad ASU que es sustituida por la unidad ITM. Para ello, se ha recurrido a la información obtenida en la sección 2.3.2, en la que la mayoría de las investigaciones se decantan por las configuraciones 1, 2, 4 y 5 (sección 2.2.3 para una descripción detallada). En cuanto a su localización e integración al proceso de oxidación, cada configuración requiere unas condiciones de operación concretas en cuanto a presión, temperatura y corriente gaseosa libre de partículas cuando entra en contacto con el material ITM. Así pues, en la configuración 1 donde la unidad ITM se coloca entre en el interior de la caldera de LFC, es necesario implementar un sistema de filtración en caliente (HF) en lugar del sistema de filtración fijado en el caso base.

A continuación, se presentan los esquemas simplificados de cada alternativa seleccionada para la comparativa tecnológica de este trabajo.

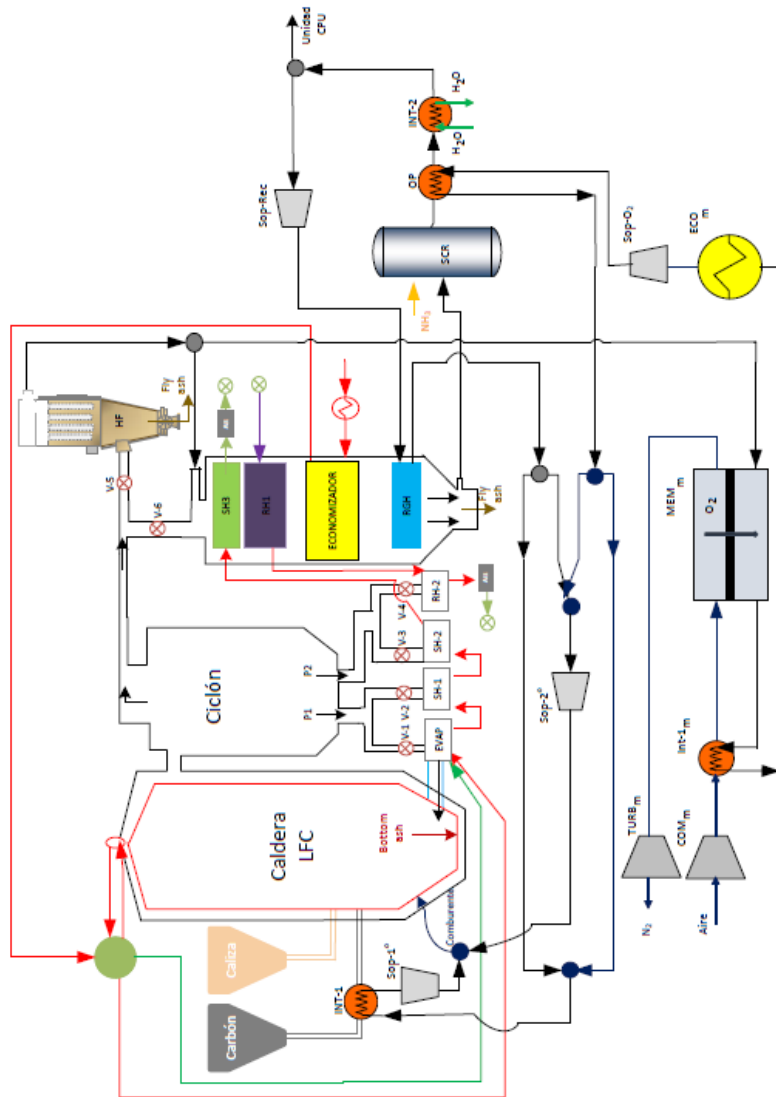


Figura 3-8 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxicomustión dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 1

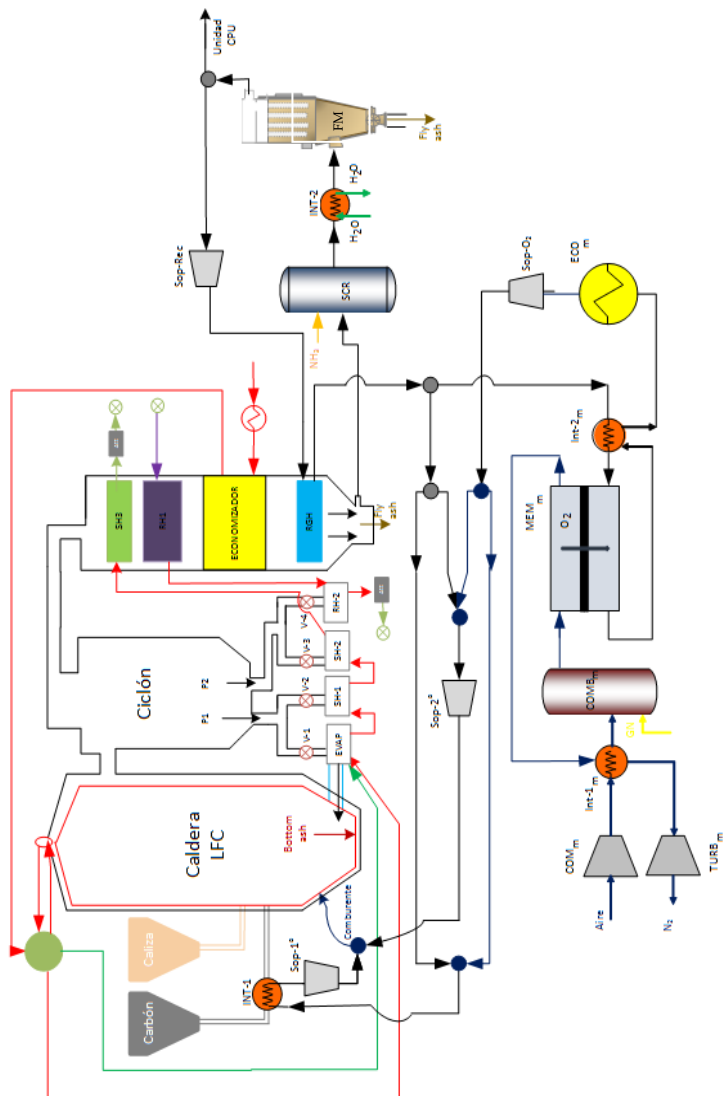


Figura 3–9 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxidación dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 2

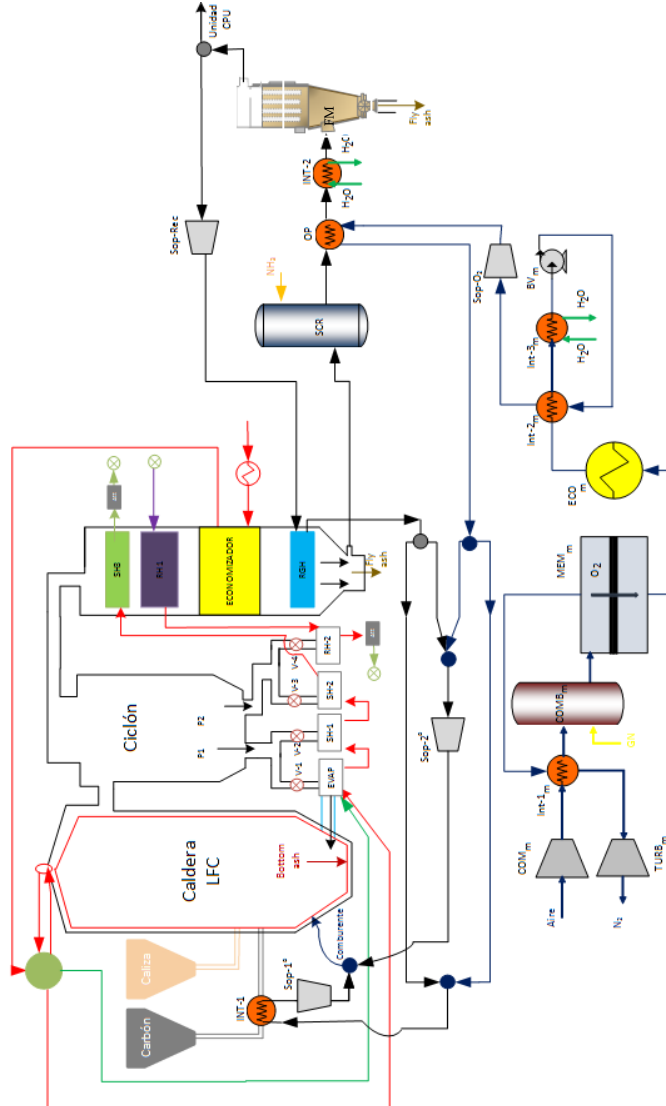


Figura 3–10 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxicomustión dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 4

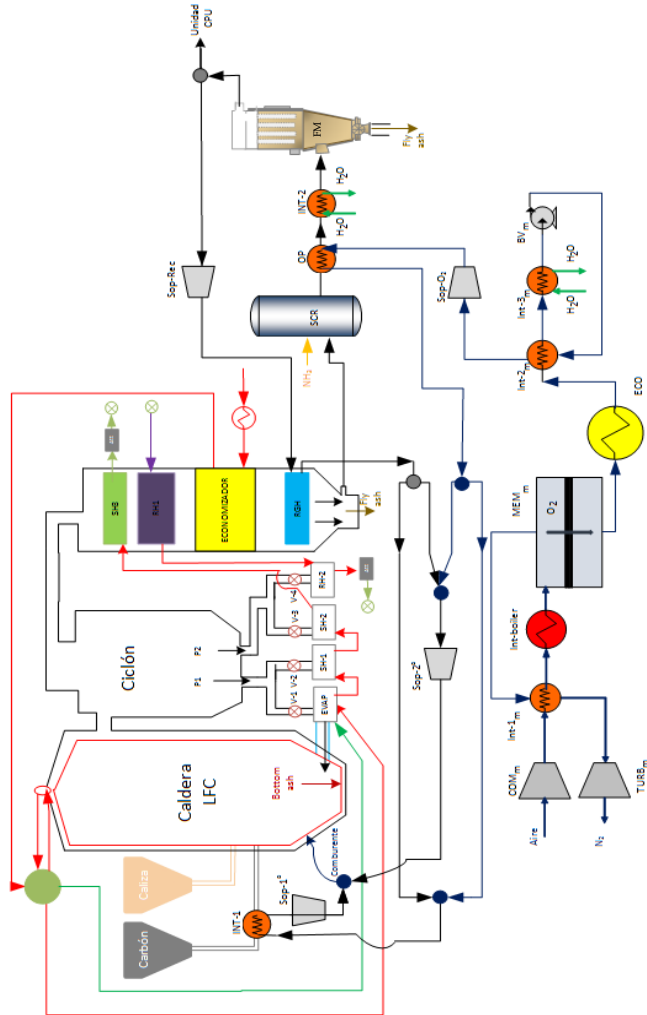


Figura 3–11 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxidación dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 5

3.1.2.2 Matriz de Casos de integración

Teniendo en cuenta lo anterior, la realización del estudio comparativo

de tecnologías, es decir, para el análisis de potencia y económico, contempla un total de 6 Casos, tal como se resume en la Tabla 3-4. Concretamente, proceso de oxidación dotado de una unidad ASU (Caso Base) junto con 4 Casos de oxidación en condiciones supercrítica, en el que se contempla la zona de combustión (caldera más ciclo de potencia), unidad de generación de oxígeno vía ITM y sistema de abatimiento de contaminantes. Finalmente, para la evaluación de costes de captura, ha sido necesario definir un caso de referencia sin captura de CO₂ consistente en una central térmica convencional operando de acuerdo a los límites de emisión de contaminantes, según la legislación actualmente vigente (Real Decreto 430/2004, con última modificación en octubre de 2013). El límite de emisiones tanto de SO₂ como de NO_x es de 200 mg/Nm³ medidos al 6% O₂. En el caso de referencia, al igual que en el Caso Base, sólo se ha considerado desde un punto teórico quedando fuera del alcance de esta Tesis y su modelización.

Tabla 3-4 Resumen de los Casos de estudio

| Caso | Caldera | Configuración ITM | Control NO _x | Control SO _x | Control partículas |
|-----------------|---------|-------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|
| Caso Referencia | LFC | Combustión Conv. | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| Caso Base | LFC | ASU | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| 1 | LFC | 1 | LNB/OFA/SCR | En caldera | HF |
| 2 | LFC | 2 | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| 3 | LFC | 4 | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| 4 | LFC | 5 | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |

Leyenda

| | |
|--|---|
| SCR - Reducción selectiva catalítica | LNB - Caldera de bajo NO _x |
| LFC - Caldera de lecho fluido circulante | C. Conv - Combustión convencional con aire |
| OFA- Estratificación de comburente | ASU - Unidad de separación de aire criogénico |
| HF - Filtración caliente | FM - Filtros mangas |

3.1.3 Descripción del proceso de modelización

3.1.3.1 Consideraciones generales

A la hora de realizar la estimación técnico-económica de un proceso industrial, es necesario disponer de suficiente información de todas las partes que lo conforman. En este sentido, existen simuladores por ordenador que complementan la información disponible en fuentes bibliográficas y en investigaciones realizadas en laboratorios o plantas pilotos. A día de hoy, la mayoría de los simuladores se han convertido en una aplicación indispensable para el diseño, evaluación y mejoras energéticas tanto de equipos como de plantas pilotos y/o industriales. Concretamente, estas aplicaciones son poderosas herramientas que ofrecen versatilidad en cuanto a cálculos de equipos (teóricos o reales) y condiciones de operación, permitiendo la manipulación de las muchas variables involucradas en los procesos.

De entre la gran variedad de simuladores, los programas de mayor aplicación industrial centrados en procesos químicos y producción de energía son HYSYS, Aspen Plus, Chemcad y ProModel. De estas alternativas, se ha optado por la modelización con el software Aspen Plus por su baja frecuencia ante problemas de convergencia. Desde un punto de vista estructural, Aspen Plus se compone de una familia de sub-modelos capaces de abarcar problemas muy diversos dentro del campo de la simulación. Sus principales características son:

- Habilidad para desarrollar modelizaciones de procesos a gran escala.
- Habilidad para realizar análisis de sensibilidad en una única modelización que permite estudiar la influencia de parámetros sobre el proceso.
- Contiene una completa biblioteca de equipos y modelos de funcionamiento de unidades de trabajo y equipos de procesamiento para una amplia gama de sólidos, líquidos, gases.
- Permite realizar estimaciones preliminares de costes de los procesos estudiados a través de Aspen Icarus Process Evaluator.

3.1.3.2 Modelo de simulación

A la hora de desarrollar simulaciones utilizando el programa Aspen Plus, se ha seguido una serie de pasos que facilitan la resolución de cálculos y minimizan errores de convergencia durante las modelizaciones [AspenTech 2013; Albitres 2006; Bernards, Matthew; Overney 2004]. Estos pasos se resumen en los siguientes puntos:

- Creación del entorno de simulación: donde se definen las condiciones necesarias para desarrollar el proceso (Sistema de unidades, diagrama de flujo, propiedades y condiciones generales de la simulación).
- Selección del Modelos termodinámicos: La elección del método de cálculo de propiedades es vital para conseguir un correcto funcionamiento, obteniendo resultados más fiables y próximos a la realidad. El programa Aspen Plus dispone de cuatro grupos fundamentales de métodos termodinámicos (EOS o ecuaciones de estado; LACM o modelos de coeficientes de actividad; EOS-LACM o modelos combinados; correlaciones para sistemas específicos). En el caso de esta tesis doctoral, se ha seleccionado el método SRK2 (Soave-Redlich-Kwong) dentro de los sistemas específicos, ya que es válido para las condiciones de presión y temperatura y las especies químicas presentes en las modelizaciones.
- Introducción de datos: etapa en la que se especifica las distintas especies que participan en todo el proceso. Dado que durante la fase del modelado se pretende estudiar el comportamiento de las distintas integraciones ITM-OXY, los componentes pueden cambiar de un caso de estudio a otro.
- Diseño inicial de el diagrama de flujo (Pre-diseño de equipos): Siguiendo los Esquemas simplificados en las Figuras 3-8, 3-9, 3-10 y 3-11 se irán incluyendo los equipos principales de los que consta cada caso estudiado. Para minimizar los problemas de conversión, esta fase se ha sectorizado en 4 unidades básicas: Zona de oxidación (caldera de lecho fluido circulante), ciclo térmico de turbina de vapor, sistema de tratamiento de gases de final de línea y sistema de generación de comburente (unidades ITM más sus auxiliares).

- Convergencia. Métodos, parámetros iniciales y corrientes de corte: Una vez incluido todos los equipos de cada zona por separado, se especifican los datos de partida, hipótesis y limitaciones (sección 3.3.1). En esta fase de modelización, es necesario desarrollar un lenguaje de programación donde, a través de funciones del programa "*Calculator y Design Specification*", se manipulan las variables de diseño y se controlan los requisitos impuestos por los Casos evaluados.

Otro aspecto a tener en cuenta son los muchos lazos de recirculación presentan en estas modelizaciones. Para una fácil convergencia, es frecuente realizar modelos con lazos abiertos y, una vez verificado que los resultados son aceptables, se procede al diseño final.

- Diseño final y desarrollo de algoritmos: etapa de la modelización donde se cierran los lazos de recirculación siguiendo los diagramas representado en Figura 3-8, Figura 3-9, Figura 3-10 y Figura 3-11. Así mismo, se imponen todas las restricciones, propias de cada Caso de estudio, por medio de algoritmos.
- Una vez realizado los pasos anteriormente descritos se obtiene el modelo de cada Caso de estudio, proporcionando la información necesaria para desarrollar tanto el balance de potencia como el económico. En la Figura 3-12, se muestra el modelo de simulación del Caso 3 "*Proceso de captura en oxidación en lecho fluido circulante dotado de un sistema de generación de oxígeno mediante la configuración 4*". La parte correspondiente al ciclo agua-vapor (Figura 3-13), común para todos los casos, se ha desarrollado en otra simulación para facilitar la convergencia de resultados [Alonso, 2014; White, 2011]. En el Anexo I se adjuntan los modelos de simulación del resto de casos de estudio.

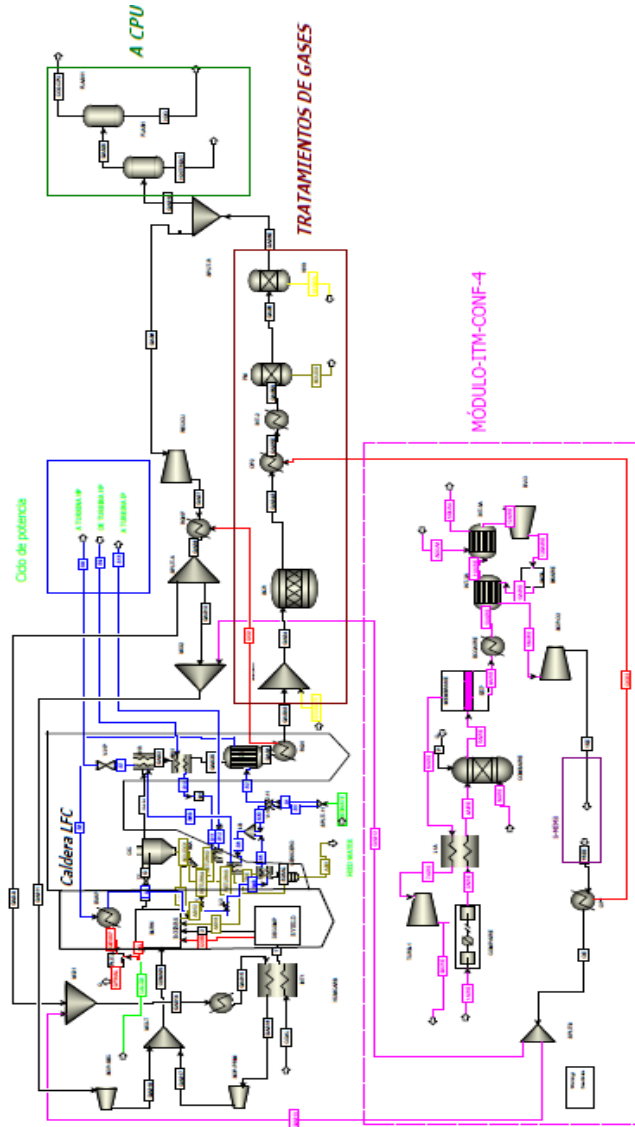


Figura 3–12 Modelo de simulación del **Caso 3 de estudio** “Proceso de generación eléctrica en condiciones de oxcombustión dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 4”

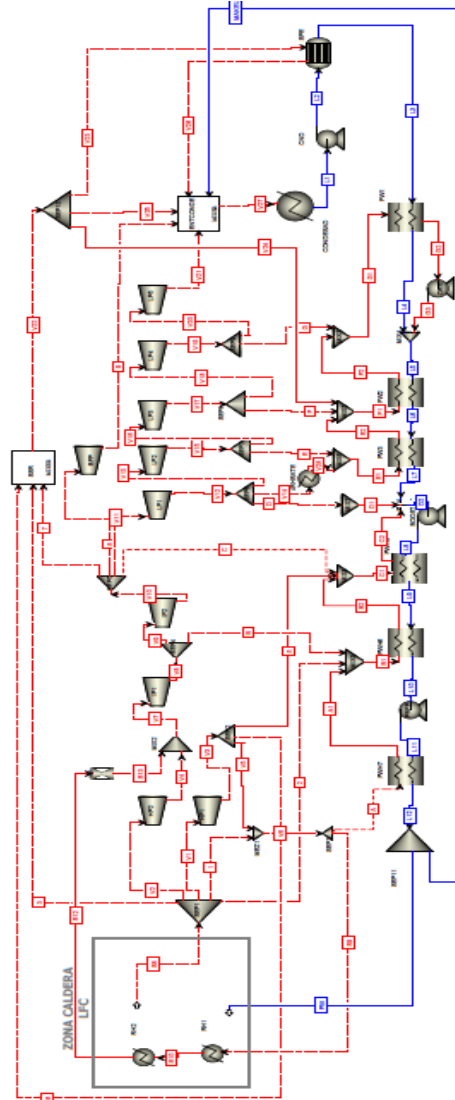


Figura 3-13: Modelo de simulación del ciclo agua-vapor desarrollado para todos los Casos de estudio

3.1.3.3 Bases de diseño e hipótesis de partida para la resolución de las modelizaciones

Bases de diseño generales:

Para llevar a cabo una comparativa tecnológica en la que se cuantifique los parámetros energéticos y económicos más relevantes, así como detecta las principales variables que evidencien las diferencias existentes entre las alternativas estudiadas, se ha tratado de unificar las condiciones operativas y características de los procesos involucrados dentro de los Casos evaluados en este trabajo. Para todo ello, el alcance del presente estudio comparativo comprende una central térmica de lecho fluido circulante con capacidad de 863 MW_{b,e}, valor fijado tras consultar la información obtenida en la sección 2.3.2, y cuyo equipamiento es el siguiente:

- Sistema de preparación de combustible y sorbente.
- Caldera supercrítica.
- Sistemas de depuración de gases de combustión (partículas, NO_x, SO₂).
- Sistemas de aprovechamiento energético (economizador de caldera, pre-heaters, quench).
- Sistemas de impulsión de gases.
- Unidad de separación vía ITM.

En las Tablas 3-4, 3-5 y 3-6 se incluyen las especificaciones de diseño correspondientes a cada una de las unidades integradas en el proceso de oxicombustión:

Tabla 3–5 Especificaciones de diseño de equipos en condiciones de combustión convencional (Caso Referencia) y oxidación (Caso Base y Casos del 1 al 4)

| Equipos | Parámetros | Especificación | | Ref. | |
|---------|---|----------------------------|--------------------|---|--|
| | | Casos 1 al 4/ Caso Base | Caso Referencia | | |
| Ciclo | Eficacia ciclo(%) | 93,4 | | | |
| | T^{a} ambiente ref (°C) | 12,6 | | | |
| | P_{ambiente} (bar) | 1 | | | |
| | Rendimiento electromecánico del tren de potencia (%) | 97 – 97 – 95 | | Cai et al. 2016 | |
| | $T^{\text{a}} / P_{\text{vapor}}$ sobrecalentado vivo (°C/bar) | 558 / 48 | | | |
| | $T^{\text{a}} / P_{\text{vapor}}$ recalentado caliente (°C/bar) | 578 / 306 | | | |
| | $T^{\text{a}} / P_{\text{vapor}}$ Agua entada caldera (°C/bar) | 251 / 318 | | | |
| Caldera | $T^{\text{a}} / P_{\text{salida}}$ evaporador(°C/bar) | 482 / 323 | | | |
| | $\Delta T_{\text{lado frío}}$ Economizador(°C) | 59 | | | |
| | T_{salida} RGH (°C) | 400 | | | |
| | T^{a} salida lado caliente SH ₁ (°C) | 482 | | | |
| | T^{a} salida lado caliente SH ₂ (°C) | 600 | | Cai et al. 2016; Balicki and Bartela 2014 | |
| | T^{a} salida lado caliente SH ₃ (°C) | 780 | | | |
| | T^{a} salida lado caliente RH ₁ (°C) | 639 | | | |
| | T^{a} entrada lado frío RH ₂ (°C) | 558 | | | |
| | Loop-sea | Ash ₁ | 0,01 | | |
| | | Return ₃ | 0,55 | | |

Tabla 3–6 Especificaciones de diseño de equipos en condiciones de combustión convencional (Caso Referencia) y oxicomustión (Caso Base y Casos del 1 al 4) (cont.1)

| Equipos | Parámetros | Especificación | | Ref. |
|--|--|--------------------------------|--------------------|--|
| | | Casos 1 al 4/ Caso Base | Caso Referencia | |
| Caldera | Consumo Carbón (t/h) | 396 | | - |
| | T ¹ Primario/Coal/Entrada Caldera (°C) | 90 | | Maja 2010 |
| | Ratio Primario / Secundario | 20% O ₂ en Primario | | |
| | % O ₂ salida (% molar) | 4 | | Christie et al. 2007; Haslbeck 2008 |
| | Conversión SO ₂ / SO ₃ (%/%) | 95 / 2 | | |
| | Ratio caliza | 2 | | Abad, 2014 |
| | Reducción SO ₂ (%) | 95 | | |
| | Nivel NO _x (ppm) | 366 | 600 | Mussatti et al. 2002; Tranier et al. 2011 |
| | Nivel CO (ppm) | 18 | 23 | Mussatti et al. 2002; Châtel-Pélage et al. 2003 |
| Nivel Inquemados (% sobre total ceniza) | 3 | 5 | Bartonobá, 2012 | |
| Cenicero | Bottom Ash (%ótotal de cenizas retenidas) | 17 | | Haslbeck 2008 |
| Ciclón | Retención partículas >10micras (%) | 100 | | EPA 2002 |
| | Retención partículas <10micras (%) | 10 | | |

Tabla 3-7 Especificaciones de diseño de equipos en condiciones de combustión convencional (Caso Referencia) y oxcombustión (Caso Base y Casos del 1 al 4) (cont. 2)

| Equipos | Parámetros | Especificación | | Ref. |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------|---|
| | | Casos 1 al 4/ Caso Base | Caso Referencia | |
| SCR | T ^o operación(°C) | 400 | | P.Fernández 2010 |
| | NOx salida (ppm) | 100 | 20 | Wall 2009; A. Basiles 2011 |
| | Eficiencia% | 70 | 98 | Christie et al. 2007; Haslbeck 2008 |
| | Exceso inyectado | - | 1,05 | Mussatti et al. 2002 |
| Control de partículas | FM | Rendimiento (%) | 99 | Pfaff et al. 2009; Haslbeck 2008; Engels et al. 2010 |
| | | T ^o operación(°C) | 150 | |
| | HF | Rendimiento (%) | 99 | Morska et al. 2012; Ramasubramanian et al. 2012; Castillo 2011a |
| | | T ^o operación(°C) | 850 | |
| Recirculación húmeda | T ^o operación (°C) | 400 - 140 | | |
| | Corriente | Secundario | - | |
| | Variable regulación | O ₂ entrada caldera | | Maja 2010 |
| Recirculación seca | T ^o operación (°C) | 50 | - | |

Como resultado del sistema de separación de aire, la corriente de oxígeno para el proceso de oxcombustión debe presentar una pureza superior al 95 % [DOE, 2007]. El caudal de oxígeno requerido puede oscilar entre 726 y 627 t/h en base a la configuración ITM seleccionada y a las necesidades de combustión en la caldera. La distribución del comburente debe ser repartida

en varios puntos del sistema de oxidación (recirculación primaria y secundaria) y se realiza teniendo en cuenta las siguientes especificaciones:

- Los gases de combustión a salida de caldera deben contener un 4% de exceso de oxígeno.
- El porcentaje de oxígeno a entrada de caldera debe encontrarse en un rango entre 21-30 % O₂.

Atendiendo a estas restricciones y a las condiciones de operación típicas de las unidades ITM resumidas en las Tabla 2-4 y 2-5, a continuación, se muestran las bases de diseño impuestas para los diferentes Casos estudiados.

Tabla 3-8 Especificaciones de diseño del sistema de generación de oxígeno vía ITM (membrana)

| | | | | |
|---|-------------------|------------------------------------|--|------------------------|
| | $\pi_{Mem}=10,5$ | SR=70 % | m_{feed} (kg/h): m_{FG} (kg/h)-1,3 | |
| Configuración 1 (Conf-1) | Lado alimentación | T_{feed} (°C): T_{FG} (°C)-100 | Lado rechazo | Cond. Isotermas |
| | Entrada | P_{feed} (bar(a)): 15 | Salida | ΔP (bar): 0,23 |
| | Lado arrastre | | T_{FG} (°C)= T_{HF} -25 | |
| | Entrada | | P_{FG} (bar(a))= P_{HF} | |
| | $\pi_{Mem}=10,5$ | SR=70 % | m_{feed} (kg/h): m_{FG} (kg/h)-3,6 | |
| Configuración 2 (Conf-2) | Lado alimentación | T_{feed} (°C): T_{FG} (°C)+200 | Lado rechazo | Cond. Isotermas |
| | Entrada | P_{feed} (bar(a)): 15 | Salida | ΔP (bar): 0,23 |
| Configuración 4 (Conf-4) | | $\pi_{Mem}=3$ | | SR=70 % |
| Configuración 5 (Conf-5) | Lado alimentación | T_{feed} (°C): 850 | Lado rechazo | Cond. Isotermas |
| | Entrada | P_{feed} (bar(a)): 15 | Salida | ΔP (bar): 0,05 |

Tabla 3–9 Especificaciones de diseño del sistema de generación de oxígeno vía ITM (equipos auxiliares)

| Equipos | Parámetros | | | | |
|---|---|---|-------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| Compresor Aire (COM _m) | Psalida(bar(a)): 15+15,5 | n: 2 | ε: 4 | η _{isentrópico} (%): 82 | η _{mecánica} (%): 90 |
| | Refrigeración | Conf- 2,4,5: 40% W compresor | | | |
| | | Conf- 1: 30% W compresor | | | |
| Turbina(TUR _m) | Psalida(bar(a)): 1 | η _{isentrópico} (%): 85 | | η _{mecánica} (%):98 | |
| Soplante (SOP-1 _m) | Psalida(bar(a)): 1,12 | η _{isentrópico} (%): 85 | | η _{mecánica} (%): 90 | |
| Bomba (BV _m) | Conf-4 | $P_{bombavacio} = 23,168 \cdot 10^3 \cdot m_{O_2} \cdot P_{vacio}^{-0,8151}$ P _{bomba vacío} : Potencia consumida por la bomba de vacío [kW] mO ₂ : Caudal de oxígeno permeado [kg/s] P _{vacío} : Presión de vacío creado en el lado permeado [mbar] | | | |
| | Conf-5 | | | | |
| Combustor (Comb _m) | Conf-2 | T _{salida} (°C): 900 | | | |
| | Conf-4 | Pérdidas(kW): 10%·Q _{entrada} | | | |
| Intercambiador (INT-1 _m) | ΔP (bar): 3% P _{entrada} | | | | |
| | T _{salida, lado frío} (°C) | Conf-1: 725 | Conf-2: 600 | Conf-4: 600 | Conf-5: 660 |
| Intercambiador (INT-2 _m) | ΔP (bar): 3% P _{entrada} | | | | |
| | T _{salida, lado frío} (°C) | Conf-1: --- | Conf-2: 575 | Conf-4: 88 | Conf-5: 88 |
| Intercambiador (INT-3 _m) | Conf-4, 5 | ΔP (bar) | | 3% P _{entrada} | |
| | | T _{salida, lado caliente} (°C) | | 20 | |
| Intercambiador (OP _i) | T _{salida, lado frío} (°C) | | 350 | | |
| Economizador (ECO _m) | T _{salida, lado caliente} (°C) | | 320 | | |

Corrientes de proceso:Combustible

Unas de las principales ventajas que presentan una caldera de lecho fluido circulante es su capacidad para quemar una amplia gama de combustibles y su tolerancia a posibles variaciones en la calidad del combustible (Tabla 3–2). En este sentido, la elección del combustible no sería un factor limitante en las especificaciones de este trabajo. No obstante, se ha decidido utilizar carbón antracítico puesto que presenta ventajas frente al resto en cuanto a su alto contenido de carbono, bajo contenido en humedad, bajo contenido de materia volátil y poder calorífico superior [Gómez 2010]. En la siguiente tabla se resumen la composición elemental y potencia térmica (en base seca) del carbón antracita “El Bierzo” seleccionado como combustible.

Tabla 3–10 Composición elemental y potencia térmica antracita empleada

| ANTRACITA (26.000 kJ/kg (ash free)) | | | | | |
|-------------------------------------|------|--------------------|-------|----------|------|
| Análisis Inmediato | (%) | Análisis Elemental | (%) | Azufre | (%) |
| Agua | 8,84 | Ceniza | 35,1 | Pirítico | 0,39 |
| Carbono fijo | 57,8 | Carbono | 57,69 | Sulfato | 0,39 |
| Volátiles | 7,1 | Hidrógeno | 1,84 | Orgánico | 0,39 |
| Ceniza | 35,1 | Nitrógeno | 0,96 | | |
| | | Cloro | 0 | | |
| | | Azufre | 1,17 | | |
| | | Oxígeno | 3,24 | | |

Comburente de entrada al quemador

- La corriente comburente que entra al quemador se compone de la suma de la corriente de gases de combustión recirculados y de la corriente de oxígeno generada por el sistema ITM.
- La composición en oxígeno del comburente a la entrada del quemador no puede exceder del 30% en volumen. Dicha concentración se encuentra en un rango comprendido entre 21-25% [Stadler et al. 2011; Pfaff et al. 2009; Haslbeck 2008]. De esta manera, se evitan temperaturas excesivas en el hogar y requerimientos especiales en cuanto a los materiales de los conductos de entrada al quemador [Stadler et al. 2011; Tan et al. 2008].
- Las condiciones de presión y temperatura del comburente a la entrada al quemador han sido fijadas en 1,2 bar(a) [Haslbeck 2008] y 375°C [Stadler et al. 2011; Castillo 2011a, 2011b; Franz Beggel et al. 2009; Pfaff et al. 2009].

Gas Natural

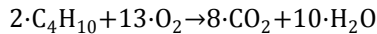
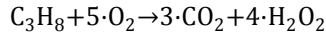
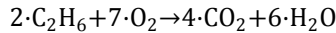
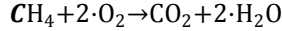
En la Tabla 3–11 se recoge la composición normalizada del gas natural, así como sus condiciones de presión y temperatura de suministro.

Tabla 3–11 Composición normalizada del Gas Natural empleado [Haslbeck 2008]

| Componente | | % v/v |
|--------------------------------|--------------|-----------------------|
| CH ₄ | | 93,9 |
| C ₂ H ₆ | | 3,2 |
| C ₃ H ₈ | | 0,7 |
| C ₄ H ₁₀ | | 0,4 |
| CO ₂ | | 1,0 |
| N ₂ | | 0,8 |
| Presión | bar(a) | 27,63 |
| Temperatura | °C | 35 |
| PCI | 47.805 kJ/kg | 35 kJ/cm ³ |
| PCS | 53.015 kJ/kg | 39 kJ/cm ³ |

El caudal de gas natural necesario para precalentar al aire a la entrada de la unidad ITM, ha sido calculado a partir de los siguientes supuestos:

- Se considera combustión completa del gas natural. Siendo las reacciones tenidas en cuenta durante la combustión del gas natural las siguientes:



- Se ha supuesto una pérdida de calor a través de las paredes del combustor igual a un 10% de la energía entrante al mismo [Haslbeck 2008].

Aire de alimentación

En la Tabla 3–12 se muestra la composición y condiciones de presión y temperatura del aire de alimentación [Castillo 2011b; Foy 2007; Haslbeck 2008].

Tabla 3–12 Características del aire de alimentación

| Composición Aire | | Temperatura (°C) | Presión (bar (a)) |
|---------------------------|---------------------------|------------------|-------------------|
| O ₂ (%): 21,00 | N ₂ (%): 79,00 | 15 | 1 |

Amoniaco y catalizador

La Tabla 3–13 recoge las características básicas de los reactivos empleados durante la unidad SCR:

Tabla 3–13 Características básicas principales consumibles para el Caso base y Casos comparativos

| Unidad | Reactivo | Composición básica | Referencia |
|--------|-------------|--------------------------|----------------------|
| SCR | Amoniaco | Solución acuosa 28%(w/w) | DOE, 2010; EPA, 2010 |
| | Catalizador | High-Dust | |

3.1.4 Balance y análisis energético

Una vez desarrollada las distintas modelizaciones, el siguiente paso es realizar el balance y análisis energético, cuya metodología queda expuesta en los siguientes apartados.

3.1.4.1 Metodología en la evaluación energética

La evaluación energética realizada en este trabajo se ha basado en la determinación del rendimiento y potencia neta suministrada a la red de cada una de las opciones consideradas. Para ello se ha utilizado la ecuación Ec 3-1:

$$P_{\text{net},\text{casoN}}[\text{kWe}] = P_{\text{bruta}}[\text{kWe}] - \text{Consumos}_{\text{casoN}}[\text{kWe}] \quad \text{Ec 3-1}$$

Donde:

- $P_{\text{net},\text{Caso N}}$: Potencia neta correspondiente al caso número N contemplado en Tabla 3-3.
- P_{bruta} : Potencia bruta en el ciclo de vapor supercrítico igual a 863.000 kWe y fijada como dato de partida para todos los casos estudiados.
- $\text{Consumo}_{\text{Caso N}}$: Consumo de todos los auxiliares necesarios para un correcto funcionamiento en el Caso número N contemplado en Tabla 3-4. Este valor es resultado de aplicar el método de cálculo descrito en el **Paso 2** de este mismo apartado.

Como se ha indicado previamente, la potencia bruta generada es igual a 863 MWe en una caldera de lecho fluido circulante supercrítica, utilizando carbón antracita 'El Bierzo' como combustible. Según bibliografía, los valores de rendimiento se encuentran comprendidos entre 41 - 49% [Cai et al. 2016; Wall et al. 2011; Kotowicz et al. 2014; Koornneef et al. 2007; Z. Fan et 2006] correspondientes a calderas LFC con potencias brutas en ciclo superiores a 350 MWe y empleando carbón sub-bituminoso o lignito. Para la realización de este trabajo, el rendimiento estimado para el ciclo de vapor es de 38,4% (cociente entre la potencia térmica introducida con el combustible y la potencia bruta

producida en el ciclo), como resultado de aplicar un factor seguridad del 0,85 al rendimiento promedio. De esta forma, hay un margen de seguridad respecto a las diferencias sustanciales referentes al combustible de base y a la potencia bruta seleccionados como base de cálculo. Finalmente, y con objeto de un completo balance de potencia es necesario calcular el rendimiento real de cada uno de los casos, que se hará mediante la Ecuación Ec 3-2:

$$\eta_{\text{real, CasoN}}(\%) = \eta_{\text{fijado}}(\%) \cdot \frac{P_{\text{neto, Caso N}}(\text{kWe})}{P_{\text{bruta}}(\text{kWe})} \quad \text{Ec 3-2}$$

Donde:

- $\eta_{\text{real, CasoN}}(\%)$: Rendimiento real para el Caso estudiado N contemplados en Tabla 3-3.
- $\eta_{\text{fijado}}(\%)$: Rendimiento estimado para el ciclo de vapor igual a 38,4 % y común para todos los Casos estudiados en este trabajo.

Con vista a calcular los indicadores energéticos anteriormente descritos, a continuación, se detalla la metodología asumida durante el desarrollo de cálculo:

Paso 1: Identificación de los equipos consumidores de potencia en cada alternativa

En base a la configuración ITM seleccionada y a su integración al proceso de oxicomustión, en las Tabla 3-13 y 3-14 se recogen los equipos tenidos en consideración en el balance de potencia, así como el parámetro de diseño utilizado durante el cálculo de potencia de cada área o sección del sistema:

Tabla 3-14 Resumen de equipos y parámetro de cálculo contemplados en Zona de generación eléctrica más sistema de abatimiento de contaminantes durante el balance de potencia

| Área | Equipos | Parámetro | Referencia |
|---------------------------------------|---|---|--|
| Caldera LFC + Ciclo agua- vapor | Ventilador fluidificación | Potencia (kW _e) | Liljedahl et al. 2004; Fan et al. 2006; Haslbeck 2008(Dong et al. 2010) |
| | Manipulación, preparación y alimentación del fuel | | |
| | Manipulación de cenizas | | |
| | Bombeo de alimentación a caldera | | |
| | Bombeo de condensado | | |
| | Bombeo de recirculación de agua | | |
| | Ventiladores de Torres de refrigeración | | |
| | Auxiliares de turbinas de vapor | | |
| | Auxiliares de instrumentación | | |
| | Pérdida de transformador | | |
| Oxidación (Soplantes) | Primario (SOP-1) | Caudal (m ³ /h) | (EPA 2002; Haslbeck 2008) |
| | Secundario (SOP-2) | | |
| | Recirculación (SOP-rec) | | |
| Control de partículas | FM/HF | Potencia (kW _e) | |
| Control de NO _x | SCR | Caudal NO _x <small>entrada</small> (ppm) | |
| | Proceso de Oxidación con Unidad ASU | Potencia (kW _e) | (Chiesa et al. 2013) |
| | Proceso de combustión sin captura | | |

Tabla 3–15 Resumen de equipos y parámetro de cálculo contemplados en la unidad ITM durante el balance de potencia

| Configuración | Equipos | Parámetro | Referencia |
|---------------|---|--|-------------------|
| Todas | Compresor Aire (COM _m) | Caudal másico (kmol/s) | Viguri 2006 |
| Todas | Soplante (SOP-1 _m) | Caudal molar (kmol/s) | |
| Todas | Intercambiador (INT-1 _m) | Caudal volumétrico (gpm) | Rubin et al. 2007 |
| Todas | Intercambiador (INT-3 _m) | Caudal volumétrico (gpm) | |
| 4,5 | Bomba (BV _m) | Caudal molar (kmol/s) y presión de vacío (mbar) | Castillo 2011b |
| Todas | Turbina (TUR _m) Economizador (ECO _m) Penalización | Potencia (kW _e) | Este trabajo |

Paso 2: Método de cálculo

A continuación, se describe el método de cálculo utilizado de los equipos recogidos en las Tablas 3–13 y 3–14, indicando los parámetros de diseño y la fuente de obtención de información:

Caldera Lecho fluido circulante (LFC) + Ciclo agua-vapor

Para la estimación del consumo de potencia en la sección “Caldera LFC+ Ciclo agua-vapor”, se ha escalado el consumo de cada auxiliar mediante la ecuación Ec 3-3 [Z. Fan et al. 2006; Haslbeck 2008; Liljedahl et al. 2004]. En este caso, la potencia bruta fijada en este trabajo se encuentra comprendida entre los valores referenciados, por lo que ha sido posible la linealización del consumo en función de este parámetro, aplicando un factor de escala de 0,6 [Koornneef et al. 2007].

$$P_{\text{auxiliar } i} (\text{kW}) = P_{\text{auxiliar } i, \text{ref}} (\text{kW}) \cdot \left(\frac{P_{\text{bruta,ref}} (\text{kWe})}{P_{\text{bruta}} (\text{kWe})} \right)^{0,6} \quad \text{Ec 3-3}$$

Donde:

- $P_{\text{auxiliar } i}$ es la potencia del equipo o auxiliar i de la sección “Ciclo + Caldera” contemplado en Tabla 3-14.
- $P_{\text{auxiliar } i, \text{ref}}$ es la potencia del equipo referencia, cuyo valor procede de información bibliográfica.
- P_{bruta} : Potencia bruta en el ciclo de vapor supercrítico igual a 863.000 kWe y fijada como dato de partida para todos los casos estudiados.
- $P_{\text{bruta,ref}}$: Potencia bruta en el ciclo de vapor supercrítico referencia procedente de la bibliografía.

Soplantes Primario, secundario y recirculación (SOP-1, SOP-2 y SOP-rec)

Para el cálculo de la potencia de las soplantes utilizadas en el proceso de oxidación se ha utilizado la ecuación Ec 3-4 [Agency 2002]:

$$P_{\text{soplantes}} (\text{hP}) = \frac{Q \cdot \Delta P}{6.356 \cdot \zeta} \quad \text{Ec 3-4}$$

Donde en la Tabla 3-16 se definen todas las variables de cálculo.

Tabla 3-16 Parámetros utilizados en balance de potencia de las soplantes

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación |
|-----------|-----------------------|----------------------|---------------|
| Q | Caudal de gases | ft ³ /min | Modelización |
| ΔP | Incremento de presión | Inch wáter | 0,5 |
| ζ | Rendimiento | % | 85 |

Control de partículas (FM o HF)

Para calcular el consumo energético del sistema de control de partículas se ha utilizado la ecuación Ec 3-5, cuyas variables de cálculo se resumen en la Tabla 3-18. Para los Casos 2, 3 y 4, se ha seguido el método de cálculo detallado en la referencia *EPA 452B-02-002_Sección 4*. En el caso de la filtración en caliente (Caso 1), aunque el procedimiento de cálculo es el mismo, los

valores asignados en la ecuación difieren del resto de Casos, ya que el comportamiento de las partículas y, por tanto, el proceso de filtración se ven condicionados a la temperatura de operación. En este sentido, se ha realizado un estudio bibliográfico [Lee et al. 20015; Heidenreich et al. 2013; Heidenreich 2013; Lupion et al. 2013; Risnes 2002; Heidenreich et al. 2002; Ito et al.1997], en el que analizando las condiciones de operación y aspectos geométricos de los últimos avances referentes a esta tecnología, se han sacado valores promedios de las variables que, no sólo afectan al cálculo de potencia de esta unidad, sino que han sido necesarios para el balance económico (Tabla 3–17).

Tabla 3–17 Resumen de parámetros geométricos y operativos sobre estudios referente a la filtración en caliente

| Relación Gas/tela (ft/min) | Condición de operación | | | Carga Partículas | Geometría | | | Referencia |
|-------------------------------|------------------------|-----------|------------|----------------------------|--------------------|-------------------------|--|------------------------------------|
| | T | P | ΔP | | Material | Nº Candelas | $L \times d_{ext} \times d_{in}$ mmxmmxmm | |
| | (°C) | (bar) | (Pa) | | | | | |
| 17,12 | 800 | 3 | 1.960 | - | Carburo de silicio | - | - | Lee, 2015 |
| 49,25-82,15 | 900-600 | 80 | - | 1 mg/Nm ³ | Cerámico | 48 | 1-3x60-150x140 | Heidenreich, 2013 |
| 1,6-3,3 | 550 | 7,5 | 2.940 | 0,21-2,6 g/m ³ | Carburo de silicio | 3,5x0,45 m ² | 1,8x125x95 | Lupión, 2013; Alonso-Fariñas, 2013 |
| 4,9-5,7 | 200-800 | - | 900-2.200 | 1,7 mg/Nm ³ | - | - | - | Havar, 2002 |
| - | 750-950 | 1-11 | - | 500-3.000 ppmv | Cerámico | - | - | Al-Otoom, 2003 |
| - | 500 | - | 2.170 | - | - | 18 | - | Heidenreich, 2001 |
| 7,87 | 600 | 10-1 | - | - | - | 6-1 | 1x0,5x- | Karlsruhe, 1999 |
| 7,48-13,09 | 818-860 | 10,6-11,3 | - | 11-15x10 ³ ppmv | - | 112 | - | Anne, 1996 |
| 9,45-13,97 | 820-920 | - | - | - | Carburo de silicio | - | 1-2,5x60-170x30-140 | Erickson, 1993 |
| 6,91 | 450-900 | 10,6-18,7 | 1.350 | 20 g/m ³ | Carburo de silicio | 112-118 | 1-3x60-170x30-140 | Rango de valores |

$$P_{\text{ventilador}}(\text{kW})=0,000181 \cdot Q \cdot \Delta P \cdot \theta \quad \text{Ec 3-5}$$

Tabla 3–18 Parámetros utilizados en balance de potencia de las unidades de control de partículas

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación | | Referencia |
|-----------|-----------------------|----------------------|---------------|------|--|
| Q | Caudal de gases | ft ³ /min | Modelización | | |
| θ | Tiempo de operación | h/año | 8640 | | Mussatti et al 2002 |
| ΔP | Incremento de presión | Inch wáter | FM | 3,62 | <i>Lee et al. 2015; Lupion et al. 2013; Risnes 2002; Abbott 1979</i> |
| | | | HF | 5,43 | |

Control de NO_x(Unidad SCR)

Para el caso de la unidad de eliminación de NO_x, se ha calculado su consumo de potencia a través de la ecuación Ec 3-6 [*Mussatti et al 2002*].

$$P_{\text{SCR}}(\text{kW}) = 0.105 * Q[\text{NO}_{x\text{in}} * \zeta + 0,5 * (\Delta P_{\text{conducto}} + n * \Delta P_{\text{catalizador}})] \text{Ec 3-6}$$

Donde todas las variables quedan definidas en la Tabla 3–19.

Tabla 3–19 Parámetros utilizados en balance de potencia de la unidad SCR

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación |
|--------------------|---------------------------------------|------------|-----------------|
| Q | Potencia térmica | MMBTU/h | |
| NO _x in | Concentración NO _x entrada | lb/MMBTU | Modelización |
| ζ | Rendimiento | - | |
| ΔP _{duct} | Pérdida de carga extra en el conducto | inch water | 2 inch water |
| ΔP _{cat} | pérdida de carga en el catalizador | inch water | 0.75 inch water |
| n | número de lechos | - | diseño |

Los valores de dichos parámetros han sido obtenidos siguiendo la

metodología descrita en *Mussatti et al 2002* para el diseño de este tipo de unidades en centrales térmicas, a partir de los balances de materia y energía de cada alternativa.

Caso Base (Proceso de Oxidación con Unidad ASU) y Caso de referencia (Proceso de combustión sin captura)

La determinación de potencia consumida para el Caso Base y el Caso de referencia mediante un escalado a partir de valores bibliográficos disponibles, realizando una linealización en función de la potencia bruta eléctrica de la instalación teniendo en cuenta si el proceso es una combustión convencional u oxidación [*Chiesa et al. 2013; Huang et al. 2012; Xiong et al. 2012 a; Xiong et al. 2012; Rubin et al. 2007*]. La ecuación y el factor de escalado coinciden con el procedimiento de cálculo utilizado en el área “Ciclo más Caldera LFC”.

Compresor multietapas y soplante de aire (COM_m y SOP-1_m)

En el caso de estos equipos de impulsión, el consumo energético se calculado a través de la Ecuación Ec 3-7 [*Viguri 2010*]:

$$P_{multietapasoplante}(kW) = \frac{m_{aire} \cdot N \cdot R \cdot T_i}{a \cdot \eta_{isentrópico}} \cdot \left[\frac{P_f}{P_i}^{\frac{a}{N}} - 1 \right] \quad \text{Ec 3-7}$$

Donde todas las variables quedan definidas en la Tabla 3–20.

Tabla 3–20 Parámetros utilizados en balance de potencia para los equipos de impulsión del aire

| Parámetro | Definición | Determinación |
|----------------------|--|--|
| m_{aire} | Caudal de entrada al equipo (Kmol/s) | Modelización |
| N | Número de etapas | 2 (C. multietapas) 1 (Soplante) |
| R | Constante de gases ideales (kJ/kmol·K) | 8,314 |
| T_i | Temperatura de entrada (K) | Modelización |
| a | Contante | 0,29 |
| P_f, P_i | Presión a la salida y entrada, respectivamente (bar) | Modelización |
| $\eta_{isentrópico}$ | Rendimiento isentrópico (%) | 82 |

Intercambiadores (INT-1_m y INT-3_m)

Todo enfriamiento implica un consumo energético relacionado al caudal de agua utilizado en el enfriamiento. Para su cálculo se ha utilizado la siguiente ecuación [Rubin *et al.* 2007]:

$$W_{intercambiadores} = 0,047 \cdot M_{cooling} \quad \text{Ec 3-8}$$

Donde:

- $W_{intercambiadores}$: Consumo eléctrico relacionado a la impulsión del agua de refrigeración.

- $M_{cooling}$: Caudal de agua de refrigeración utilizado en la refrigeración [gpm].

Turbina y Economizador: (TUR_m y ECO_{c,a})

La potencia recuperada a través de la turbina y el economizador que van instalados en todas las configuraciones del sistema ITM, se ha obtenido a través de los resultados proporcionados por las modelizaciones de este trabajo.

Bomba de vacío: (BV_m)

En el caso de la bomba de vacío, utilizada en la configuración 4 y 5, se ha calculado la potencia energética a través de la siguiente ecuación:

$$P_{bombavacío} = 23,168 \cdot 10^3 \cdot m_{O_2} \cdot P_{vacío}^{-,08151} \quad \text{Ec 3-9}$$

Donde todas las variables quedan definidas en la Tabla 3–20.

Tabla 3–21 Parámetros utilizados en balance de potencia de BV_m

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación |
|--------------------|---|--------|---------------|
| $P_{bomba\ vacío}$ | Potencia consumida por la bomba de vacío | kW | Ec 3-8 |
| m_{O_2} | Caudal de oxígeno permeado | kg/s | Modelización |
| $P_{vacío}$ | Presión de vacío creado en el lado permeado | mbar | Modelización |

Penalización de los sistemas ITM

La integración de cada una de las configuraciones ITM en el proceso de oxidación requieren un acondicionamiento de presión y temperatura que implica una penalización energética, lo cual es importante contabilizarlo en el balance de potencia para la estimación técnico-económica. Dichas penalizaciones energéticas se obtienen tras la realización de las modelizaciones y se presentarán en el capítulo de resultados.

Paso 3: Evaluación de la potencia neta y del rendimiento global de la instalación

Realizando los Pasos 1 y 2 para cada alternativa estudiada en este trabajo, el siguiente paso es la calcular la potencia neta y el rendimiento global de la instalación. Todo ello queda reflejado en el Capítulo 4.

3.1.5 Balance y análisis económico

Una correcta estimación económica precisa de información sobre los gastos asociados al coste total de inversión (CTI) y al coste total de producción (CTP). Concretamente, el concepto CTI es el capital necesario para el diseño, construcción, arranque y operación inicial de una planta nueva. Para calcularlo se determina el capital fijo (CF), los costes de arranque (CA) y el capital circulante (CC). En el caso de los costes CTP es necesario calcular los gastos relacionados a las materias primas, servicios, consumibles, mantenimiento, salarios, etc.

Para llevar a cabo este procedimiento de cálculo, se ha recurrido a informes técnicos emitidos por el Departamento de Energía de los Estados Unidos [Christie et al. 2007; Matuszewski 2010], descripción de metodología seguida por este organismo [Veatch 2004], a diversos análisis sobre tecnologías de captura de CO₂ realizados por autores especializados [Guo et al. 2014; Linnestad 2013; Huang et al. 2012; Xiong et al. 2012; Xiong et al. 2012 b; Koornneef et al. 2007; Vente van et al. 2006; Liljedahl et al. 2004] y análisis específicos sobre tecnologías de producción de O₂ [Spallina et al. 2016; Chiesa et al. 2013; P. A. Armstrong et al. 2005; Christie et al. 2007; Matuszewski 2010; Rubin et al. 2007; Herzog 2016; Bhide et al. 1991;

Alonso 2015; Fischer et al. 2016].

En base a toda esta información, se han elaborado distintas hojas de cálculos para las unidades principales del proceso, siguiendo la secuencia cronológica desarrollada en la sección 3.1.5.1.

3.1.5.1 Metodología empleada en el Análisis Económico

Como se ha mencionado anteriormente, la metodología desarrollada se basa en el cálculo secuencial de una serie de parámetros económicos que, a continuación, se procede a describir:

Paso 1: Determinación de capital fijo (CF)

El capital fijo es toda inversión relacionada con el diseño y construcción de las instalaciones de la planta. Dado que el CF es el principal componente del coste total de inversión (más de 90%-CTI), no se tendrán en cuenta el resto de conceptos económicos (CA y CC) durante el desarrollo de cálculo de este trabajo [*Villanueva 2015; Costes, n.d.*].

El capital fijo de cada instalación es la suma de los costes de cada equipo (Bare erected Cost o BEC), teniendo en cuenta:

- Costes directos, asociados al montaje eléctrico y mecánico, obra civil, tuberías y cimentación.
- Costes indirectos, asociados a las contingencias del proceso, del proyecto y a los honorarios de ingeniería y oficina técnica.

En el cálculo de CF, se han tomado como datos de partida los balances de materia y energía obtenidos a partir de las simulaciones y los requerimientos específicos necesarios para cada tecnología. Así mismo, para cada equipo se ha seleccionado aquel modelo que mejor se ajuste a las principales variaciones asociadas a cada tecnología. Los resultados obtenidos han sido contrastados con la bibliografía consultada, presentado un alto grado de coincidencia con los resultados comparables de otros estudios. En la Tabla 3-22 se recoge el parámetro de cálculo seleccionado para cada equipo o unidad, así como las fuentes consultadas para el análisis.

Tabla 3–22 Resumen de equipos y parámetro de cálculo para la estimación de CTI

| Equipo/Unidad | Parámetro | Referencia |
|---|---|---|
| <u>Caldera LFC+ Ciclo agua-vapor</u> | | |
| Caldera, Conductos y chimenea | | (Chiesa et al. 2013; Koornneef, et al. 2007; Liljedahl et al. 2004; Z. Fan; S. Goidich; A. Robertson1 2006; Xiong et al. 2012; Xiong, et al. 2012 b |
| Manipulación e inyección de combustible | Potencia | |
| Manipulación y almacenamiento de cenizas | (450 MW _e) | |
| Ciclo completo de vapor | | |
| Economizador | | |
| <u>Auxiliares</u> | | |
| RGH | Área de contacto | |
| INT-2 | (m ²) | Atrens et al. 2011 |
| OP-2 | | |
| SOP-1 | | |
| SOP-2 | Caudal de gases | |
| SOP-rec | (m ³ /h) | Viguri 2010 |
| <u>Unidad SCR</u> | | |
| | Potencia (MWe) | Christie et al. 2007; Matuszewski 2010; Agency 2002 |
| | Concentración (ppm) | |
| <u>Unidad FM/HF</u> | | |
| | Área filtrante | (Turner et al. 1998) |
| <u>Unidad ITM</u> | | |
| Compresor Aire (COM _m) | Potencia (HP) | |
| Soplante (SOP _{-1m}) | Caudal Volumétrico (m ³ /s) | |
| Intercambiadores (INT-1 _m y INT-3 _m) | Área (m ²) | Cost of Individual Equipment 2005; |
| Turbina (TUR _m) | Potencia (kW) | Atrens et al. 2011; Xiong et al. 2012; |
| Economizador (ECO _m) | Área (m ²) | DIQUIMA 2006; Vente 2009; D. Li et al. 2004; Jain 1989 |
| Combustor (COMB _m) | Potencia (kW) | |
| Membrana (MEM) | Área efectiva total (m ²) | |
| Bomba (BV _m) | Caudal O ₂ permeado (kg O ₂ /h) | |

A continuación, se describe el método de cálculo utilizado para cada uno de los conceptos recogidos en la Tabla 3–19:

Caldera LFC + Ciclo agua-vapor

Para la estimación económica del grupo “Caldera LFC + Ciclo agua-vapor” se ha utilizado un método de escalado, realizando una linealización a

partir de la potencia bruta de la instalación y empleando un factor de escala de 0,6 [Chiesa et al. 2013; Christie et al. 2007; Z. Fan et al.2006; Liljedahl et al. 2004; Costes, n.d.].Concretamente, la información utilizada para este trabajo fue desarrollada y estimada por el Grupo Foster Wheeler y el Instituto de Investigación de Energía eléctrica (EPIR) [Z. Fan et al. 2006] y cuyos ítems se enumeran en la siguiente tabla:

Tabla 3–23 Ítem considerados durante la estimación económica de caldera LFC y ciclo agua-vapor

| Concepto | Ítem | |
|---|--|--|
| Preparación y manipulación de combustible | Molienda y transporte Almacenamiento y manipulación | |
| Sistemas de inerte | Almacenamiento y manipulación | |
| Manipulación de cenizas | Transporte de cenizas desde caldera (cenizas Fondo/Hot aire/Eco) Transporte de cenizas desde FM o HF Acondicionamiento y almacenamiento de cenizas | |
| Preparación y manipulación de sorbente | Molienda, Inyección y Secado Almacenamiento y manipulación | |
| Ciclo agua-vapor | Turbinas | Generador de turbinas de vapor, bomba de condensado, calentadores de agua, bomba de alimentación de la caldera, |
| | Sistema de eliminación de calor | Condensador Torre de refrigeración Bomba de circulación de agua |
| | Transformador | Conmutación |
| | Cableado | Estación |
| Estructura y obra civil | Dimensiones y disposición de la planta Estructura del edificio de la caldera y diversas Estructura de las turbinas, cimientos Factores de ajuste de la carga del viento, de la zona sísmica Sistemas de control, auxiliares e instrumentación Monitoreo continuo de emisiones (CEM) | |
| Tratamiento de agua | Ciclo químico Sistema de desmineralización Tanques de agua desmineralizada y cruda Tratamiento de aguas residuales | |
| Servicio de bombeo de agua | Ciclo de enfriamiento de agua | |

Chimenea

Tamaño de chimenea, número de conducto y materiales

Auxiliares

En cuanto a la estimación económica de los intercambiadores "RGH, INT-2 y OP-2" se ha recurrido a la siguiente ecuación [Atrens et al. 2011; Viguri 2010; DIQUIMA 2006]:

$$C_c = \frac{I_{2016}}{I_{2001}} \cdot (B_1 + B_2 \cdot F_M \cdot F_p) \cdot F_s \cdot C_{Hx}^o \quad \text{Ec 3-10}$$

Donde:

- I_{2001} , I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 2001 y 2016.
- B_1, B_2 : Constantes con valor a 0,96 y 1,21 respectivamente.
- F_m : Factor de corrección de material igual a 2,9.
- F_s : Factor corrección de tubería, control, etc, con valor a 1,7.
- F_p : Factor corrección de presión cuyo valor se obtiene de la siguiente manera:

$$F_p = \begin{cases} 1 & P < 10 \text{ bar} \\ 0,939 \cdot P^{0,04759} & 50 < P \leq 100 \text{ bar} \\ 10^{(C_1 + C_2 \cdot \log P + [C_3 \cdot \log P]^2)} & P < 100 \text{ bar} \end{cases} \quad \text{Ec3-11}$$

- C_{Hx}^o : Coste base de referencia del equipo calculado con la siguiente ecuación:

$$C_{Hx}^o = \begin{cases} 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log A + K_3 (\log A)^2)} & A < 10.000 \text{ m}^2 \\ \frac{A}{10.000} \cdot 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log 10.000 + K_3 (\log 10.000)^2)} & A \geq 10.000 \text{ m}^2 \end{cases} \quad \text{Ec 3-12}$$

Donde:

- A : Área de contacto en el intercambiador [m^2].
- K_1, K_2, K_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 4, -0,23 y 0,05 respectivamente.

Con respecto a la determinación de coste de los sistemas de impulsión "SOP-1, SOP-2 y SOP-rec", se ha utilizado la ecuación Ec 3-13.

$$C_{soplantes} = \frac{I_{2016}}{I_{2001}} \cdot C_{soplante}^o \cdot F_s \cdot 2,8 \quad \text{Ec 3-13}$$

Donde:

- I_{2001} , I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 2001 y 2016.
- F_s : Factor corrección de tubería, control, etc, con valor a 2.
- $C_{soplantes}^o$: Coste base de referencia del equipo calculado con la siguiente ecuación:

$$C_C^o = \begin{cases} \frac{V}{100} \cdot 10^{(R_1+R_2 \cdot \log 100+R_3[\cdot \log 100]^2)} & \text{si } V \geq 100 \\ 10^{(R_1+R_2 \cdot V+R_3[\cdot \log V]^2)} & \text{si } V < 100 \end{cases} \quad \text{Ec 3-14}$$

Donde:

- V : Caudal volumétrico a impulsa [m^3/s].
- R_1 , R_2 , R_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 4, -0,35 y 0,45 respectivamente.

Sistema de control de NOx (Unidad SCR)

El coste de inversión de la unidad de control de NO_x se ha realizado en base al método de cálculo desarrollado por The Cadmus Group, Bechtel Poer, Inc y Saic en el informe de la EPA [Mussatti, Ravi, and Hemmer 2002]. La ecuación del coste incluye el efecto de los parámetros específicos de diseño de la unidad SCR por medio de unos factores de ajuste, los cuales tienen en cuenta el volumen del catalizador, altura del reactor y caudal de amoníaco (Ec 3-14).

$$C_{SCR} = Q_B \left[\frac{\$3.380}{\text{MMBTU}} + f(h_{SCR}) + f(\text{NH}_{3,\text{rate}}) + f(\text{new}) + f(\text{bypass}) \right] \cdot \left(\frac{3.500}{Q_B} \right)^{0,35} + f(\text{vol}_{\text{catalizador}}) \quad \text{Ec 3-15}$$

Donde:

- C_{SCR} es el coste de la unidad SCR en 1998 (año Base de Coste).
- Q_B es el tamaño de la caldera en MMBtu/hr.
- $f(h_{SCR})$, $f(\text{NH}_{3,\text{rate}})$, $f(\text{new})$, $f(\text{bypass})$ y $f(\text{vol}_{\text{catalizador}})$ son los factores de ajustes que se calculan por medio de las ecuaciones listadas en la base bibliográfica [Mussatti, Ravi, and Hemmer 2002].

Sistema de control de partículas (Unidad FM o unidad HF)

Para el caso de la unidad de control de partículas, ya sea mediante filtro de mangas o por la tecnología HF, se ha seguido el procedimiento de cálculo desarrollado en el informe de la EPA [Turner *et al.* 1998]. En dicho informe, la inversión de esta unidad es suma del coste de la estructura, los elementos filtrantes, su aislamiento, el sistema de fijación y los equipos auxiliares para una correcta filtración.

En base a todo lo anterior, se ha elaborado una hoja de datos donde, gracias a las ecuaciones listadas por la bibliografía [Turner *et al.* 1998], se ha calculado cada uno de los parámetros económicos necesarios para determinar la inversión de ambos sistemas de control de partículas. Toda la información requerida para dichos cálculos, al igual que en el balance energético, ha necesitado una búsqueda bibliográfica para ajustarse a los últimos avances de estas tecnologías [Lee *et al.* 2015; Heidenreich *et al.* 2013; Lupion *et al.* 2013; Risnes 2002; Ito *et al.* 1997].

Sistema de generación de comburente (Unidad ITM)

Para calcular la inversión implícita de la unidad ITM, se precisa de la determinación de los gastos asociados a los equipos que componen cada configuración. A continuación, se describe el método de cálculo utilizado para cada uno de los equipos recogidos en la Tabla 3-19:

Compresor Multietapa (COM_m)

El coste del compresor Multietapa necesario para conseguir la presión de entrada en el lado de alimentación de la membrana se ha calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{COMm} = \frac{I_{2016}}{I_{2005}} \cdot C_{diseño}^o \cdot F_d \quad 3-16$$

Donde:

- I_{2005} , I_{2016} : Índices CEPSE (chemical engineering plant cost index) en los años 2005 y 2016.
- F_d : Factor de corrección de material = 1 [(Viguri 2010)Viguri, 2010].

- $C_{ref, 2005}$: Coste base de referencia calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{diseño}^o = C_{ref,2005} \cdot \left(\frac{HP_{diseño}}{HP_{ref}}\right)^f \quad \text{Ec 3-17}$$

Donde:

- HP_{ref} , $HP_{diseño}$: Potencia consumida del equipo referencia y del equipo a diseñar [HP].
- f : factor de escala igual a 0,77 [Viguri, 2010].
- $C_{ref,2005}$: Precio del compresor Multietapa tomado como referencia en el año 2005 [\$] calculado a partir de la siguiente fórmula:

$$C_{ref,2005} = 7900 \cdot (HP_{ref})^{0,62} [\text{\$}] \quad \text{Ec 3-18}$$

Soplantes e intercambiadores

Para estimar el coste de estos equipos auxiliares se han utilizado las ecuaciones Ec 3-10 y Ec 3-13.

Turbina (TUR_m)

En el caso de la turbina se ha calculado su coste de inversión a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{TURm} = \frac{I_{2016}}{I_{2008}} \cdot C_{TURm}^o \quad \text{Ec 3-19}$$

Donde:

- I_{2008} , I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 2008 y 2016.
- C_{tur}^o : Coste base calculado a partir de la siguiente ecuación teniendo en cuenta los kW producidos por este equipo:

$$C_{TURm}^o = 3644.3 \cdot W^{0,7} - 61.3 \cdot W^{0,95} \quad \text{Ec 3-20}$$

Combustor (COMB-1)

Para el cálculo del coste del Combustor se ha utilizado la siguiente ecuación:

$$C_F = \frac{I_{2016}}{I_{2006}} \cdot F_p \cdot C_F^o \quad \text{Ec 3-21}$$

Donde:

- I_{2006}, I_{2016} : Índices CEPSE (chemical engineering plant cost index) en los años 2006 y 2016.
- F_p : Factor corrección de presión, que este caso, es igual a 1.
- C_w^o : Coste base calculado a partir de la siguiente ecuación teniendo en cuenta los kW producidos por este equipo y una serie de parámetros:

$$C_F^o = 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log w + K_3 \cdot |\log w|^2)} \quad 100 < w \text{ [kW]} < 100.000 \quad \text{Ec 3-22}$$

Donde:

- W : kW producidos por el equipo [kW].
- K_1, K_2, K_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 7,349, -1,167 y 0,203 respectivamente.

Bomba de vacío (BV-001)

El coste necesario para la bomba de vacío se ha calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{VB} = 4.200(60 \cdot G_{O_2,permeado} \cdot R \cdot \frac{T_e}{P_e})^{0,55} \quad \text{Ec 3-23}$$

Donde:

- $G_{O_2,permeado}$: Caudal total de oxígeno permeado (kmol/s).
- R : Constante de los gases ideales igual a 8,314(kJ/kmol·k).
- T_e : Temperatura a la entrada (K).
- P_e : presión a la entrada (kPa).

Economizador (ECO-ITM)

El coste referente al economizar se ha calculado atendiendo a la ecuación:

$$C_{eco} = \frac{I_{2016}}{I_{2009}} \cdot F_p \cdot F_{bm} C_F^o \quad \text{Ec 3-24}$$

Donde:

- I_{2009}, I_{2016} : Índices CEPSE (chemical engineering plant cost index) en los años 2009 y 2016.
- F_p : Factor corrección de presión, que este caso, es igual a 1.
- F_{bm} : Factor de corrección de material igual a 2,9.

- C_{econ}^o : Coste base de referencia del equipo calculado con la siguiente ecuación:

$$C_{econ}^o = \begin{cases} 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log A + K_3 (\log A)^2)} & A < 10.000 \text{ m}^2 \\ \frac{A}{10.000} \cdot 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log 10.000 + K_3 (\log 10.000)^2)} & A \geq 10.000 \text{ m}^2 \end{cases} \quad \text{Ec 3-25}$$

Donde:

- A: Área de contacto en el economizador [m^2].
- K_1 , K_2 , K_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 4, 0,3698 y 0,0025 respectivamente.

Membrana

El coste de este equipo es, quizás, donde hay más incertidumbre de cálculo, puesto que su estado actual de desarrollo se encuentra a escala de laboratorio, capaz de trabajar con valores muy por debajo a las cantidades requeridas a escala industrial. Según bibliografía, su estimación económica se puede realizar por escalado en base al grado de permeabilidad ($\text{J}O_2$) o en base al área efectiva necesaria para conseguir el oxígeno permeado deseado [P.A. Armstrong 2014; Castillo 2011b; Carbo et al. 2009; Atrens et al. 2011; Ito et al. 1997; Jain 1989; Matson et al. 1986; Smith et al. 2001; Robertson 2006]. De las dos alternativas, se ha tomado como base de cálculo el área efectiva puesto que es un parámetro que se ve afectado por la configuración ITM seleccionada y ha sido resultado de la fase de modelización. Todo ello, se resume a partir de las siguientes ecuaciones

$$C_{memb} = \frac{I_{2016}}{I_{1988}} \cdot C_{diseño}^o = \frac{I_{2016}}{I_{1988}} \cdot C_{diseño}^o \cdot A_{eff} \quad \text{Ec 3-26}$$

Donde:

- I_{1988} , I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 1988 y 2016.
- C_{ref}^o coste de referencia para la configuración i en el año 1988 que contempla al sistema completo de unidad ITM y que, en base a la referencia es igual a $75\$/\text{m}^2_{membrana}$.
- A_{eff} es el área efectiva de la configuración i necesaria en la unidad ITM calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$A_{eff_{confi}} = GO_{2,permeado} (\text{mol/s}) / J_{O_2,diseño_{confi}} \quad \text{Ec 3-27}$$

- $G_{O_2\text{permeado } i}$: Caudal de oxígeno permeado a través de ITM en la configuración i .
- $J_{O_2\text{diseño}}$: Flujo de oxígeno permeado calculado a partir de la ecuación de Wagner (sección 2.2.2 para su definición) durante la modelización.

Una vez conocida el área efectiva de la unidad ITM y, con objeto de estudiar la viabilidad de fabricación e implantación, se ha realizado un diseño conceptual de cada configuración ITM estudiada en este trabajo. Atendiendo al trabajo realizado por Vente et al en 2005, la unidad ITM esta confinada en una serie de módulos, donde las membranas adoptan geometría tubular (Figura 3-12), por presentar mejores problemas durante la fabricación y sellado [Vente van et al. 2006].

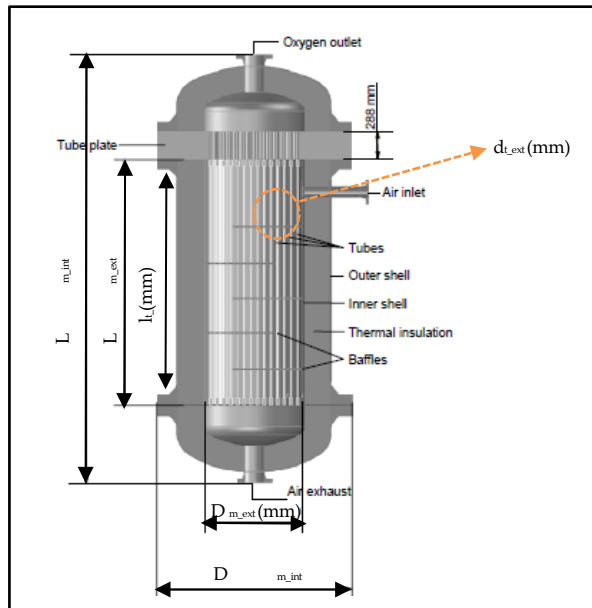


Figura 3-14 Diseño conceptual de un módulo de geometría tubular [Vente van et al. 2006]

Evaluación de membranas avanzadas de transporte iónico para su integración en sistemas de oxcombustión

A continuación, se presenta la Tabla 3–21 donde se describe, de manera resumida, el diseño conceptual de la unidad ITM para cada caso estudiado

Tabla 3–24 Diseño conceptual de la unidad ITM de geometría tubular para cada configuración estudiada basado en el procedimiento de cálculo de *Vente van et al. 2006*

| Pasos realizados para el diseño conceptual | | |
|--|--|---------------------|
| Paso1: Fijar las suposiciones de ciertos parámetros partiendo de una geometría tubular [Engels et al. 2010; Vente van et al. 2006; Drioli, Curcio, and Fontanovna, n.d.] | | |
| Diámetro externo de los tubos fabricados de material ITM: | d _{tubo} (19 mm) | |
| Longitud de los tubos fabricados de material ITM: | l _{tubo} (2550 mm) | |
| Relación entre la longitud interna del módulo (L _{m int}) y el diámetro interno del módulo (D _{m int}): | R (2,55) | |
| Espesor de los tubos fabricados de material ITM: | d _{mem} (0,6 mm) | |
| Densidad de empaque en el interior del módulo: | A _{int} (350 m ² /m ³) | |
| Densidad de empaque porcentual con disposición hexagonal de los tubos: | Φ _{hexagonal} (90,7 %) | |
| Paso 2: Determinación de Geometría de módulos (N _t , D _{m int} , L _{m int} , D _{m ext} , L _{m ext}) resolviendo un sistema de tres ecuaciones | | |
| Ecuaciones: | $A_{int} = \frac{4 \cdot n_t \cdot d_t \cdot l_t}{D_{m int}^2 \cdot L_{m int}}; \Phi_{hexagonal} = n_t \frac{d_t^2}{D_{m int}^2}; L_{int} = R \cdot D_{m int}$ | |
| D _{m int} y L _{m int} : Diámetro y longitud interna del módulo | D _{m ext} y L _{m ext} : Diámetro y longitud interna del módulo | |
| n: Número de tubos fabricados de material ITM repartidos de manera hexagonal en cada módulo | | |
| Paso 3: Determinación del área cada tubo (A _t), módulo (A _m), así como el número de módulos (N _m) necesarios para satisfacer el área efectiva [Vente, 2005] | | |
| $A_m (m^2) = A_t \cdot n_t$ | $A_t (m^2) = \pi \cdot d_t \cdot l_t$ | $N_m = A_{eff}/A_m$ |

Paso 2: Determinación de la inversión total (CTI)

En base a la información presentada por el DOE [Agency 2002], el capital total de inversión se determina por medio de unos cálculos secuenciales (Tabla 3–22) que parten de la suma del coste de los equipos o unidades principales más auxiliares (resultado del Paso anterior).

Tabla 3–25 Resumen bases metodológica para determinar costes CTI [Agency 2002]

| Concepto | Parámetro económico | Factor |
|------------|--|-------------------|
| 1 | Coste de equipos principales | - |
| 2 | Coste de Equipo Auxiliares | - |
| A | Coste de los equipos más sus auxiliares | Suma (1+2) |
| 3 | Instrumentación | 0,1·A |
| 4 | Impuesto sobre la venta | 0,03·A |
| 5 | Transportación | 0,05·A |
| B | Costes del equipo adquirido | 1,18·A |
| 6 | Cimientos y soportes | 0,04·B |
| 7 | Manejo | 0,5·B |
| 8 | Sistema eléctrico | 0,08·B |
| 9 | Tuberías | 0,01·B |
| 10 | Aislamientos para sistema de conductos | 0,07·B |
| 11 | Pintura | 0,04·B |
| DC | Costo de la instalación directa | 0,74·B |
| 12 | Ingeniería | 0,01·B |
| 13 | Gastos de construcción y de campo | 0,2·B |
| 14 | Honorarios del contratista | 0,1·B |
| 15 | Inicio de obra | 0,01·B |
| 16 | Prueba de rendimiento | 0,01·B |
| 17 | Contingencia | 0,03·B |
| IC | Costo Indirecto Total | 0,26·B |
| CTI | Inversión total de la instalación | DC+IC |

Paso 3: Determinación de la anualización del coste de inversión (CTI_a):

Para la determinación de los costes de producción de energía eléctrica y de captura, es necesario anualizar la inversión requerida a lo largo de la vida útil de la planta. Este resultado permite comparar y operar costes de inversión con coste fijos y variables de operación y mantenimiento. A fin de

homogeneizar el proceso de análisis, se han considerado tecnologías con similares riesgos de inversión, con una vida útil de 20 años, periodo de construcción de 3 años y una tasa de interés del 7% anual. La ecuación utilizada para realizar la anualización del coste de inversión es la indicada como ecuación Ec 3-26:

$$CTI_a = \frac{CTI}{\frac{(1+i)^n - 1}{i(1+i)^n}} \quad \text{Ec 3-28}$$

Paso 4: Determinación de Costes total de producción anuales (CTP)

Como se observa en la Tabla 3–26, los costes anuales contemplan una serie de conceptos económicos, los cuales se clasifican entre Costes directos anuales (CDA) y Costes indirecto anuales (ICA). En cuanto al método de cálculo, resaltar que en algunos conceptos como la mano de obra y el mantenimiento se ha aplicado un criterio más o menos estricto en base a dos categorías (tecnología consolidada o tecnología emergentes). En el caso de una tecnología consolidada, como son las áreas de ciclo termodinámico, caldera LFC, auxiliares, unidad SCR y unidad FM, el método de cálculo será menos estricto. En cambio, en unidades como la Unidad ITM o la unidad de filtración en caliente al ser tecnologías de segunda generación y estar en fase de desarrollo, se aplicará un criterio más estricto puesto que se entiende que, en un primer momento, ambas tecnologías serían más complejas de manejar y operar.

En cuanto a los costes variables, el método de cálculo se ha sectorizado por unidades, ya que no todos los conceptos mostrados en la Tabla 3–23 se consumen en todas las secciones de la instalación. De cualquier manera, el coste de cada uno de los consumibles se determinará de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$CV_{consumible,ix} = P_{consumible,ix} \cdot PC_{ix} \cdot \text{Factor de capacidad} \quad \text{Ec 3-29}$$

Donde:

- $CV_{consumible,ix}$ (\$/a) es el coste variable anual del consumible i de la unidad x . Dicha la unidad x puede ser zona caldera, ciclo termodinámico, unidad ITM, unidad SCR o unidad de filtración de partículas.
- PC_{ix} es el parámetro de cálculo del consumible i de la unidad x . Su unidad dependerá del consumible y de cómo se exprese el precio de

dicho consumible.

- $P_{\text{consumible}, ix}$ es el precio del consumible i de la unidad x anual. Su unidad queda resumida en la Tabla 3–26.
- Se ha supuesto un factor de capacidad igual al 85 %.

Tabla 3–26 Resumen bases metodológica de costes anuales [Agency 2002]

| Costes anuales directos (CDA) | | | | | |
|---------------------------------------|---------------------|-------------------------|--|-----------------------|-------|
| | Conceptos | h/turno | Turnos | \$/h | |
| Costes Fijos (CFA) | Mano de obra | Operarios | 2* | 3 | 17,26 |
| | | Supervisor | 0,15·Coperador (15% de las horas del operador) | | |
| | Mantenimiento | Mano de obra | 1,00** | 3,00 | 17,74 |
| | | Materiales | 1·Coperador (100% del coste de mano de obra) | | |
| | Partes de repuestos | | Depende de la unidad que se esté analizando económicamente | | |
| | Ítem | Precio (\$/unidad) | Ítem | Precio (\$/unidad) | |
| Costes Variables Consumibles | Carbón (FUEL) | 100 \$/t carbón | Auxiliares Ciclo | 1\$/ 1.000 GAL | |
| | Caliza | 10 \$/t caliza | Gas Natural | 0,06\$/m ³ | |
| | Agua | 0,038 \$/m ³ | Otros consumibles | 6\$/MMBtu | |
| | Amoniaco | 0,122 \$/ lb amoniaco | Reposición Catalizador | 290\$/ft ² | |
| Costes Variables Depósito de Residuos | Fly and Bottom Ash | 8,00 \$/t cenizas | Residuos | | |
| Costes anuales indirectos (ICA) | | | | | |
| Concepto | | | Coste | | |
| Gastos generales | | | 60% CFA | | |
| Cargos administrativos | | | 2% CTI | | |
| Impuestos sobre la propiedad | | | 1% CTI | | |
| Aseguradora | | | 1% CTI | | |
| Coste total de producción anual (CTP) | | | | CDA+ICA | |

Paso 5: Parámetros de análisis económico (LCOE, Coste CO₂ capturado y Coste CO₂ evitado:

Con objeto de facilitar la comparativa entre los casos de estudio seleccionados y, en base a la bibliografía consultada, se han definido tres parámetros clave, los cuales se describen a continuación:

Levelized cost of electricity (LCOE)

Coste de la electricidad expresado en dólares actuales (2016) por kilovatio hora neto. Para calcular este parámetro se ha empleado la Ecuación Ec 3-28 [Christie et al. 2007; Coal 2010; Veatch 2004]:

$$\text{LCOE}_p (\text{M}\$/\text{MWh}) = \frac{(\text{CTI}_a) + (\text{CDA}) + (\text{ICA})}{0,85 \cdot P_{\text{neto}} \cdot 360 \cdot 24} \quad \text{Ec 3-30}$$

Donde:

- El numerador se corresponde a la suma de los costes anualizados de inversión y todos los costes anuales (fijos y variables) (M\$/a).
- El denominador se calcula como el producto del balance de potencia, obtenido a partir de la simulación y modelado de cada equipo y la potencia del ciclo (863 MW_{b,e}), y el factor de capacidad de la planta (85%).

Coste CO₂ capturado

El coste por tonelada de CO₂ capturado se calcula a partir de la Ecuación Ec3-31 [Christie et al. 2007; Coal 2010; Veatch 2004]:

$$\text{Coste}_{\text{CO}_2 \text{ capturado}} [\$/\text{ton}] = \frac{(\text{LCOE}_{\text{with removal}} - \text{LCOE}_{\text{w/o removal}}) [\$/\text{MWh}]}{\text{CO}_2 \text{ removed} [\text{ton}/\text{MWh}]} \quad \text{Ec3-31}$$

El cálculo de este parámetro requiere la definición de un caso de referencia sin captura, el cual se ha escalado a partir de la información de una instalación de similares características del caso base definido para esta actividad [Chiesa, 2013].

La ecuación Ec3-31 recoge la relación entre la diferencia de costes por megavatio hora entre las alternativas con captura y el caso de referencia sin

captura y las toneladas de CO₂ capturado específicas (por megavatio hora neto producido). El balance de CO₂ capturado ha sido obtenido a partir de la simulación de cada caso.

Paralelamente y, con vista a comprobar si las alternativas evaluadas en este trabajo resultan más ventajosas frente al sistema convencional existente, se ha realizado los mismos cálculos para un proceso de oxidación dotado de un sistema comburente vía ASU (Caso Base).

Coste CO_{2, evitado}

El coste por tonelada de CO₂ evitado se calcula a partir de la ecuación Ec3-32 [Christie et al. 2007; Coal 2010; Veatch 2004]:

$$\text{Coste } CO_{2, \text{evitado}} \left[\frac{\$}{\text{ton}} \right] = \frac{\left(LCOE_{\text{with removal}} - LCOE_{\text{w/o removal}} \right) [\$/\text{MWh}]}{\left(\text{Emissions}_{\text{w/o removal}} - \text{Emissions}_{\text{with removal}} \right) [\text{ton}/\text{MWh}]} \quad \text{Ec3-32}$$

Esta ecuación recoge el cociente entre la diferencia de costes por megavatio hora entre las alternativas con captura y el caso de referencia sin captura y las toneladas de CO₂ específicas (por megavatio hora neto producido) que no son emitidas al implementar cada tecnología. El balance de CO₂ evitado ha sido obtenido a partir de la simulación de cada caso.

3.2 Programa experimental

Como parte complementaria al estudio técnico-económico presentado en el apartado 3.1, se ha elaborado un programa de investigación experimental orientado a desarrollar una herramienta que permita analizar y evaluar el comportamiento de materiales ITM en las condiciones de proceso a las que, finalmente, deberán enfrentarse en operación. Es necesario contextualizar que, dado el estado de avance de los materiales utilizado en esta investigación, el estudio de la permeabilidad y conductividad se han dejado fuera del alcance de este trabajo, con vista a realizarlos en una unidad de ensayos de mayor escala, tras la obtención de resultados y conclusiones de esta Tesis Doctoral.

Bajo esta premisa, la metodología llevada a cabo durante el estudio experimental sigue la secuencia cronológica presentada en la Figura 3-15, cuyos puntos clave quedan descritos en las siguientes secciones.

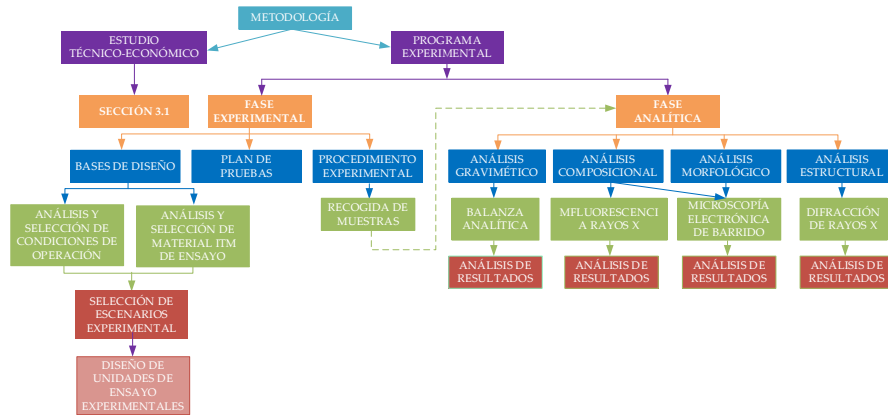


Figura 3–15 Metodología desarrollada durante el programa experimental

Analizando la Figura 3-15, el programa experimental propuesto se ha planificado en dos bloques:

- Fase Experimental: primera parte del programa donde se describe el conjunto de tareas que engloban a los ensayos experimentales, desde la selección de bases de partida (condiciones de operación, materiales ITM objeto de estudios y escenarios), el diseño y montaje de dispositivos de medidas hasta, finalmente, el desarrollo de un plan de pruebas siguiendo un procedimiento experimental que garantiza la máxima repetitividad durante la realización de ensayos.
- Fase Analítica: segundo bloque donde se describen las técnicas de caracterización que permiten evaluar el comportamiento de los materiales ITM antes y después de cada ensayo experimental. En este sentido, este trabajo se ha centrado en analizar la estabilidad química de los materiales utilizando técnicas de análisis gravimétrico, composicional, estructural y morfológico.

3.2.1 Fase experimental

En base a los últimos avances en la oxidación y al estado actual de la tecnología ITM, la idea principal de este trabajo experimental es obtener suficiente información para seleccionar aquellos materiales ITM que, al presentar buena estabilidad química, son aptos para pasar a una fase experimental a mayor escala.

La consecución de esta idea obliga a desarrollar y acondicionar una serie de escenarios experimentales que permitan:

- Caracterizar el efecto de las diferentes atmósferas sobre los distintos materiales ITM, con objeto de identificar el material menos sensible a la degradación al contacto con atmósferas compatibles con la generada por la operación en modo 4-end en un proceso de oxidación.
- Establecer las condiciones específicas de operación para cada uno de los testigos ITM, caracterizando los posibles problemas de degradación que puedan surgir con cada uno de ellos a lo largo de la operación.

Ambos objetivos específicos serán evaluados tras la realización de la fase analítica (3.2.2), donde mediante distintas técnicas de caracterización es posible detectar las diferencias, en cuanto a estabilidad química, entre un mismo material bajo distintas condiciones atmosféricas de oxidación o entre distintas muestras bajo una misma condición atmosférica específica.

3.2.1.1 Bases de diseño

A continuación, se presentan las bases de partida fijadas que delimitarán las pruebas experimentales:

3.2.1.1.1 Análisis y selección de Materiales ITM

Como se ha mencionado en el sub-apartado 1.2, este trabajo de investigación se enmarca dentro de las actividades del proyecto AvantO₂_II, en colaboración con Inabensa (líder del proyecto) y el instituto de tecnología química (ITQ) de la universidad politécnica de Valencia (responsable del desarrollo de los materiales para la fabricación de las membranas en el

proyecto). Bajo esta premisa y, una vez estudiado la naturaleza y composición de los materiales ITM comúnmente empleados (sección 2.2.4), se preselecciona una serie de materiales, de los cuales el ITQ de Valencia envía un total de 8 tipos de muestras, cuya composición y nomenclatura se recoge en la Tabla 3–27.

Tabla 3–27 Lista de muestras empleadas durante el programa experimental

| Código | Nombre Testigo | Código | Nombre Testigo |
|--------|----------------|--------|----------------|
| ITM_1 | LSFC | ITM_5 | CGO-FCO-B3 |
| ITM_2 | FNC-CG | ITM_6 | 60NFO-40CTO-F |
| ITM_3 | CGO-Co | ITM_7 | NFO |
| ITM_4 | 8YSZ | ITM_8 | 40NFO-60CTO-F |

3.2.1.1.2 Análisis de las condiciones de operación

A la hora de fijar las condiciones de operación en el plan de pruebas se ha tenido en consideración dos aspectos: en primer lugar, se ha realizado una búsqueda bibliográfica para analizar y evaluar qué aspectos operacionales han considerado otros trabajos similares a esta investigación (Tablas 3–28 y 3–29); seguidamente, se ha analizado las especies gaseosas presentes en un proceso de oxidación reproduciendo las bases de partida fijadas durante el estudio técnico-económico (composición gaseosa procede de una caldera de lecho fluido circulante en modo oxidación que utiliza carbón antracítico como combustibles).

Tabla 3–28 Aspectos operacionales bibliográficos sobre materiales ITM

| Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | | Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | |
|-------------------------|-----------------|---|--------------------|---------------------|-----------------|---|--------------------|
| | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) | | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) |
| Ramasamy, 2017 | 200 | Mezcla CO ₂ /H ₂ O/O ₂ /SO ₂ (0-100/0-2,5/0- 5/0-250ppm) | - | Zhang,2015 | 130 | Mezcla CO ₂ /He (0-10/100-90) | 75-150 |
| Franke, 2016 | - | 0-600 ppm NO | 25-50 | Chen, 2014 | - | Mezcla CO ₂ /N ₂ (80 / 20) | 100 |
| González, 2016 | - | 100 % Ar | - | Gaudillere, 2014 | 150 | 100% Ar o CO ₂ | 300-500 |
| Ramanchandra, 2016 | - | 100 % H ₂ | 200 | Balaguer, 2013 | 76 | 100% Ar o CO ₂ | - |
| García-Fayos, 2015 | 24-100 | Mezcla Ar/CO ₂ (0-100/0-100) | - | He, 2013 a | - | Mezcla He/ O ₂ / SO ₂ 30 / 5/ 15 | 5 |
| García-Fayos, 2015 a | 1 | Mezcla CO ₂ / 250 ppm SO ₂ Mezcla 100 % Ar o CO ₂ | 300 | Nemilallah, 2013 | - | Mezcla CH ₄ /CO ₂ (2,5-90 / 97,5-10) | - |

Tabla 3–29 Aspectos operacionales bibliográficos sobre de trabajos utilizados para estudiar el comportamiento de materiales ITM (cont.)

| Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | | Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | |
|--------------------|--------------|--|------------------|----------------|--------------|--|-----------------|
| | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) | | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) |
| Serra, 2013 | - | 100 % Ar | 300-750 | Meng, 2009 | - | 100 % He | 15 - 60 |
| García-Fayos, 2012 | - | 100 % Ar | 300-750 | Bose, 2009 | - | 100 % He o Ar | 2500 |
| Jolomi, 2012 | - | 100 % He o Ar 100 % CO ₂ | - | Doz, 2009 | - | 100% Ar | 20,8 - 334 |
| Kirchen, 2012 | - | Mezcla CO ₂ /CH ₄ | 465-500/ 0-35 | Ellet, 2009 | 20 - 100 | Mezcla O ₂ /N ₂ /CO ₂ /H ₂ O 1-43 / 8-99 / 10 - 67 / 0 - 20 | 1.000 |
| Tan, 2012 | 100 | 100 % CO ₂ | 100-200 | Sunarso, 2008 | - | 100 % He o Ar | - |
| Rutkowski, 2012 | - | Mezcla CO ₂ /He (0-12/100-88) | - | Tan, 2008 | 0,33 | - | 15,2-51,9 |
| Balaguer, 2011 | 0,1 | 100% Ar Mezcla Ar /CH ₄ | 200 | Zang, 2008 | - | 100 % He | 20 - 260 |
| Baumam, 2011 | - | 100% Ar | 400 | Alan, 2007 | 1,3 – 192 | 100 % He | 9 – 172 |
| Lobera, 2011 | - | Mezcla CO ₂ /Ar Mezcla CH ₄ /Ar | 100 | Sundkinst,2007 | - | Mezcla CO ₂ /O ₂ (72-86/14-28) | - |
| Xing, 2011 | <4 | 100 % CO ₂ | 50 | Yen,2006 | - | Mezcla CH ₄ /O ₂ 70/30 | 100 |
| Engels, 2010 | - | 100 % He | 10 - 100 | Lee, 2003 | - | Mezcla O ₂ /He | 100 |

Atendiendo a la información mostrada en las Tabla 3–28 y 3–29, la mayoría de los estudios consultados utilizan Ar o He como gas de arrastre

para el proceso de separación de oxígeno a través de membranas ITM. Entorno al 36 % de la bibliografía consultada contempla CO₂ puro o mezclado con Ar o He o H₂ y tan sólo tres publicaciones experimentan, en muy bajas concentraciones, con SO₂ o NO.

Si, al mismo tiempo, se analiza las condiciones operacionales de un proceso de oxicomustión dentro de una caldera de lecho fluido circulante, los constituyentes presentes en la composición gaseosa son; CO₂, H₂O, O₂, N₂ (Constituyentes mayoritarios en concentración del orden de unidades porcentuales); NO_x, SO₂, SO₃, HCl, y CO (Constituyentes minoritarios en concentraciones del orden de las ppmv) y elementos trazas (elementos presentes en la Tabla 3–30 con una concentración del orden de los µg / Nm³) [Scheffknecht 2017; Hanloa et al. 2015; Hu 2011; Sekine et al. 2008; T. F. Wall 2007].

Tabla 3–30: Trazas en gases de combustión de carbón [Vejahati et al. 2010]

| Elemento | µg/MJ | Elemento | µg/MJ | Elemento | µg/MJ |
|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| As | 15-100 | Mg | 70-450 | Se | 7-50 |
| Cd | 2-25 | Mo | 15-150 | Sn | 10-50 |
| Cr | 80-500 | Ni | 90-600 | Tl | 10-40 |
| Cu | 60-200 | Pb | 50-300 | V | 20-300 |
| Hg* | 10-35 | Sb | 10-50 | Zn | 70-500 |

- Salvo este elemento, no se dispone de estudios que hagan referencia a cómo pueden verse modificadas estas emisiones en un proceso de oxicomustión respecto a los valores registrados en una combustión convencional [Mitsui et al. 2011].

Atendiendo a todo lo anterior, llama la atención que ningún estudio previo a este trabajo analiza el efecto de todas las sustancias presentes en una corriente de oxicomustión sobre los materiales ITM. En consecuencia, estas evidencias hacen que la línea de investigación de este trabajo se centre en realizar ensayos experimentales que contemplen una composición de gases de oxicomustión, dotando de carácter innovador al trabajo realizado. Bajo esta premisa, se ha decidido fijar varios escenarios, cuyas principales diferencias radican en la composición gaseosa presente en el experimento, su ubicación y

las características específicas de cada uno. Dichos escenarios quedan descritos en la sección 3.2.1.1.3.

3.2.1.1.3 Selección de los escenarios de investigación

Partiendo de los supuestos anteriores, es necesario aclarar que durante la fase experimental surge la posibilidad de utilizar varias localizaciones:

- Planta de ensayos a nivel de laboratorio: escenario ubicado en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ETSI) de Sevilla en el que, partiendo desde cero, se puede diseñar una planta de ensayos capaz de generar una atmósfera artificial, controlada y cuya composición contemplaría los gases mayoritarios y algunos minoritarios de un proceso de oxidación libre de partículas. Este escenario es la primera alternativa barajada para esta Tesis doctoral puesto que permite un diseño cómodo y de fácil acceso para evaluar el comportamiento de los materiales ITM. Las principales características para esta primera alternativa quedan descritas en la sección 3.2.1.1.3.1.
- Planta Piloto de 1,5 MW: instalación ubicada también en la ETSI capaz de operar en modo convencional, oxidación total y oxidación con aire enriquecido. Constructivamente, la planta está dividida en dos secciones: zona de combustión donde se dispone de una caldera de combustible Diesel con 300 Nm³/h de caudal y capaz de generar una composición gaseosa con un rango de CO₂ desde el 15%v/v hasta el 60 %v/v; y zona de captura de CO₂ cuyo proceso responde básicamente a la concepción clásica de un sistema cíclico de absorción química con regeneración.

Dada la capacidad para generar una corriente de gases en unas condiciones reales de oxidación, esta planta piloto cumple los requisitos para que sea una buena candidata como escenario. No obstante, esta instalación se ha reservado para implantar una unidad de separación ITM a escala semi-industrial que, actualmente, se encuentra en vías de desarrollo y que permitirá un estudio pormenorizados de los materiales ensayados con éxitos en este Tesis doctoral.

- Planta piloto de 30 MW: instalación seleccionada Constructivamente, esta

instalación está dotada de un proceso de oxidación capaz de quemar carbón en una caldera LFC; seguido de un sistema de tratamiento de final de línea (De-NOx + FM) más una unidad de compresión y purificación de CO₂.

Esta localización resulta ser atractiva ya que permite la caracterización del material ITM con gases reales (mayoritarios, minoritarios y trazas), permitiendo así contrastar los resultados obtenidos, con los ensayos realizados en el escenario 1. Los trabajos llevados a cabo en estas instalaciones aportan como valor añadido a la realización de ensayos en una caldera de LFC capaz de operar en condiciones de oxidación. Además, este escenario guarda gran similitud con el Caso 1 del estudio técnico-económico. La descripción de esta segunda unidad de ensayo se describe en la 3.2.1.1.3.2.

3.2.1.1.3.1 Diseño de la unidad de ensayo (UE1) para el Escenario 1 (Escala laboratorio)

En el caso del primer escenario se ha desarrollado una planta a escala laboratorio cuya versatilidad permite la realización de ensayos en diferentes condiciones de temperatura, presión y composición de gases. Dicha instalación responde al esquema representado en la Figura 3-16.

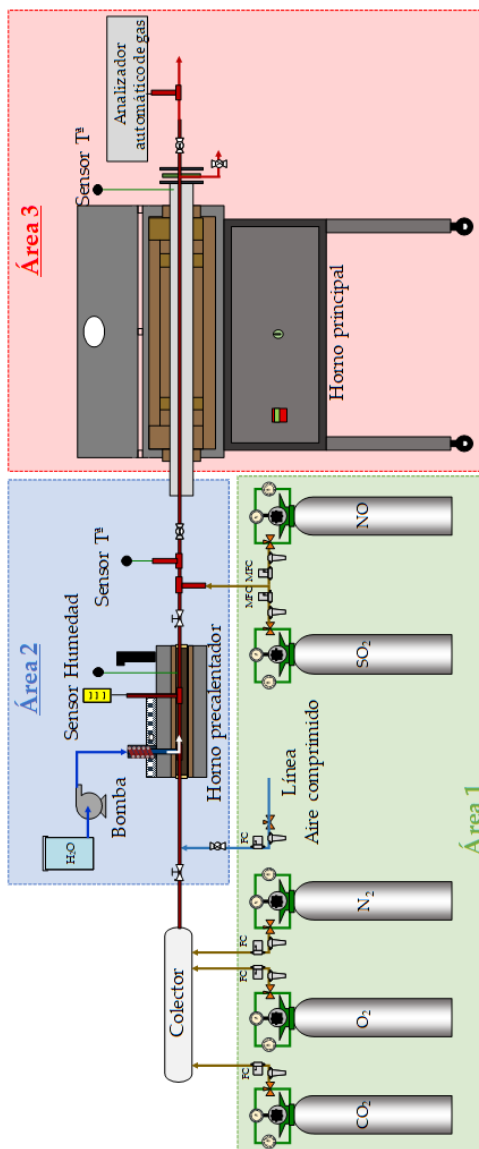


Figura 3-16 Diagrama de la instalación UE1 para el Escenario 1 [Diseño y elaboración propia]

Las bases de diseño utilizadas para los principales parámetros constructivos y de operación han sido:

- Composición de la corriente gaseosa generada: se considerará exclusivamente componentes mayoritarios más algunos minoritarios (NO y SO₂) cuya horquilla de valores ha sido fruto de realizar un balance de materia tras la oxicomustión de un carbón antracítico bajo los supuestos de: 4 % v/v de oxígeno a la salida de la caldera; 100% de pureza de oxígeno como comburente; y transformación total del S contenido en el carbón en SO₂. En la Tabla 3-31 se recogen los valores límites de composición propuestos durante el diseño de la planta de ensayos.

Tabla 3-31 Valores límites de composiciones durante el diseño de la planta de ensayos

| Gases de combustión | CO ₂ (%) | H ₂ O (%) | O ₂ (%) | N ₂ (%) | SO ₂ (%) | NO _x (ppm _v) |
|---------------------|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------------------------------|
| Mínimo | 50 | 10 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| Máximo | 80 | 50 | 5 | 1 | 6 | 1.500 |

- Temperatura. El otro parámetro fundamental tenido en cuenta durante el diseño y la construcción de la planta experimental, ha sido la temperatura. En base al estudio realizado durante el desarrollo de la sección 2.2.3 (Conceptos y condiciones de operación), este parámetro puede oscilar entre los 700 y 900°C.

Como se observa en la Figura 3-16, la instalación cuenta con tres grandes áreas, cuyas características generales son:

- Área I. Zona de generación de las diferentes composiciones gaseosas a partir de botellas presurizadas desde la zona de almacenamiento. Los gases utilizados para la generación de la atmósfera artificial empleada en los ensayos se clasifican en: mayoritarios (CO₂, O₂ y N₂) y minoritarios (SO₂ y NO) que, por cuestiones de afino en el control de composición, se incorporan tras el sistema de precalentamiento y humidificación.

- Área II. Zona de dosificación de vapor de agua a la corriente gaseosa mediante un sistema de inyección y horno precalentador de dos cuerpos con temperatura regulable.
- Área III. Zona de operación con membranas. La planta dispone de un segundo horno dotado de circuito de entrada y salida de gases con válvulas de cierre en los extremos, lo cual permite hacer ensayos tanto en continuo, con gases pasantes, como en discontinuo, a modo de autoclave con atmósfera controlada. Este horno está diseñado para de alcanzar temperaturas por encima de 1.000 °C.

1. Construcción y descripción de equipos e instrumentación

Apartado donde se describe cada una de las secciones que componen la instalación de ensayos diseñada para el Escenario 1 de este trabajo.

1.1 Construcción

Como ya se ha mencionado, la planta de ensayos se ubica en las instalaciones de Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla, concretamente, en el edificio de los laboratorios L4 primera planta (L4, P1), exceptuando la zona de almacenamiento de gases. Dicha área, por cuestiones de seguridad, se localiza en una caseta de acero galvanizado, situada en el patio exterior de este mismo edificio (Figura 3-17 y planos de implantación adjuntados en el Anexo II (Planos)).



Figura 3-17 Caseta de gases más centrales descompresoras de la instalación UE1

Los gases procedentes de esta instalación son dirigidos hacia el sistema de generación de mezcla de gases ubicado en el interior del laboratorio (L4, P1). Cada línea procedente de la correspondiente botella se conecta al panel de control por medio de los distintos puntos de servicio. El panel está fabricado en acero inoxidable e incluye controladores máxicos, valvulería y filtros requeridos para su correcto funcionamiento (Figura 3-18).

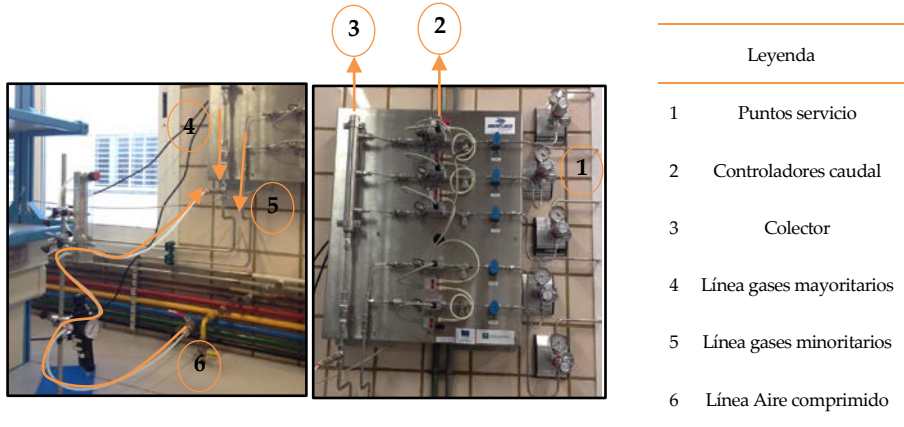


Figura 3–18 Perspectivas del Panel de control de la instalación UE1

A la salida del panel, el sistema se divide en dos líneas:

- Línea principal: tramo donde gases mayoritarios pasan a un colector y se mezclan. Una vez generada la mezcla de gases, esta es dirigida hacia el horno precalentador (**UE1-H-001**) donde se realiza la inyección de vapor de agua y un precalentamiento de la mezcla de mayoritarios más humedad. Previo a la entrada de dicho horno se ha dotado de un picaje que permite la inyección de aire comprimido en el sistema. Dicho picaje cuenta con una válvula de corte, un filtro de partículas y un rotámetro con objeto de controlar el caudal deseado de aire (Figura 3-16). Para minimizar las pérdidas de calor de este sistema, se ha usado como aislante coquilla de lana de vidrio en las conducciones de entrada y salida del equipo (Figura 3-19).



Figura 3-19 Entradas al horno precalentador (UE1-H-001)

Tras la inyección de vapor de agua y precalentamiento (Figura 3-20), se realiza la mezcla con los minoritarios, generándose así la corriente gaseosa problema, con su composición definitiva para la realización del ensayo en la zona III.



Figura 3-20 Sistema de generación de vapor de agua (Tubería con resistencia blindada, panel de control de humedad, bomba peristáltica) desde dos perspectivas de la instalación UE1

- Línea secundaria: tramo en el que se introducen los compuestos minoritarios al sistema. Está conectada a la línea principal en el conducto que une los 2 hornos de la instalación (Figura 3-21). Como este tramo se considera punto frío, se ha instalado una resistencia blindada y se ha recubierto todo el tramo de aislante térmico.



Figura 3-21 Tramo de conexión entre hornos y línea de gases minoritarios de la instalación UE1



Figura 3-22 Vista general de UE1-H-002

A la salida del segundo horno (UE1-H-002), la instalación cuenta con un sistema de refrigeración por agua para la evacuación en condiciones de seguridad de los gases residuales. Además, en la zona de evacuación de gases se ha incluido una purga de condensados y un picaje toma de muestra de gases. Una vez refrigerada, la corriente gaseosa es expulsada al exterior a

través de una campana extractora (Figura 3-23).

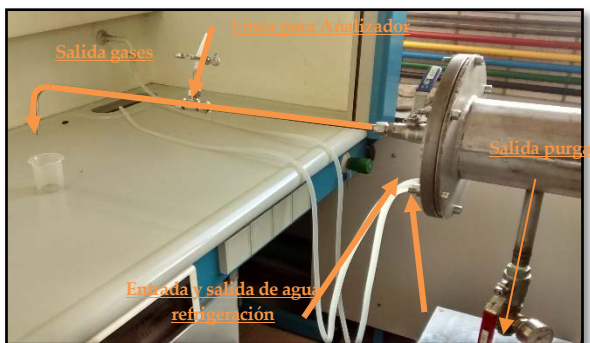


Figura 3-23 Perspectivas de la salida de UE1-H-002

1.II Descripción de equipos e instrumentación

En este sub-apartado se describen y especifican las características técnicas de los equipos principales referidos para la construcción del primer escenario de este trabajo. Posteriormente, se detalla la instrumentación de la planta experimental.

1.II.i Equipos:

Horno precalentador (UE1-H-001)

La misión principal de este equipo es precalentar la corriente de gases mayoritarios. Las características principales son:

- Presenta una carcasa (Figura 3-23) de dimensiones 527x259x318 mm. Internamente este equipo tiene dos cuerpos de calentamiento independientes hasta 300 °C cada uno, cubiertos por una estructura de material refractario 100 mm de diámetro. El control de temperatura del sistema se realiza mediante un panel de mandos con dos controladores West 6100 con alarma de seguridad contra sobrecalentamientos.

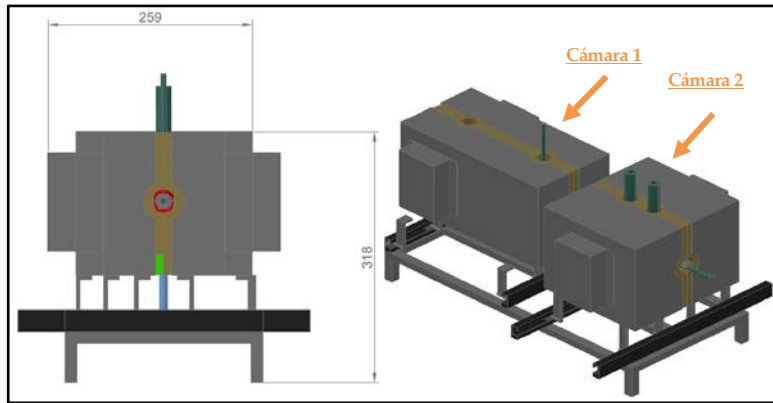


Figura 3-24 Perspectivas de UE1-H-001 para instalación de ensayos para el Escenario 1 [Elaborado por Atercan]

Como se observa en la Figura 3-25, la posición de estas cámaras es regulable por medio de un sistema de desplazamiento compuesto por guías y ruedas. Todas las partes del horno son desmontables.

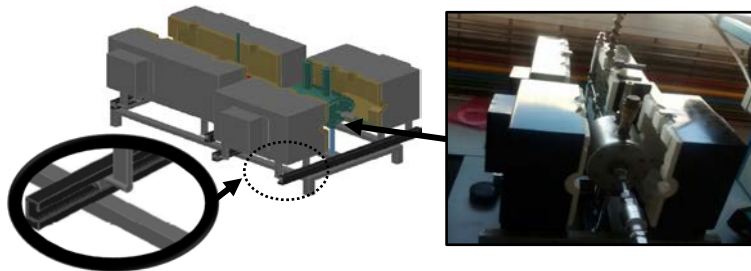


Figura 3-25 Diseño por ordenador y fotografía de las Cámaras de calentamiento de UE1-H-001 [Elaborado por Atercan]

- El equipo cuenta con cuatro picajes, uno para la extracción de una muestra para análisis composicional (AA); otro para la inyección de vapor de agua; y dos para la medición de temperatura y humedad respectivamente. Tanto a la entrada como a la salida principal, el horno cuenta con válvulas antirretorno (Figura 3-26) que evitan el retroceso de

la corriente de proceso.

Por otro lado, el banco de soporte del equipo dispone de un sistema de regulación de altura para su instalación, siendo todas las partes del horno desmontables.



Figura 3-26 Diseño por ordenador y fotografía de detalles internos de las Cámaras de calentamiento de UE1-H-001 [Elaborado por Atercan]

Horno principal (UE1-H-002)

Este equipo permite mantener las condiciones de composición de gases y de temperatura adecuados a cada tipo de atmósfera programada en el plan de pruebas. Para ello, este equipo cuenta con:

- Una carcasa (Figura 3-27) de 834x633x392 mm, cuyo interior dispone de recinto cilíndrico cerámico de 114,3 mm de diámetro externo y tapones refractarios.

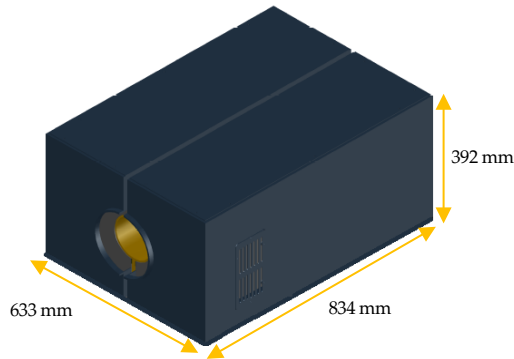


Figura 3–27 Carcasa exterior del horno UE1-H-002 [Elaborado por Atercan]

- Internamente dispone de una mufla tubular de acero refractario AISI 310 con una longitud total de 1100 mm. El primer extremo incluye una tapa soldada al horno con orificio roscado para entrada de gases reactivos. El segundo extremo acaba en una brida dotada de sistema de refrigeración con líquido y un orificio roscado por donde salen los gases. Además, se ha instalado una purga para la evacuación de posibles condensados. La entrada de los gases se realiza a través del conducto de entrada, situado en la parte frontal y el extremo interior al horno incorpora una boquilla con orificios para distribuir uniformemente los gases.
- Como se muestra en la Figura 3-28, el equipo cuenta con una estructura de soporte independiente y con ruedas de desplazamiento en la que se monta un panel de control que incluye: controlador eurotherm 2416 de 4 programas y varios segmentos para rampas, mantenimiento y finalización de proceso; y sistema de alarma de seguridad contra sobrecalentamiento.

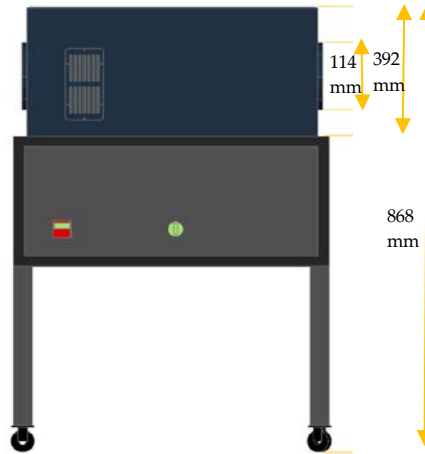


Figura 3–28 Soporte estructural donde va apoyado el horno UE1-H-002
[Elaborado por Atercan]

Bomba peristáltica (UE1-B-001)

Equipo auxiliar utilizado para impulsar agua destilada desde un depósito hasta el sistema de generación de vapor de agua (UE1-CA-001). Se ha seleccionado una bomba peristáltica de la marca Kronos (Figura 3-28), cuyas principales características son:

- Campo de trabajo oscila entre los 2 L/h hasta 2 mL/h con una presión nominal de hasta 3 bar.
- El medio de dosificación se consigue por medio de la compresión del rotor sobre el tubing, lo cual evita la necesidad de manguera y asegura una manipulación suave de los medios de medida.
- Equipo multifuncional con 6 configuraciones diferentes (Figura 3-29), en función a las necesidades del proceso.

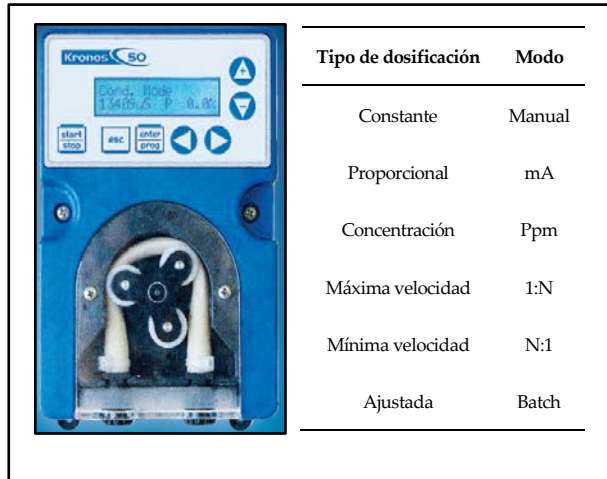


Figura 3–29 Imagen de Bomba peristáltica (UE1-B-001) y modo de operación

Filtros de partículas (F-001 ÷ F-006)

Con objeto de proteger los diferentes equipos de medida e impulsión de la instalación, se ha incluido un total de 5 filtros de partículas aguas arriba de los instrumentos. En concreto, se ha seleccionado:

- 1 filtro de la marca T HOKE de AISI 316 con juntas de teflón y conexión ¼ in OD rácor de compresión Gyrolok.
- 4 filtros de la marca T HOKE de material AISI 316 con juntas de teflón y conexión 1/8 in OD rácor de compresión Gyrolok.
- Por otro lado, se ha incluido un sexto filtro en la línea de aire comprimido, además de su correspondiente sistema de valvulería.

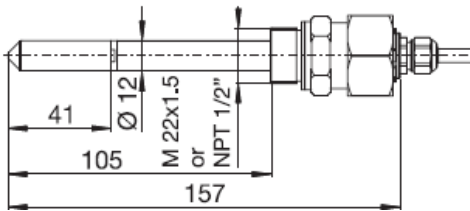
Higrómetro (UE1-HR-001)

Analizador de la marca JUMO encargado de medir el contenido de humedad presente en la mezcla de gases circulante y cuyas características

principales se adjuntan en la Tabla 3–32:

Tabla 3–32 Características principales de UE1-HR-001

| Rango de medidas | | |
|---|---|------------------------|
| Humedad relativa (%): 0 – 100 | Temperatura (°C): -70 - 180 | Presión (bar): 0 - 100 |
| Características | | |
| Carcasa resistente a la corrosión | Capacidad de medida en presencia de CO ₂ , O ₂ y N ₂ | |
| Limitaciones con respecto al contenido de gases ácidos en el gas de proceso. | Kit de montaje mediante conexión roscada macho de 22 x 1,5 | |
| Display LCD gráfico con retroiluminación y cuya conexión eléctrica es mediante cables M 20x 1,5 | | |



Sistema de generación de vapor (UE1-CA-001)

El propósito de este sistema es generar el vapor de agua necesario para obtener la mezcla de gases en la corriente principal con el contenido en humedad correspondiente a cada ensayo en las pruebas experimentales (Figura 3-16). Este sistema está compuesto por:

- Tubo de acero inoxidable AISI 316 de 12 mm de diámetro y 120 mm de longitud.
- Resistencia blindada inoxidable, marca TOPE, con termopar tipo J incluido. Como restricción técnica, este equipo no puede rebasar los 600 °C.
- Con vistas a reducir las pérdidas de calor, todo el sistema está aislado con lana de vidrio.

- Para el control del calentamiento, el sistema cuenta con dos controladores de temperatura, uno para la temperatura de proceso y el otro como seguridad para disparar una señal de alarma que salvaguarde a la resistencia blindada (planos de Anexo II).

Soporte de muestreo (SM-001)

Para la adecuada sujeción y manejo de las muestras en el interior del horno principal, es necesario utilizar un porta-cápsulas. Dado que físicamente los testigos ITM tienen una geometría desigual e inferior a 1 cm de diámetro, estas se colocan individualmente en crisoles, previamente enumerados y distribuidos en el interior del mencionado porta-cápsulas, tal como se muestra en la Figura 3-30.



Figura 3–30 Sistema de sujeción de muestras en el interior de UE1-H-002

I.II.ii INSTRUMENTACIÓN

Para finalizar con esta sección, en la Tabla 3–33 se suministra el listado de todos los instrumentos de la planta de ensayos utilizada en el Escenario 1, especificando su localización y una breve descripción.

Tabla 3–33 Lista de instrumentación utilizada en el Escenario 1

| Centrales descompresoras para CO₂, O₂, N₂, SO₂, NO | | | | | |
|---|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| Sistema de suministro de gases localizado en Área I y equipado con purga de gas interna en alta presión El conjunto, montado en base de acero inoxidable, consta de un regulador de presión, dos manómetros y válvula para el gas de purga. La presión de salida oscila entre 2,5 y 14 bar. | | | | | |
| Calentador botella SO₂ | | | | | |
| Manta calefactora ubicada en Área I destinada para cilindros de gas de 230 x 1.600 mm con termostato de control regulable 0/40 °C y 3.000 mm de cable de alimentación, de 230 V. 350 W nominales. | | | | | |
| Medidores / Controladores máscico Bronkhorst HI-TEC para CO₂, O₂, N₂, SO₂, NO | | | | | |
| Controladores máscicos de gases con cuerpo de AISI 316 y juntas vitón ubicados en Área I. Cuenta con una precisión de +/- 0,8 % de la lectura, rango de temperaturas de 0 – 70 °C y con una presión máxima de trabajo de 64 bar. | | | | | |
| Rango de medida(NmL/min) | Rango O ₂ | Rango N ₂ | Rango CO ₂ | Rango SO ₂ | Rango NO |
| | 7,2 a 360 | 1,2 a 60 | 0,104 a 5,2 | 1,2 a 60 | 0,3 a 15 |
| Sistema de válvulas | | | | | |
| Conjunto de válvulas ubicado a lo largo de la instalación cuyas características principales se adjunta en la lista de válvulas incluido en el Anexo III del presente informe. | | | | | |
| Analizador de gases | | | | | |
| Instrumento automático capaz de analizar de CO ₂ , O ₂ , N ₂ , SO ₂ y NO dotado de una Unidad de control y caja analizadora conectados mediante cable de bus de datos. Se puede ubicar tanto en el área II como en el III. | | | | | |
| Termopar Tipo K, tipo J y Pt100 | | | | | |
| Instrumentos localizados en Área II y III necesarios para controlar y medir las temperaturas en el interior de CA-001, H-001 y H-002. Las características principales se adjuntan en la lista de equipos incluido en el Anexo III del presente informe. | | | | | |

3.2.1.1.3.2 Diseño de la unidad de ensayo (UE2) para el Escenario 2 (Escala semi-industrial)

A tenor de lo expuesto en la sección 3.2.1.1.3 (Selección de los escenarios de investigación), se procede a describir la segunda unidad de ensayo del programa experimental. En este caso, el objetivo perseguido es desarrollar una herramienta que permita evaluar el comportamiento de materiales ITM en una atmosfera real de gases procedentes de caldera, resultado de un proceso de oxidcombustión de una instalación piloto semi-industrial. Para ello, la unidad de ensayo desarrollada consiste en un tren de muestreo, cuya sonda de extracción de gases es insertada en el seno de la caldera, concretamente entre el sistema ciclónico y el economizador (línea secundaria de la Figura 3-31).

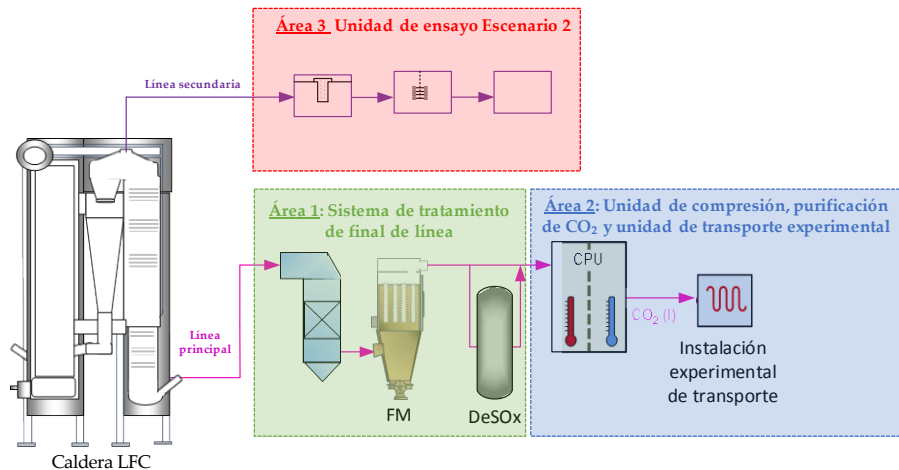


Figura 3–31 Diagrama del esquema de pruebas para el Escenario 2 [Elaboración propia]

Analizando el esquema presentado en la Figura 3-31 y, como ya se ha mencionado, esta unidad de ensayo sigue el esquema propuesto por el “Caso 1 del estudio técnico-económico”, es decir, el tren está dotado de un dispositivo experimental de filtración de partículas en caliente (HF) previo a la localización de las muestras ITM. Así mismo, para llevar a cabo los ensayos con la máxima representatividad de resultados, el tren debe realizar la

extracción y toma de muestras en condiciones adaptadas al flujo de gases de la caldera de LFC. Dicha extracción no sólo permite evaluar el comportamiento de las muestras ITM, sino que también es válido para:

- El estudio y caracterización de las partículas sólidas a alta temperatura recogidas en la zona de filtración del tren, lo cual permite evaluar el comportamiento de la materia mineral en la combustión del carbón, con vista a analizar índices empíricos operativos como los fenómenos de escoriación (slagging) y ensuciamiento (fouling).
- La determinación de la concentración de los componentes gaseosos tales como óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y contenido en humedad. Los datos obtenidos son contrastados en cada momento con los valores proporcionados por la propia instalación en ese punto de la misma.
- El estudio, mediante una segunda etapa de filtración a temperatura controlada, de la posible generación de partículas por condensación de componentes de la fase gaseosa.

1. Construcción y descripción del tren experimental

A continuación, se procede a detallar los distintos elementos que engloban la segunda unidad de ensayo de esta investigación.

1.1 Ubicación de foco de muestreo

La ubicación de la zona de toma de muestras y su geometría son aspectos clave que condicionan el diseño estructural del tren de muestreo en la instalación piloto. Concretamente, se utiliza un picaje instalado tras la zona de lecho donde transcurren las reacciones de combustión y desulfuración de la caldera de LFC. En la Figura 3-32 se presentan sendas fotografías de la localización del punto de toma muestras y zona de trabajo donde se ha ubicado el tren. Entre las especificaciones técnicas consideradas durante el diseño del equipo de trabajo están:

- Boca de muestreo, fabricado de AISI 310, con un diámetro de 2 ½ in NPT y altura de 1,50 m desde la plataforma de trabajo.
- Sellado entre la boca de muestreo y la línea de circulación del gas a lo largo del tren, dada la peculiaridad de operar a unas condiciones de muy

alta temperatura.



Figura 3–32 Punto de muestreo y zona de trabajo disponibles para el Escenario 2

I.II Equipos y materiales del tren de muestreo

Bajo la premisa de las consideraciones técnicas del emplazamiento y, atendiendo a los objetivos buscados, la Figura 3-33 presenta el esquema del tren experimental diseñado, cuyos integrantes se resumen en la Tabla 3–34. El funcionamiento de este tren está basado en los propuestos como método manual de referencia por la normativa EPA para la medición de emisiones de contaminantes en fuentes estacionaras: *EPA Method 8 “Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from stationary sources”* y *EPA Method 4 “Determination of Moisture Content in Stack Gases”* [EPA 1923; EPA, n.d.].

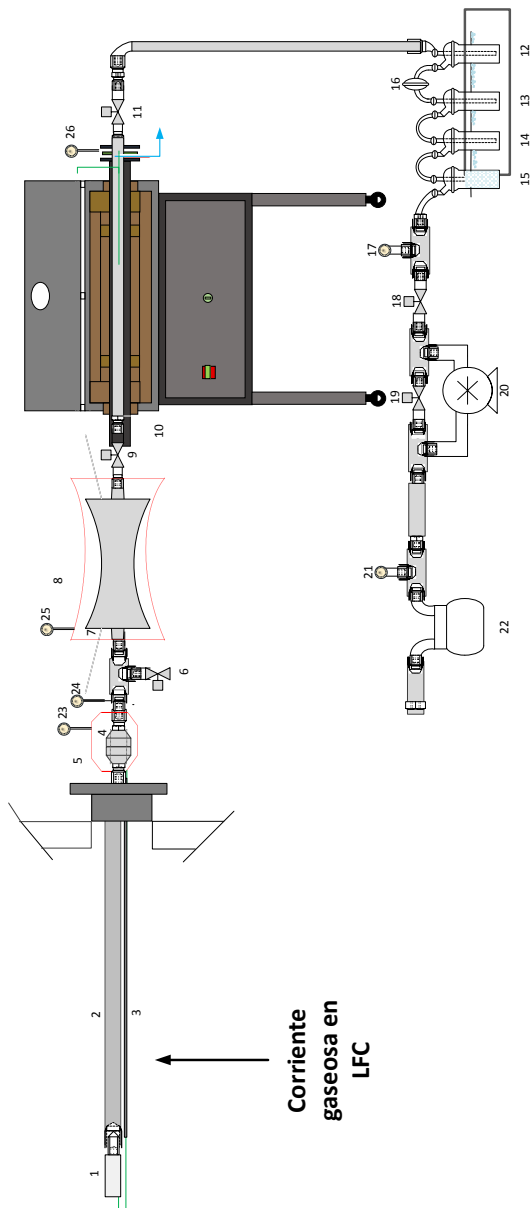


Figura 3-33 Esquema del tren experimental UE2

Tabla 3–34 Elementos integrantes del tren experimental de la segunda unidad de ensayo

| ITEM | SERVICIO | ITEM | SERVICIO |
|------------|---|----------------------------|--|
| 1 | Filtro para alta temperatura (1ª etapa de filtración) | 3, 19, 21, 23, 24, 25 y 26 | Termopares tipo K para control de temperatura a lo largo del tren |
| 2 | Sonda de muestreo | 5 y 8 | Zonas calefactadas para controlar la temperatura del gas a lo largo del tren |
| 4 | Filtro (2ª etapa de filtración) | 9 y 11 | Válvulas para la regulación de caudal de gas |
| 7 | Caudalímetro | 12, 13, 14 y 15 | Absorbedores |
| 6, 19 y 20 | Válvula de entrada de aire comprimido | 18 | Filtro para la determinación de SO ₂ y H ₂ SO ₄ |
| 10 | Horno tubular donde se colocan las muestras ITM para someterlos a las condiciones previstas durante los ensayos | 20 | Bomba de vacío |
| | | 22 | Contador de gas seco |

Para una mejor comprensión del papel que juegan los distintos elementos que componen el tren de muestreo y, previo a su definición individual, es conveniente dar una descripción del funcionamiento en su conjunto.

Una vez ensamblado el tren y, previo al inicio de cada prueba, la metodología de trabajo precisa de la realización de pruebas de estanqueidad que testifiquen la ausencia de fugas o infiltraciones en el recorrido del gas. Tras ello, se realiza una prueba de calentamiento con la que se asegura el correcto funcionamiento en las condiciones de la temperatura de consigna de la unidad de ensayo.

Seguidamente, se inicia el muestreo multiparamétrico para el que se ha diseñado el tren. Para ello, la adecuada manipulación de las válvulas y la

puesta en marcha de la bomba de aspiración (**UE2-B-001**) fuerzan el paso del gas problema desde la caldera LFC hacia el filtro (**UE2-F-001**), el cual se sitúa en la cabeza de la sonda en el interior de la propia caldera. En este primer dispositivo de filtración quedan retenidas las partículas sólidas a alta temperatura. Tras el paso por la sonda de extracción (**UE2-S-001**), el gas es conducido a un segundo filtro colocado en un Portafiltro calefactado (**UE2-PFP-001**). Una de las principales ventajas de este dispositivo es regular y controlar la temperatura de trabajo con objeto de estudiar el comportamiento térmico de las partículas retenidas [UNE EN 13284:2002]

Seguidamente, el gas libre de partículas pasa a través de un medidor de caudal (Venturi gas muestra calefactado, **UE2-VGC-001**) y llega al horno tubular (**UE2-H-001**) donde se encuentran depositadas las muestras ITM para someterlas al ensayo experimental. Es necesario puntualizar que el horno empleado para estos trabajos es el mismo que el horno principal del escenario 1 (**UE1-H-002**), pues su diseño permite el cambio de escenarios siempre y cuando se incluya una zona de acondicionamiento previo. A su salida, el tren continúa con un sistema de absorbedores que permiten caracterizar la composición del gas extraído (SO_2 , SO_3 y humedad). Además, en paralelo a la medición de los citados parámetros, se ha completado la caracterización de la composición de los gases en caldera mediante la utilización de un analizador automático (**UE2-AA-001**).

Una vez finalizado el muestreo, se retira la sonda del punto de muestreo, se registran los datos y se lleva a cabo una nueva prueba de estanqueidad a modo de comprobación post muestreo.

En la Figura 3-34 se muestra una imagen del equipo experimental una vez instalado en el punto de muestreo durante la campaña de medidas del escenario 2.



Figura 3–34 Tren experimental implantado en el punto de medida de la segunda unidad de ensayo

I.II.i Equipos:

Portafiltro con filtro para alta temperatura (UE2-F-001)

Primer elemento filtrante capaz de retener partículas a la temperatura en la que se encuentra la caldera, evitando la obturación en la sonda de muestreo. Las características técnicas de este dispositivo se presentan en la Tabla 3–35.

Tabla 3–35: Datos técnicas UE2-F-001

| | | |
|--|---|-----------------------|
| Modelo: 0600 7616 | Marca: Testo | Tmáx: +1.000°C |
| Geometría: Longitud 105 mm, Ø 30 mm | Retención de partículas: Tamaño > 10 µm | |
| Material portafiltras: Inconel | Material filtro: Carburo de silicio poroso | |

Sonda de extracción (UE2-S-001)

Elemento que permite transferir el gas muestreado desde el interior de la caldera hasta la entrada del portafiltro (UE2-PFP-001), para la retención de partículas filtrables en UE2-F-002. Aunque en el mercado hay sondas isocinéticas disponibles para muestreos en conductos o chimenea, las condiciones específicas en la toma de muestras, obligan a diseñar una sonda específicamente que se adapte a la geometría y condiciones del emplazamiento del foco de muestro.

En la Figura 3-35 se muestra una imagen de la sonda de extracción, previo a una prueba experimental, conectada al filtro de cabeza (UE2-F-001).



Figura 3–35 Imagen de la sonda de extracción de gases diseñada para la segunda unidad de ensayos

Las especificaciones técnicas impuestas para el diseño son:

- Línea de acero inoxidable 310 de diámetro schedule 40 y con 800mm de longitud.
- Termopar tipo K para la medida de temperatura del gas de muestra en el interior de la caldera.
- El anclaje de la sonda a la boca de muestreo se ha realizado incorporando una brida roscada. Para facilitar la manipulación de la sonda durante el

procedimiento de entrada y salida de caldera, esta lleva incorporada un asa que abarca el perímetro de la brida a una distancia de 50 mm de la misma.

- Finalmente, la sonda termina con una tapa soldada con taladro para soldadura de racor 5/8 in, para conexión del Portafiltro **UE2-PFP-001**.

Portafiltro para segunda etapa de filtración (UE2-PFP-001)

Dispositivo fabricado en acero inoxidable AISI 316 L para el alojamiento de filtros planos y circulares de diámetro de 47 mm (Figura 3-36). Durante los ensayos experimentales se han empleado filtros de microfibras de cuarzo Whatman 1854-047 de alta pureza (SiO_2) de uso habitual en el muestreo de aire en gases ácidos, chimeneas, conductor de humos y aerosoles y especialmente a temperatura hasta 500°C.



Figura 3-36 Imágenes de UE2-PFP-001 (a la izquierda) y filtro UE2-F-002 (a la derecha) utilizados para la segunda unidad de ensayos

Venturi de gas de muestra calefactable (UE2-VGC-001)

Equipo capaz de medir el caudal indirectamente mediante dispositivos de presión diferencial. Atendiendo a la Figura 3-37 las tomas de presión se localizan, una en la admisión y otra en la garganta. Para la obtención de las medidas de velocidad y caudal necesarias para el desarrollo de los muestreos, se han empleado medidores de presión diferencial tipo Magnehelic. Estos Magnehelic se encuentran ubicados en un panel de metacrilato para facilitar las lecturas durante la toma de muestras. Así mismo, el equipo se encuentra aislado térmicamente con coquilla de lana de vidrio. Los datos técnicos de

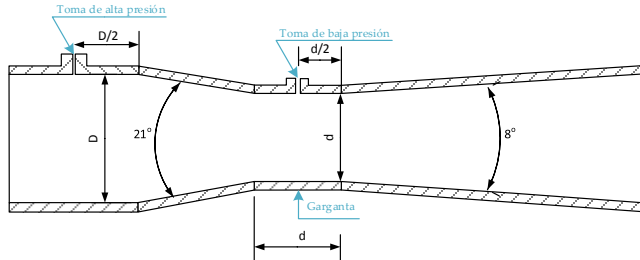
ambos equipos se presentan en Tabla 3–36:



Figura 3–37 Venturi de gas calefactado con válvula de regulación de caudal implantado en el tren de muestreo (imagen A) y panel de medidores de presión diferencial tipo Magnehelic (Imagen B)

Tabla 3–36 Datos técnicos de UE2-VGC-001

| | | |
|--|---|--------------------------------------|
| Venturi tipo: Herschel | Material: Acero inoxidable 316 | Diámetro de entrada: 5/8 in |
| Sección entrada: Cono de convergencia con 21° de ángulo | Sección salida: Cono de divergencia con 8° de ángulo | Diámetro de garganta: 0,16 in |
| Factor β (Relación entre el diámetro de la restricción y el diámetro interno del conducto):0,3 | | |
| Rango de medida Magnehelic: 0 - 15 cmca, 0 - 25 mmca, 0 - 100 mmca y 0 - 150 cmca | | |



Unidades de control (UE2-UC-001 y UE2-UC-002)

Para un correcto funcionamiento durante los ensayos experimentales, el tren precisa de un estricto control de parámetros como la presión, temperatura y caudal de circulación gases muestreados. Para ello, se han utilizado dos unidades de control (UE2-UC-001 y UE2-UC-002), las cuales han sido elaboradas por personal cualificado perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Ambos dispositivos se muestran en la Figura 3-38.



Figura 3-38 Unidad de control para el accionamiento de la bomba de aspiración (Imagen de la izquierda) y unidad de control de temperaturas (Cara

A y B de las Imágenes de la derecha)

En el primer lugar, la unidad **UE2-UC-001** es la responsable del accionamiento de la bomba de aspiración y regulación del caudal de muestra extraído por ésta. Esta unidad cuenta con medidores de presión, válvulas de regulación de caudal y un contador de gas seco.


La segunda unidad de control está compuesta por dos controladores de temperatura PID, un medidor de temperatura y un interruptor selector de temperatura. Las principales funciones de este dispositivo son: Controlar el funcionamiento tanto del calefactado de la línea calefactada de **UE2-VGC-001** como **UE2-PFC-001**; y mostrar la temperatura en los distintos puntos de interés del tren de muestreo.

Analizador automático (UE2-AA-001)

Equipo empleado para determinar la composición de los gases ha sido el analizador automático de gases de combustión marca TESTO modelo 350. Se trata de un analizador multiparamétrico capaz de medir simultáneamente NO_x , CO_2 , O_2 , CO , SO_2 . Además, el equipo permite medir presión y temperatura ambiental y del propio conducto a través de una sonda. El equipo está compuesto: una unidad de control con pantalla a color y menús desplegados que muestra los valores medidos; y una caja analizadora, responsable de las mediciones en cuyo interior se disponen los sensores correspondientes para cada uno de los parámetros a medir. En la Tabla 3-37 se presenta el rango de medidas y resolución de cada uno de los parámetros registrados por el analizador automático. Como ocurrió en el caso del horno, el analizador automático de gases también ha sido utilizado en el escenario 1 con vista a garantizar un correcto funcionamiento durante los ensayos.

Tabla 3–37 Rangos de medidas, resolución de la caja analizadora e imagen del analizador automático TESTO 350 utilizado durante el programa experimental

| Parámetro | Rango de medición | Resolución |
|------------------|-------------------|------------|
| CO ₂ | 0–90 % v/v | 0,1 % v/v |
| O ₂ | 0–25 % v/v | 0,01 %v/v |
| CO | 0–10.000 ppm | 1 ppm |
| SO ₂ | 0–5.000 ppm | 1 ppm |
| NO | 0–4.000 ppm | 1 ppm |
| NO ₂ | 0–500 ppm | 1 ppm |
| Presión absoluta | 600–1.150 hPa | 1 hPa |
| Flujo | 0–40 m/s | 0,1 m/s |



3.2.1.2 Plan de pruebas

Para la consecución de los objetivos marcados en este trabajo de investigación, se ha desarrollado un plan de pruebas que contempla diferentes condiciones de operación coincidentes con los rangos esperables con el modo 4-end durante la integración entre el sistema ITM-OXI. En este contexto, las condiciones de operación adoptadas durante el plan de pruebas han sido resultado de la realización previa de una campaña de medidas ejecutada en el

escenario 2 (sección 3.2.1.1.3.2). Como fruto de esa campaña de medidas, se obtuvieron 4 condiciones de operación cuya composición se presenta en la Tabla 3–38.

Tabla 3–38 Condiciones reales de operación en una caldera de LFC durante una campaña de medidas previa al plan de pruebas

| Composición (b.s) | Prueba 1 | Prueba 2 | Prueba 3 | Prueba 4 |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|
| CO ₂ (%) | 83,5 | 83,2 | 84 | 80 |
| O ₂ (%) | 3,5 | 4,8 | 4,5 | 3,96 |
| CO (ppm) | 194 | 94,5 | 93 | 841 |
| SO ₂ (ppm) | 1.000 | 500 | 300 | 700 |
| NO _x (ppm) | 106 | 138 | 140 | 176 |
| Humedad (%) | 18,20 | 14,20 | 21 | 24,40 |

Bajo estas condiciones de operación, se ha planteado un total de 8 experimentos donde la principal variante es el contenido de SO₂ (1.000 ppm a 300 ppm) y la presencia o no de algunos elementos minoritarios y trazas en la composición gaseosa. En la Tabla 3–39 se recogen las condiciones de funcionamiento, así como los materiales que serán atacados durante los ensayos. Todos los ensayos se realizan a 900 °C con 7 horas de duración en modo discontinuo. Dicho de otro modo, una vez que los materiales entran en contacto con la atmósfera fijada en el plan de pruebas, se cierra la entrada y salida del horno UE2-H-001 o UE1-H-002, creando una cámara estanca en su interior.

Tabla 3–39 Matriz de ensayos fijados durante el programa experimental

| Ensayo | Escenario | Elementos Mayoritarios (E. May) | | | Elementos Minoritarios (E. Min) | | | Presencia Elementos Traza | Código |
|--------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------|
| | | CO ₂ (%,b.s) | O ₂ (%,b.s) | H ₂ O (%) | SO ₂ (ppm,b.s) | NO _x (ppm,b.s) | Presencia de otros E. Min | | |
| 1 | 1 | 83,5 | 3,5 | 18,20 | 1.000 | 106 | No | No | E-1-L |
| 2 | 1 | 83,23 | 4,8 | 14,20 | 500 | 138 | No | No | E-2-L |
| 3 | 1 | 84 | 4,5 | 21 | 300 | 140 | No | No | E-3-L |
| 4 | 1 | 79,84 | 3,96 | 24,40 | 700 | 176 | No | No | E-4-L |
| 1* | 2 | 83,5 | 3,5 | 18,20 | 1.000 | 106 | Sí | Sí | E-1-P |
| 2* | 2 | 83,23 | 4,8 | 14,20 | 500 | 138 | Sí | Sí | E-2-P |
| 3* | 2 | 84 | 4,5 | 21 | 300 | 140 | Sí | Sí | E-3-P |
| 4* | 2 | 79,84 | 3,96 | 24,40 | 700 | 176 | Sí | Sí | E-4-P |
| Ensayo | Naturaleza de Muestras utilizadas | | | | | | | | |
| 1, 1* | LSFC | CGO-co | 8YSZ | CGO-FCO-B3 | 6OFO-40CTO-F | FNC-CG | | | |
| 2, 2* | LSFC | CGO-co | 8YSZ | NFO | 40NFO-60CTO-F | - | | | |
| 3, 3* | LSFC | CGO-co | 8YSZ | NFO | 40NFO-60CTO-F | - | | | |
| 4, 4* | LSFC | CGO-co | 8YSZ | NFO | 40NFO-60CTO-F | - | | | |

Analizando las condiciones atmosféricas fijadas en el plan de prueba, los cuatro primeros ensayos (1 al 4) se realizan en el Escenario 1 donde solamente se consideran elementos mayoritarios y algunos minoritarios (NO y SO₂). Con ello se pretende evaluar el comportamiento de los materiales ITM ante condiciones atmosféricas controladas, libres de partículas, con distinto porcentaje de SO₂. Seguidamente, el plan de prueba se considera 4 ensayos adicionales (1* al 4*) en los que el mismo grupo de materiales ITM se someten a unas condiciones atmosféricas reales como consecuencia de realiza un proceso de oxidación real en una caldera de LFC (Escenario 2). Con todo ello se pretende analizar si, ante la presencia de todas las especies químicas (mayoritarios, minoritarios y trazas) de una corriente gaseosa, en modo oxidación, aparece algún cambio adicional frente a los ensayos realizados en el escenario 1.

3.2.1.3 Procedimiento experimental

Una vez detalladas las unidades experimentales y fijado el plan de pruebas, el siguiente paso es describir el conjunto de operaciones que garantizan la máxima calidad y repetitividad durante la realización de ensayos y su posterior análisis. Para ello se ha desarrollado un procedimiento experimental dividido en tres secciones, clasificadas por orden cronológico al momento del ensayo (antes, durante y después de cada experimento). Cabe recordar que los últimos 4 ensayos (1* al 4*) se realizan con un tren de muestreo donde no sólo se evalúa el comportamiento de los testigos ITM, sino que también se realizan tareas complementarias capaces de proporcionar información valiosa para evaluar el correcto funcionamiento de la caldera LFC, contribuyendo al desarrollo de este tipo de instalación piloto.

3.2.1.3.1 Tareas preliminares a los ensayos experimentales

Previo a cualquier ensayo experimental es necesario seguir unas pautas que permitan llevar un control en la manipulación de muestras. Todo ello se resume en los siguientes pasos:

Recogida y recuento

Una vez recibido el material procedente de Valencia, se cuantifica el número de testigos de diferente naturaleza, con vista a estimar el total de muestras utilizadas en cada ensayo. En este sentido, es necesario disponer de al menos tres muestras por cada tipo de material (blanco, muestra para el escenario 1 y muestra para el escenario 2).

Identificación

A fin de identificar cada muestra hasta el momento de su utilización, es necesario fijar una codificación, cuya nomenclatura es la siguiente:

ITM-X-YYY (P/L)

Dónde:

- ITM es la naturaleza del material que está evaluando.
- X es número asignado a cada tipo de testigo, correspondiente a la lista presentada en la Tabla 3-27.
- YYY es el número de orden asignado a cada muestra del testigo X.
- P/L se corresponde a la localización donde tiene lugar el ensayo, asignando P a la instalación piloto semi-industrial y L a la instalación a escala laboratorio.

Pesada

Tras el recuento e identificación de muestras, el siguiente paso es determinar el peso de cada testigo. Para ello se realizan pesadas hasta pesada constante con una diferencia inferior a 0,0005 g en intervalos de al menos 6 horas. Finalmente, se anota el peso promedio de dichas pesadas y se trasvasan individualmente a una cápsula Petri para evitar cualquier fragmentación o contaminación durante su traslado.

Tareas Adicionales

Entre los trabajos adicionales previos a las medidas en el Escenario 2 están la identificación y manipulación de filtros. Atendiendo al número muestreo y condiciones de trabajo a lo largo del tren experimental, es

necesario un total de 4 filtros para el interior de la caldera y 4 filtros ubicados tras la sonda de extracción. En cuanto a la codificación de filtros se guarda una cierta similitud a la nomenclatura utilizada en los testigos ITM:

F-X-YYY

Dónde:

- F es la sigla asignada para los filtros.
- X es la naturaleza del tipo filtro teniendo en cuenta las condiciones de trabajo a las que se enfrenta, asignando la letra C para material Carburo de silicio y Q para un material de Cuarzo.
- YYY es el número de orden asignado a cada muestra del filtro X.

Adicionalmente, se ha realizado una serie de pautas que exigen los métodos manuales de referencia como: preparar las soluciones sorbentes utilizadas durante los muestreos; recuento, selección y adquisición de botes necesarios para el trasvase de muestras líquidas; y limpieza de todo el material con abundante agua destilada que evite la contaminación de muestras.

3.2.1.3.2 Tareas durante los ensayos experimentales

Al igual que en las tareas preliminares, un correcto procedimiento experimental exige seguir una serie de pautas durante los ensayos. Todo ello se resume en los siguientes puntos:

Preparación y colocación de muestras

En primer lugar, se registran los testigos que van a ser utilizados en el ensayo experimental, se introducen individualmente en crisoles y se fotografían. Seguidamente, se colocan en el porta-cápsulas (Figura 3-30), se ubican en el interior del horno (UE1-H-002 o UE2-H-001) y se cierra el equipo garantizando su estanqueidad.

Como tareas adicionales en el Escenario 2 se realiza lo siguiente:

- Colocación de los filtros en cabeza y cola y verificación de estanqueidad.
- Preparación de las soluciones absorbentes, trasvase de estas a los absorbedores y pesada de cada uno para posterior determinación del contenido en humedad del gas de muestra.

- Registro de temperatura y composición de la corriente gaseosa en el foco de muestreo, mediante instrumentación de campo de la propia instalación, para detectar el instante de los ensayos hábiles.
- Ensamblaje del tren de muestreo.
- Verificación de estanqueidad del tren ensamblado al completo y comienzo del experimento programado en la matriz de ensayos.

Para llevar un registro durante el trascurso de los ensayos, es necesario completar una hoja de campo (**Anexo III**) anotando condiciones de operación, material utilizado en el ensayo, observaciones y posibles incidencias.

Procedimiento de la realización del ensayo

En esta etapa del procedimiento experimental es donde se detecten ciertas diferencias entre la realización de ensayos en el laboratorio o en la instalación semi-piloto:

- Escenario 1 (Laboratorio, ensayos del 1 al 4): Cada ensayo experimental comienza con la correcta manipulación de las válvulas alojadas entre el Área I y II de la instalación. Atendiendo al plan de pruebas, el siguiente paso es manipular los controladores máscicos de cada componente gaseosos por medio de un software instalado en el ordenador que rige el funcionamiento general de la planta. Inicialmente, se fija el valor de los controladores de elementos mayoritarios, luego el sistema de humedad y finalmente, los controladores de SO₂ y NO_x. Una vez conseguida la composición deseada medida mediante el analizador automático, se cierran las válvulas de salida y entrada al horno **UE1-H-002**, dejando a las muestras en su interior en condiciones de estanqueidad permanente.
- Escenario 2 (Semi-piloto, ensayos del 1* al 4*): Una vez asegurado un periodo hábil de ensayo durante la operación de la instalación del escenario 2, comienza el muestreo siguiendo las pautas detalladas durante la descripción de la unidad UE-2. Aunque el muestreo tiene una duración de 7 horas donde los testigos ITM permanecen bajo una atmosfera regulada en el interior del horno (**UE2-H-001**) en condiciones de estanqueidad, los 30 primeros minutos del ensayo deben realizarse en continuo con el fin de conseguir medidas representativas en la carga de

partículas, contenido en humedad de los gases y muestras gaseosas retenidos en filtros y sorbentes líquidos, respectivamente.

3.2.1.3.3 Tareas una vez finalizado los ensayos experimentales

Transcurrido el tiempo previsto de operación, el siguiente paso es la recolección de muestras. Dada las condiciones extremas de temperatura en ambas instalaciones experimentales, la extracción de muestras se realiza en las condiciones adecuadas de temperatura una vez finalizado el ensayo. Finalmente, se procede a la recolección de muestras con extremo cuidado llevando los siguientes pasos:

- Extracción del porta-cápsulas del horno y recolección cada testigo en su cápsula Petri para garantizar un traslado seguro. En el caso de los filtros de partículas utilizados en UE-2, esta extracción debe realizarse en condiciones de laboratorio, para evitar pérdidas de partículas capturadas. En la Figura 3-38 se muestran imágenes de ambos filtros (F-C-001 y F-Q-001) en el momento de su recolección.

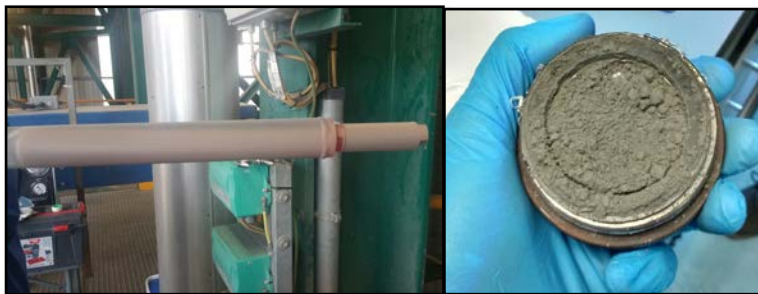


Figura 3–39 Fotografía de F-C-001 (a la izquierda) y F-Q-001 (a la derecha) para su recolección tras el ensayo 1 de la Campaña 1

- Fotografiar los testigos ITM utilizados en el experimento, con vista a visualizar posibles cambios físicos.

- En base a lo que proponen los métodos manuales de referencia utilizados como base de diseño de los procedimientos de muestreo, se procede a trasvasar las muestras líquidas y materia particulada en sus respectivos botes y cápsulas.
- Durante el almacenaje hasta el estudio de resultados todas las muestras deben permanecer a una temperatura inferior a 30 °C y evitar la vibración de muestras durante su transporte.
- Realizar la evaluación analítica de las muestras recolectadas tras los 8 ensayos experimentales y sus blancos, siguiendo las técnicas de caracterización descritas en la sección 3.2.2.

3.2.2 Fase analítica

Apartado donde se describen las técnicas analíticas utilizadas con el fin de tratar de comprender y justificar el comportamiento de los materiales ITM empleados durante los ensayos experimentales. Concretamente, estas técnicas otorgan conocimiento físico-químico desde un punto de vista gravimétrico, estructural, morfológico y composicional. Las características, fundamentos teóricos y equipos de cada una de las técnicas se describen a continuación.

3.2.2.1 Análisis Gravimétrico

Análisis que consiste en cuantificar la diferencia de pesada de las distintas muestras antes y después de cada ensayo. Este procedimiento debe realizarse hasta pesada constante o presentar una diferencia inferior a 0,0005 g en intervalos de 6 horas. El equipo utilizado, balanza analítica capaz de proporcionar hasta 4 cifras decimales significativas (Figura 3-39), debe ubicarse en una sala de balanzas donde las condiciones de temperatura y humedad estén controladas. Previo a la pesada, las muestras se colocan individualmente en un vidrio reloj y se introducen en un desecador durante 24 h [UNE 103-300-93; UNE 118006:2003].



Figura 3–40 Balanza analítica empleada

3.2.2.2 Análisis micro-estructural, elemental y morfológico

Entre las técnicas que se utilizan para la caracterización de materiales a nivel composicional, este trabajo ha utilizado: Difracción de rayos X, Microfluorescencia de Rayos X, Microscopía electrónica de barrido y EDAX. Dichos análisis se han realizado en las instalaciones del Centro de Investigación Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

Difracción de rayos X (DRX) [Serra 2004; González 2013; Araújo et al. 2012; Van 2008]

Técnica capaz de analizar las distintas fases cristalinas presentes en las muestras de forma semicuantitativa, así como la realización de estudios estructurales.

El análisis DRX constituye una parte de la llamada espectroscopía de rayos X (RX), que se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética con longitud de onda entre 0,1 y 10 nm. Para producir rayos X en difracción se aplica un voltaje entre un cátodo y un ánodo metálicos, ambos en el vacío. Cuando se calienta el cátodo se liberan electrones que, al chocar con el anticátodo, se emiten rayos X. El análisis puede llevarse a cabo por dos formas: emplear rayos X de espectro continuo dejando inmóvil la muestra y detectando las reflexiones en cierta región del espacio; o emplear radiación monocromática, rotando la muestra y detectando reflexiones en una posición fija o en una combinación de rotaciones y desplazamientos del detector.

Cuando el material es semicristalino, como es el caso, hay que tener en cuenta que las zonas que no presentan orden atómico de largo alcance (parte amorfa) no produce reflexiones en difracción. Ello se manifiesta en el difractograma como un máximo redondeado sobre el que aparecen las reflexiones de la parte cristalizada.

Además de determinar la fase cristalina de las muestras, la DRX permite calcular:

- Tamaño de cristalitas por medio de la ecuación Debye-Scherrer (Ec 4-1) y con ayuda de los difractogramas de cada uno de los testigos ITM

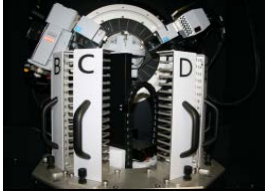
$$d_p = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ec 3-33})$$

Donde:

- o d_p es el tamaño de partícula cristalina en el ángulo de difracción θ .
 - o B es el ancho del pico o altura media del pico utilizado para determinar el tamaño de la partícula del ángulo de difracción θ .
 - o λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, que en este caso es igual a 1,5418 Å.
 - o k parámetro igual a 0,9.
 - o θ es el ángulo de difracción.
- Densidad específica, expresada en g/cm³, de las fases cristalinas mediante el Método Rietveld con el software TOPAS 5.0 y a partir del volumen de su celda unidad y del peso atómico de los elementos

Las medidas de difracción se han realizado en el Difractómetro marca Bruker (modelo D8 Advance A25) de anticátodo de Cu con opción de giro de muestras durante el análisis e intercambiador de muestras automático de 90 posiciones. Este equipo dispone de juego de rendijas incidentes, variable o fijas; rendijas soller; filtro de Ni en el haz difractado; y detector lineal. Las condiciones de trabajo en el equipo se muestran en la Tabla 3-40.

Tabla 3–40 Condiciones de medida del Difractómetro D8 Advance A 25 [U.S n.d.]


| | | | |
|---|--|---|--|
|  | Equipo: D8 Advance A 25 | Marca: Bruker | Detector: Lineal Lynxeye de Bruker |
| | Ángulo Inicial: $3,00^\circ 2\theta$ | Ángulo Final: $70,00^\circ 2\theta$ | Incremento de Ángulo: $0,015^\circ 2\theta$ |
| | Tiempo de medida: $0,1 \text{ s} / 0,015^\circ 2\theta$ | | |
| Óptica y rendijas: Bragg Brentano con configuración $\theta:\theta$. Has incidente; Rendija de $0,5^\circ$, Filtro de Niquel | | Tubo de Rayos X: Cobre, $K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$; $K\alpha_2 = 1,5444 \text{ \AA}$; Excitación a 40 kV y 30 mA | |

Micro-fluorescencia de rayos X (μFRX) [U.S n.d.]

La Micro-fluorescencia de Rayos es una técnica de análisis elemental que permite examinar desde áreas de muestra muy pequeña y localizada hasta distribuciones espaciales de elementos de la superficie completa de la muestra (*mapping*). A diferencia de la Fluorescencia de RX convencional, la μFRX utiliza la óptica de RX para restringir el tamaño del haz de excitación o enfocararlo en un pequeño punto de la superficie de la muestra. Permite una resolución espacial para composición elemental de $10 \mu\text{m}$.

El equipo utilizado para este trabajo es un Espectrómetro de fluorescencia de Rayos X marca Panalytical (modelo AXIOS) de tubo de Rh para el análisis elemental de muestras sólidas y líquidas. Cuenta con un sistema robotizado para el cambio de muestras, lo que permite programar un gran número de análisis. Así mismo, permite un análisis químico cualitativo y cuantitativo desde el O al U en un amplio rango de concentraciones desde componentes mayoritarios a trazas. Las condiciones de medida se muestran en la Tabla 3–41.

Tabla 3–41 Condiciones de medida del equipo utilizado para μ FRX
 [<http://investigacion.us.es/scisi/sgi>]

| | |
|---|--|
|  | Equipo: EAGLE III |
| | Marca: EDAX |
| | Tubo de Rayos X: Rodio excitado a un máximo de 0,4 kW |
| | Detector: De estado sólido Si(Li) |
| | Características: Espectrómetro de dispersión de energía. Videocámara de 10x y 100x. Capilar de 300 μ m |

Tanto el análisis DRX como la μ FRX son las dos técnicas utilizadas para no sólo evaluar el comportamiento de las muestras ITM, sino que también han permitido la caracterización de las muestras particulada, recogidas durante los ensayos en el escenario 2. A partir de la información sobre la fase cristalina y composición elemental de las cenizas, es posible complementar y reforzar la interpretación de los análisis sobre las muestras ITM.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) [(Ferreira 2015; González 2013)]

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite observar la superficie de objetos masivos con una resolución espacial de 1 a 3 nm, proporcionando información a nivel estructural. A priori, una muestra no precisa de ninguna condición especial para su observación en este equipo, tan sólo debe ser conductora eléctrica y ser establecida ante condiciones de vacío y bombardeo con electrones que se dan en la cámara del microscopio. En el caso de que no fuese conductora, que no es el caso, se suele recubrir el material de un conductor eléctrico como es el caso de oro y es necesario operar a alto vacío (las condiciones de trabajo en la Tabla 3–37). Con ello, se produce un aumento de la señal de electrones secundarios, mejorando la calidad de la imagen. Sin embargo, bajo estas condiciones implican una técnica destructiva, impidiendo la realización de otro procedimiento analítico.

El equipo utilizado para el análisis morfológico es un microscopio electrónico de Barrido convencional JEOL 6460LV (Figura 3-41). Con esta

técnica se pretende analizar la presencia de cualquier elemento ajeno a su composición natural, así como observar si ha sufrido cambios en su aspecto físico a nivel microscópico.



Figura 3-41 Microscopio electrónico de barrido y porta-muestras con Muestras ITM soportadas en una placa de vidrio

Las partes fundamentales del equipo son:

- Cámara de vacío que contiene la muestra: el equipo es capaz de operar a bajo y alto vacío (condiciones de trabajo en la Tabla 3-42). En ambos casos, las muestras se colocan sobre un porta-muestras metálico conectado a tierra para asegurar neutralidad a pesar de la incidencia de un haz de electrones.
- Haz de electrones que “barre” la superficie de la muestra emitido por un filamento de Tungsteno.
- Detector de señales: el equipo dispone de tres tipos de detectores con funciones diferentes:
 - o E. Secundarios. Configuración Everhart-Thornley. Material destellante. Detector que se utiliza para realizar un análisis morfológico.
 - o E. Retrodispersados. Configuración Everhart-Thornley. Material semiconductor (unión P-N). Condiciones cuando se trabaja a bajo vacío, permitiendo un análisis composicional.
 - o Microanálisis (EDS). Si(Li). Oxford Instruments INCA x-sight. Modelo: 7573. Ventana: ATW2.

Tabla 3-42 Condiciones de trabajo de JEOL 6460V [*US_microscopía n.d.*]

| Modo | Alto Vacío | Bajo Vacío |
|------------------------------------|--|--|
| Resolución | 3 nm (a 30kV) | 4 nm (a 30kV) |
| Voltaje Aceleración | 0.3 - 30 kV (paso 100 V) | |
| Aumentos | 10X - 200.000X | |
| Cámara de vacío | 10-5 Pa | 10 a 270 Pa |
| Modos de Imagen | BSE (Electrones Retrodispersados) - Imagen composicional (BEC) - Imagen topográfica (BEW) - Imagen estereoscópica (BES) SEI (Electrones Secundarios) | BSE (Electrones Retrodispersados) - Imagen composicional (BEC) - Imagen topográfica (BEW) - Imagen estereoscópica (BES) |
| Posibilidades de movimiento | X: 0 a 125 mm // Y: 0 a 100 mm // Z: 5 a 80 mm T: -10° a 90° // R: 360° | |
| Requisitos de la muestra | Tamaño: 20mm x 20mm | |
| | Naturaleza: conductora | Naturaleza: Sin restricción |
| | Masa < 1 Kg | |
| Microanálisis | Análisis puntual | |
| | Análisis área | |
| Accesorios | Dedo Frío. Hasta -25°C | |
| | Portamuestras hasta 2 muestras | Portamuestras hasta 2 muestras |
| | Portamuestras hasta 7 muestras | |
| Software | Imagen | Windows 2000 |

Asociada a esta microscopía electrónica se encuentra la técnica de microanálisis elemental por sonda electrónica, que permite realizar un análisis químico elemental in-situ con resolución espacial de 1 μm en SEM. Concretamente, al incidir un haz de electrones del microscopio sobre las muestras, se producen colisiones electrón-electrón que provocan que parte de los electrones atómicos del material sean arrancados, dejando huecos en los niveles de los átomos excitados. Aquellos electrones que ocupan niveles menos ligados tienen la opción de ocupar el hueco y, lo hacen, liberando la energía correspondiente a la diferencia entre los niveles atómicos inicial y final. Al determinar esta energía, se identifica cada tipo de átomo.

Todas las condiciones del SEM se gestionan a través de un software específico y las imágenes se recogen para su posterior análisis. Como resultado del microanálisis se obtiene un espectro de la muestra (Figura 3-42),

proporcionando un análisis cualitativo de los constituyentes mayoritarios y minoritarios de pequeñas áreas (1 mm).

Es conveniente remarcar que los análisis composicionales mediante el EDAX se han utilizado: para comparar y validar los resultados obtenidos con la μ FRX; y como medida complementaria a los análisis morfológicos, permitiendo analizar la composición de secciones de la muestra donde se observan deposiciones o incrustaciones intrínsecas en la superficie de las muestras ITM.

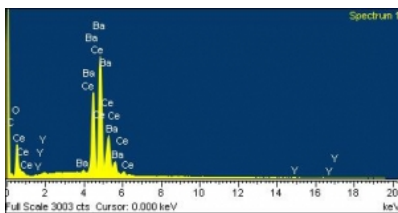


Figura 3–42 Espectro de muestra mediante análisis con SEM

CAPÍTULO 2
ESTADO DEL ARTE

2 ESTADO DEL ARTE

Según lo expuesto en el apartado anterior, para una futura implantación de la tecnología de oxidación en grandes centrales térmicas, es crucial abaratar la producción de oxígeno a gran escala. Actualmente, el oxígeno comercial es producido mediante la destilación criogénica (ASU), adsorción a alta presión (PSA) o a vacío (VSA) o mediante separación con membranas poliméricas. Sin embargo, las cantidades de oxígeno requeridas junto con una elevada pureza (por encima de 99,5%) hacen que, por un lado, el proceso criogénico sea inviable debido a su elevada demanda energética y que, por el otro lado, los procesos de adsorción o de membranas poliméricas, sólo sean económicamente rentables siempre y cuando la pureza del oxígeno sea relativamente baja.

Ante esta situación tecnológica, muchos investigadores han planteado un enfoque alternativo para procesos industriales que requieren un suministro continuo de oxígeno puro mediante el uso de membranas selectivas [Dhavanesan et al. 2014; Donkelaar 2015; Da Costa et al. 2013; García 2012; Anderson et al. 2011; Mancini 2011; Haslbeck 2008; Stadler et al. 2011; Castillo 2011b, 2011a; Hashim, Mohamed, and Bhatia 2011; Engels et al. 2010; Carbo et al. 2009; Pfaff and Kather 2009; Foy 2007; Kluiters 2006; Allam et al. 2005; Bouwmeester and Burggraaf 1996]. Este concepto utiliza membranas de intercambio iónico ¹ (ITM) que, a partir del aire, producen oxígeno de alta pureza y, en algunos casos, oxidan simultáneamente un combustible dentro de la misma unidad. Entre los aspectos que motivan el uso de los sistemas ITM destaca su baja caída de presión a través de la unidad en comparación con los requisitos de trabajo de las unidades criogénicas [Mancini 2011; Bose 2009; Yantovski et al. 2004; Zeng et al. 2003]. A mismo, existen trabajos técnico-económicos [Dorris et al. 2016; Donkelaar 2015; Anderson et al. 2011; Mancini 2011; Ellett 2010], que predicen un coste de CO₂ evitado igual a 57 €/ t, lo que supone un 10% menos que el coste asociado a una planta basada en separación de oxígeno mediante la tecnología ASU . Sin embargo, los posibles beneficios no se percibirán hasta estudiar y abordar las implicaciones y limitaciones operacionales que comparen las diferentes alternativas de la

¹ Otros nombres alternativos que reciben estas unidades son membranas cerámicas de conducción iónica-electrónica (MIEC) o membranas de transporte de oxígeno (OTM) [Smith, 2001]

separación mediante membranas ITM bajo unas mismas condiciones de operación, junto con un estudio termodinámico minucioso que englobe a todo el proceso de generación eléctrica, con objeto de ver cuál es la mejor opción de integración entre ITM-oxidación.

En este sentido, este capítulo se centra en el estado actual de las tecnologías de membranas de intercambio iónico. Concretamente, en el apartado 2.1, se han analizado las distintas líneas de investigación, poniendo de manifiesto el impacto científico observado desde que fue desarrollado este tipo de material. Seguidamente, en el apartado 2.2 se ha estudiado el fundamento teórico de esta tecnología, analizando aspectos como su mecanismo de transporte, condiciones de operación, naturaleza, características y aspecto físico. Finalmente, en el apartado 2.3 se describen las principales aplicaciones donde las unidades ITM podrían intervenir en procesos industrial a gran escala, así como los proyectos e iniciativas internacionales más relevantes de los últimos años.

Así mismo, se ha procedido a la homogeneización de la información procedente de las diferentes fuentes bibliográficas consultadas, lo que ha facilitado la interpretación y comparación de características, propiedades y datos operacionales.

2.1 Introducción

En la actualidad, existen distintas vías de obtención de oxígeno, distinguiéndose entre procesos criogénicos (destilación criogénica) o no criogénicos (adsorción, membranas poliméricas y membranas de intercambio iónico) [As 2015; Alsultannty and Al-Shammari 2014; Hashim, Mohamed, and Bhatia 2011; Médecine et al. 2011; Smith and Klosek 2001]. Atendiendo a los parámetros comparativos de la Tabla 2-1, se podría decir que la adsorción y los sistemas poliméricos son los grandes candidatos para desafiar a los sistemas criogénicos, dada su sencillez operacional y su continuo desarrollo tecnológico en un estado semi-maduro. En cuanto a la puesta en marcha, estas tecnologías precisan de pocos minutos para reiniciar el proceso y alcanzar la pureza después de un apagado. No obstante, debido a su producción de oxígeno con relativa pureza, hacen que sean inviables para la línea en la que se centra esta Tesis Doctoral.

Tabla 2–1 Comparación de alternativas de producción de oxígeno desde la separación de aire [(Hashim, Mohamed, and Bhatia 2011; Häring 2008; Smith and Klosek 2001)]

| Proceso | Estado | Rango Económico (ϵ TPD ²) | Pureza Límite (%) | Puesta en marcha |
|--------------------------|---------------|--|----------------------|---------------------|
| Adsorción | Maduro | <150 | 95 | Minutos |
| Criogénico | Maduro | >20 | >99 | Horas |
| Membranas Poliméricas | Semi-maduro | <20 | \approx 40 | Minutos |
| ITM | En desarrollo | Indeterminado | >99 | Horas |

Por tanto, la tecnología entra en un estado en desarrollo, podría ser el mejor candidato para reemplazar a los sistemas criogénicos en el suministro de oxígeno en grandes cantidades y elevada pureza. Como se observa en la Figura 2-1, el interés por esta tecnología comienza a principios del siglo 21, momento en el que importantes empresas como, en colaboración con el Departamento de la Energía de los Estados Unidos (DOE), comienzan a desarrollar membranas de transporte iónico para la producción de gas de síntesis e hidrógeno a partir de gas natural [Carolan *et al.* 2001]. Este hecho queda reflejado con más de 50 patentes registradas durante los años 1993-2001. El creciente interés por esta tecnología alcanza su máximo histórico en la actualidad, siendo los periodos 2005-2007 y 2011-2016, los años de mayor intensidad de investigación.

² TPD: Tonelada de oxígeno por día

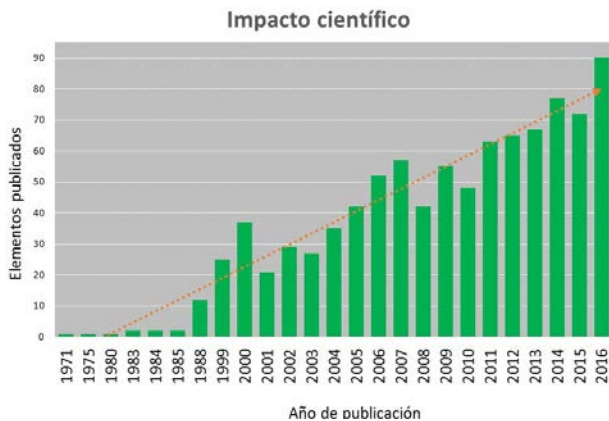


Figura 2-1 Representación de elementos publicados referentes a la tecnología de membranas de intercambio iónico en las últimas décadas [adaptado de “Web of Science - Please Sign In to Access Web of Science” n.d.]

Desde el punto de vista de las líneas de investigación tratadas en las publicaciones de las últimas décadas (Figura 2-2), el 28% se centra exclusivamente en el desarrollo de materiales aptos para la separación y obtención de oxígeno de elevada pureza en distintos rangos de temperatura. El 15 % de las referencias se dedica al análisis de aspectos teóricos y parámetros que afectan al grado de separación de oxígeno. Entre ellos, cabe destacar el espesor de la membrana, la temperatura de operación y el tipo de material utilizado para el desarrollo de las unidades ITM. Para estudiar el comportamiento de estos materiales, el 8% incluye técnicas de caracterización que permitan validarlos y un 13% describe las instalaciones experimentales a escala de laboratorio donde se especifica las condiciones de operación, la geometría adoptada, el tipo de sellado y el soporte utilizado durante las experiencias. Dentro de las cuestiones geométricas, un 10 % de las publicaciones analiza aspectos relacionados al diseño de unidades ITM y hace referencia al factor de escala desarrollado a lo largo de los años, indicando el número de módulos adoptado para una elevada demanda de oxígeno.

En cuanto a las aplicaciones, sólo un 3 % hace referencia a los distintos usos que las unidades ITM ofrecen a los procesos industriales. Dentro de las técnicas de oxidación, un 14 % de los investigadores plantea varias alternativas para la

integración con los sistemas ITM y un 6% realiza estudios de integración mediante modelizaciones por ordenador. Aunque, la mayoría de los científicos afirman una reducción de costes frente a la unidad ASU, sólo un 3 % de las referencias evalúan su integración en la oxicomustión desde un punto de vista económico.



Figura 2–2 Representación de elementos publicados referentes a la tecnología de membranas de intercambio iónico en las últimas décadas [*Elaboración Propia*]

En resumen, aunque existen numerosas investigaciones centradas en este tipo de tecnología, la mayoría de los científicos se limita a desarrollar y estudiar experimentalmente estos materiales en unas condiciones que no coinciden con las condiciones de operación de los sistemas propuestos. En este sentido, habría que reforzar y realizar investigaciones en cuanto al estudio de la estabilidad química de estos materiales en dichas condiciones, con vista a detectar y evitar posibles deformaciones del material o infiltraciones de especies indeseables a la hora de pasar a una escala superior.

Así mismo, cuando se baraja la posibilidad de la integración con el proceso oxicomustión, ya sea por medio de modelizaciones matemáticas o vía software, la mayoría de los científicos no realizan una comparación completa de todas las configuraciones existentes ni lo evalúan técnico-económicamente. Por tanto, para

seleccionar el proceso compuesto por unidad ITM más sistema oxidación, es vital realizar un estudio completo que evalúen todas las alternativas planteadas. Ello permitirá detectar las ventajas e inconvenientes de cada una, para luego, seleccionar la tecnológica ITM más atractivas y pasar una escala superior.

Por tanto, con el trabajo realizado en esta Tesis doctoral se pretende reforzar aquellos aspectos no planteados en investigaciones hasta la fecha. Para ello, previamente, se realizará un exhaustivo estudio dentro de las tecnologías de membrana de intercambio iónico (sección 2.2) así como las vías de integración en un proceso de oxidación (sección 2.3).

2.2 Tecnologías de membranas de intercambio iónico

2.2.1 Introducción

En 1999, A. H. calificó los procesos basados en membranas como un campo nuevo y prometedor en el área de los procesos industriales de separación [Hernández, 1999]. Según los datos bibliográficos, en el 2004 el mercado anual total de membranas y equipos de membrana, alcanzaron los 8.721 millones de dólares en todo el mundo, llegando a más de 12.400 millones de dólares en 2008 [Drioli, Curcio, and Fontananova, n.d.] Se podría decir, por tanto, que la industria de las membranas es un importante factor económico, pero conlleva un mercado extremadamente heterogéneo como consecuencia de la elevada variedad en materiales y aplicaciones.

Desde un punto de vista del material, las membranas se clasifican en orgánicas (o poliméricas), inorgánicas y biológicas (o bio-membranas). A nivel industrial, la gran mayoría son fabricadas a partir de materiales poliméricos como resultado de su fácil procesamiento para adoptar diferentes configuraciones y su amplia variedad de material polímeros [Ladewig and Al-Shaeli 2017; Macanás de Benito 2006]. Recientemente, las membranas inorgánicas, más concretamente, membranas cerámicas están registrando una tremenda atención debido a importantes ventajas (Tabla 2-2) frente a las membranas poliméricas [Ladewig and Al-Shaeli 2017; Hernandez 1999].

Tabla 2–2 Ventajas e inconvenientes de membranas inorgánicas [*Ladewig and Al-Shaeli 2017*]

| Ventajas | Inconvenientes |
|---|---|
| Estabilidad a largo plazo a elevadas temperaturas | Elevado coste de inversión |
| Resistencia a ambientes agresivos (por ejemplo degradación química, pH, etc.) | Fenómeno de fragilización (en el caso de las membranas densas de Pd) |
| Resistencia a elevadas caídas de presión | Sistemas con baja superficie de membrana por unidad de volumen |
| Resistencia a degradación microbiológica | Dificultad para lograr altas selectividades en membranas microporosas a gran escala |
| Fácil de limpieza tras ensuciamiento | Baja permeabilidad de las membranas (densas) altamente selectivas de hidrógeno a bajas temperaturas |
| Fácil activación catalítica | Dificultad en el sellado a altas temperaturas |

Respecto a las aplicaciones de las membranas cerámicas, su ventaja en cuanto a la estabilidad química, térmica y mecánica hace que sean adecuadas para procesos de Ultrafiltración o Microfiltración en campos de aplicación como: alimentación, biotecnología y aplicaciones farmacéuticas. Así mismo, este tipo de membranas han sido propuestas para procesos de separación de gases al presentar bajo requerimiento energético y capacidad de operación en condiciones extremas de temperatura y presión.

Dentro de las membranas cerámicas, la tecnología de materiales ITM se encuentra en fase de desarrollo e investigación con el propósito de ampliar y desplegar su campo de aplicación. El trabajo inicial se centró principalmente en el desarrollo de células de combustible de óxido sólido y sensores. Sin embargo, el interés por las membranas ITM como unidad de separación del oxígeno no surge hasta la década de los 80, cuando Air Products identificó una variedad de materiales cerámicos de conducción mixta (iónica-electrónica) como una tecnología barata, limpia y flexible que proporcionaba una elevada permeación del oxígeno

[Anderson et al. 2011; Ellett 2010; Li 2007; Van der Haar 2001].

2.2.2 Fundamento Teórico: Mecanismo de transporte del oxígeno

En una membrana de intercambio iónico, el mecanismo de transporte del oxígeno es propiciado por un proceso electroquímico. Partiendo de esta base, la capacidad de separación de este tipo de materiales radica en la existencia de una elevada concentración de vacantes de oxígeno en la red cristalina del material. La conductividad electrónica de los materiales ITM juega un papel importante, ya que estos materiales no precisan de electrodos ni de un circuito externo para mantener una neutralidad eléctrica. No obstante, para que el oxígeno pase a través de la membrana es necesario:

- Crear un gradiente de potencial químico o fuerza impulsora que, en este caso, es un gradiente de presión parcial de oxígeno desde la corriente de alimentación (zona de alto potencial químico de oxígeno) al otro lado de la membrana (corriente permeado o zona de bajo potencial químico de oxígeno).
- Los aniones de oxígeno deben tener la suficiente energía como para superar la barrera energética para saltar de un sitio de la red cristalina a otro, lo cual se consigue con elevadas temperaturas de operación [Anderson et al. 2011; Ellett 2010; Li 2007].

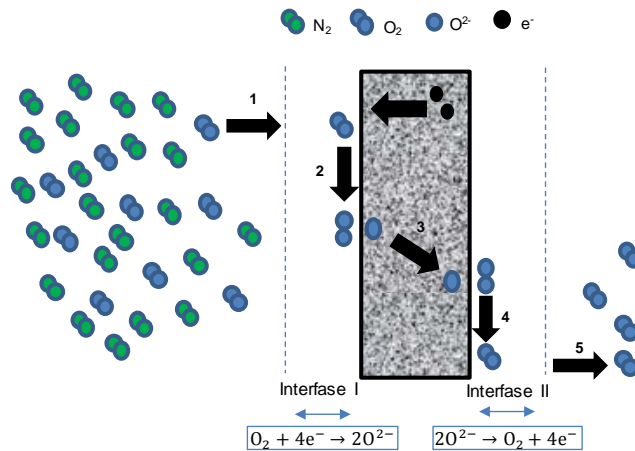


Figura 2–3 Esquema de la permeación del oxígeno a través de la membrana
[Adaptado de Da Costa et al. 2013]

Como se observa en la Figura 2–3, la membrana se divide en una zona central controlada por difusión másica (Wagner) y zonas de interfaces adyacentes, entre la fase gaseosa y la membrana, donde predominan las cinéticas superficiales. Esquemáticamente, el transporte de oxígeno ocurre mediante las siguientes cinco etapas progresivas [(Da Costa et al. 2013; A. Basiles et al. 2011; Fiaschi et al. 2005):

- **Etap 1 (Transporte desde el lado de alimentación):** La molécula del oxígeno es transportado desde la fase gaseosa a la superficie de la membrana por difusión.
- **Etap 2 (Disociación por reacción superficial en la interfase del lado de alimentación):** Las moléculas del oxígeno son adsorbidas en la superficie de la membrana donde, seguidamente, se disocian debido a la actividad catalítica del material cerámico.
- **Etap 3 (Transporte iónico):** Los iones del oxígeno se difunden a través de las redes cristalinas del material, impulsados por un gradiente de presión parcial de oxígeno a través de la membrana. Al mismo tiempo, los electrones se transportan en la dirección opuesta para mantener la neutralidad eléctrica de las membranas.
- **Etap 4 (Asociación por reacción superficial en la interfase del lado del permeado):** Los iones del oxígeno se recombinan en moléculas de oxígeno y se desorben desde la superficie de la membrana.
- **Etap 5 (Transporte del gas al lado permeado):** Las moléculas del oxígeno son transportadas a la corriente de permeado por difusión desde la superficie de la membrana.

Aunque la permeación de oxígeno está controlada por la difusión dentro del material y la cinética superficial en ambos lados, la mayoría de los estudios afirman que la resistencia entre la fase gaseosa y la membrana suele ser tan pequeña, que la difusión másica es el factor limitante para el flujo del oxígeno a través del material. Por tanto, el flujo de oxígeno permeado puede quedar descrito por la ecuación de Wagner (Ec 2–1) [Castillo 2011b; Bose 2009; Li 2007].

$$J_{O_2} = -\left(\frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e}\right) \frac{R \cdot T_{mem}}{16 \cdot d_{mem} \cdot F^2} \cdot \ln\left(\frac{P_{O_2, feed}}{P_{O_2, perm}}\right) \quad (\text{Ec 2-1})$$

Donde:

- J_{O_2} es el flujo de oxígeno a través de la membrana [$\text{mol/s}\cdot\text{m}^2$].
- F es la constante de Faraday [C/mol].
- d_{mem} es el espesor de la membrana [m].
- R es la constante de los gases ideales [$\text{J/mol}\cdot\text{K}$].
- T_{mem} es la temperatura absoluta de operación [K].
- $P_{O_2, feed}$, $P_{O_2, perm}$ son las presiones parciales del oxígeno en el lado de alimentación y en el lado permeado, respectivamente [bar].
- σ_i, σ_e , es la conductividad iónica y electrónica del material [S/m^2].

Analizando la ecuación Ec 2-1, se observa que existe una relación inversa entre el flujo de oxígeno y el espesor de la membrana, lo que pone de manifiesto la necesidad de diseñar membranas de película delgada que permitan maximizar el flujo de oxígeno, a la vez de reducir el área requerida de dicho material. Por contrapartida, las membranas de película delgada también deben que ser capaces de soportar las diferencias de presiones impuestas en ambos lados de la membrana para crear la fuerza impulsora de la presión parcial de O_2 . Si no es así, tendrían un coste adicional de cambio periódico. En este sentido, este parámetro fue evaluado por primera vez por Teraoka, quien propone utilizar membrana de película delgada sobre un soporte poroso que proporciona rigidez y reduce el riesgo de rotura [(A.F. Sammells, 2006]. Actualmente, la mayoría de los materiales ITM tienen un espesor característico entre 200-300 μm [Dhavanesan et al. 2014; Donkelaar 2015; Hunt 2015; M. Lipińska-Chwalek et al., 2013; Ellett, 2010].

Otra variable que juega un papel fundamental sobre el flujo de oxígeno permeado es la temperatura, siendo 800 – 900 $^{\circ}\text{C}$ valores típicos para este tipo de materiales. Como se observa en la ecuación de Wagner, la cantidad de oxígeno que atraviesa la membrana es proporcional a la temperatura de operación. Sin embargo, diferentes materiales ITM soportan diferente temperatura de funcionamiento

debido a sus propiedades físicas [Médécine et al., 2011]. Por tanto, resulta de gran interés estudiar aquellos materiales (Figura 2-4) que sean capaces de soportar grandes temperaturas sin sufrir fracturas mecánicas. En este sentido, se realizará un estudio bibliográfico en la sección 2.2.4 sobre los materiales que, a fecha de hoy, se están investigando para este tipo de aplicación industrial.

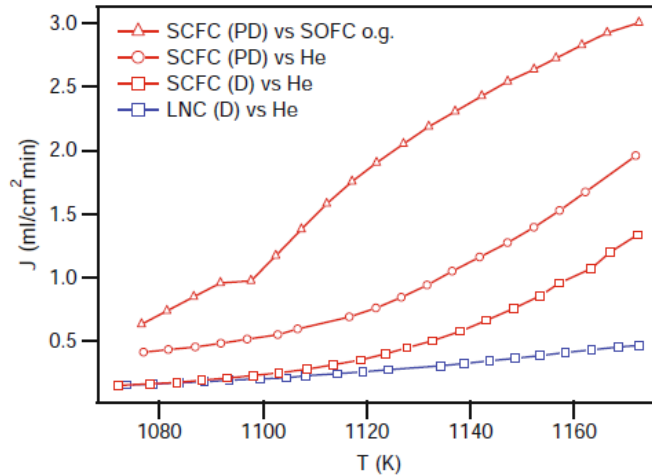


Figura 2-4 Dependencia de la temperatura con el flujo de oxígeno de algunos de los materiales utilizados en las membranas de intercambio iónico [Bose, 2009]

En cuanto a la conductividad, el paso de oxígeno a través de la membrana se ve favorecido con materiales que presenten elevadas conductividades. Los factores responsables de la conductividad iónica y electrónica son diferentes e independientes entre sí. Por un lado, la conductividad iónica, que controla la tasa de permeación de oxígeno, se relaciona a menudo con la estructura cristalina y es generada por la introducción de vacantes de oxígeno en la matriz de la membrana. En el caso de σ_e , su generación es mediante la formación de huecos electrónicos, permitiendo la circulación de e^- entre los cationes de la estructura, compensando la conducción de iones de oxígeno [García 2012; Sunarso et al. 2008]. Comúnmente, los

valores de movilidad de electrones son aproximadamente de dos o tres órdenes de magnitud mayor que la de los iones [Sunarso *et al.* 2008]. Por tanto, se puede asumir que la conducción iónica será la dominante, pudiendo expresar el flujo de oxígeno permeado con la aproximación de Arrhenius [Castillo 2011b; Engels *et al.* 2010], llegando a la siguiente expresión:

$$j_{O_2} = C_{Wagner} \frac{T_{mem}}{d_{mem}} \cdot e^{(-K_{Wagner}/T_{mem})} \cdot \ln \frac{P_{O_2 feed}}{P_{O_2 perm}} \quad (Ec 2-2)$$

Donde C_{Wagner} , K_{Wagner} son constantes de Wagner características del material que compone a la membrana y que se determinan experimentalmente en un rango de temperatura elevado. En base a las referencias bibliográficas [Castillo 2011b; Engels *et al.* 2010], los valores disponibles de C_{Wagner} y K_{Wagner} son iguales a $1,004 \cdot 10^{-8}$ (mol/cm·s·K) y 6.201 K, respectivamente.

Finalmente, el flujo de oxígeno es directamente proporcional a la fuerza impulsora³. De manera que, cuanto mayor sea la diferencia entre las presiones parciales del oxígeno, mayor será la cantidad de oxígeno permeado. La fuerza impulsora se consigue mediante la generación de vacío o mediante el empleo de una corriente de arrastre que circula en Iso- o Contra-corriente respecto a la de alimentación (Figura 2-5) [Morska, Kotowicz, and Michalski 2012; Hashim, Mohamed, and Bhatia 2011; M. Gambini 2011; Castillo 2011b; Engels *et al.* 2010; Franz Beggel, Stefan Engels, Michael Modigell 2009].

³ Llámese fuerza impulsora a la diferencia de presiones parciales de oxígeno a ambas caras de la unidad ITM.

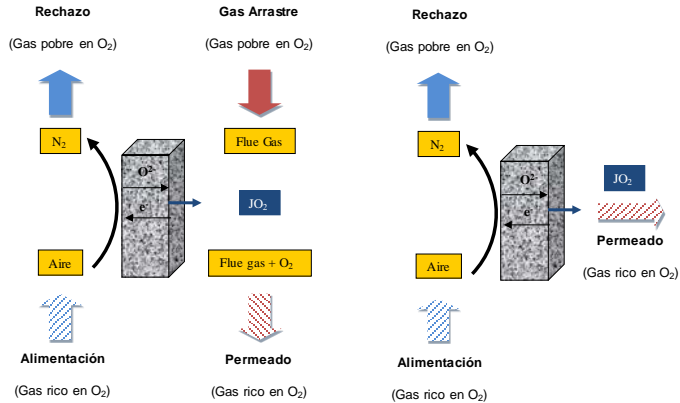


Figura 2–5 Esquema básico de la separación de O₂ a través de una ITM con gas de arrastre en contracorriente (modo 4-end) y mediante vacío (modo 3-end) [Adaptado de Stadler et al. 2011; Franz Beggel, Stefan Engels, Michael Modigell 2009]

En resumen, para llevar a cabo la integración al proceso de oxidación, es necesario desarrollar un sistema ITM cuyas condiciones de operación, basadas en la ecuación de Wagner, se determinan basándose en los requerimientos de oxígeno a producir, las características del módulo de membrana (geometría y materiales principalmente) y la configuración⁴ del sistema ITM establecido.

En cuanto a la configuración del sistema de ITM, existen diferentes alternativas (sección 2.2.3), aunque los objetivos perseguidos son los mismos:

- Alcanzar las condiciones de presión y temperatura necesarias para un correcto funcionamiento de la membrana: máximo flujo de oxígeno y pureza de O₂.
- Maximizar el aprovechamiento energético para reducir los costes de operación.

Tanto la geometría como las características del módulo de la unidad ITM, son aspectos que serán descritos y analizados en la sección 2.2.4.

⁴ Se entiende por "Configuración del sistema ITM" a la disposición adoptada por la membrana más sus equipos auxiliares, los cuales proporcionan las condiciones de presión y temperatura requeridas para, por un lado, generar la fuerza impulsora que separa el oxígeno del aire a través de la membrana y, por el otro, facilitar su integración ITM a la unidad de producción de energía eléctrica.

2.2.3 Conceptos y condiciones de operación

En general, una membrana cerámica ITM se describe como una barrera permanente donde la permeabilidad y la separación son los indicadores más importantes que afectan al rendimiento. En este sentido, tal como se comentó en la sección anterior (sección 2.2.2), las condiciones de operación son aspectos cruciales que afectan a la permeabilidad, consiguiendo un mayor flujo de oxígeno permeado a través de la membrana. En este caso, las condiciones típicas de presión y temperatura son 7-20 bar(a) y 600-1.100°C, respectivamente [Lemes-Rachadel *et al.* 2014; García 2012; Allam *et al.* 2005; Allam 2009; Armstrong 2002].

A fin de estudiar el efecto de las condiciones de operación, a continuación, se analizarán las diferentes configuraciones de sistemas ITM propuestas en la literatura. En cada una de las configuraciones analizadas, se fijará un modo de alcanzar la temperatura y diferencia de presiones parciales de O₂ requerida para la operación de la misma, generando una corriente de comburente acondicionada y válida para su alimentación a una caldera de oxidación.

- **Configuración 1 (Conf-1)** [Stadler *et al.* 2011; Engels *et al.* 2010; Pfaff and Kather 2009; Foy 2007]:

En la imagen de la izquierda mostrada en Figura 2-6 se representa el diagrama de la Configuración 1 (Conf-1), indicando la numeración de cada corriente (Cor n°). Atendiendo a dicho esquema, para reducir la presión parcial de oxígeno en el lado del permeado, se utilizará un arrastre con gases de combustión procedentes de la caldera del proceso de oxidación en contracorriente con la alimentación de la membrana (Cor 6). Se dispone de un intercambiador tipo Gas-Gas (INT-1a) en el que la corriente de salida de la membrana que contiene el O₂ permeado (Cor 7) se emplea para incrementar la temperatura de la corriente de aire comprimido hasta el valor requerido para la alimentación a la membrana (Cor 3). A pesar de que, con ese intercambio, la temperatura de los gases de combustión disminuye, excede los límites operativos de la soplante del quemador (SOP-1a). La temperatura máxima que puede soportar dicha soplante ronda los 500-600°C [Stadler *et al.* 2011] aunque, desde un punto de vista económico, la temperatura óptima de entrada a la soplante se encuentra entre 300-400°C [Stadler *et al.* 2011]. Para disminuir esta temperatura, en esta configuración, se utiliza un economizador

(**ECO_{c,a}**) que precalienta una corriente de agua que será incorporada al ciclo de vapor del proceso de oxidación [Castillo 2011b, 2011a; Stadler et al. 2011; Pfaff and Kather 2009].

Por otro lado, con objeto de aprovechar la energía residual de la corriente de rechazo (Cor 9), esta se conduce a la turbina de recuperación **TUR_m** que, junto con el compresor de aire de alimentación **COM_m**, constituye un grupo turbo-compresor. Este modo de aprovechamiento energético se repetirá en todas las configuraciones.

- **Configuración 2 (Conf-2):**

En la imagen de la derecha mostrada en Figura 2-6, se recoge el esquema de la Configuración 2 (Conf-2) [Carbo et al. 2009], indicando la numeración de cada corriente (Cor n^o). Al igual que en la Configuración 1, Conf-2 emplea como gas de arrastre del permeado los gases de combustión circulando en contracorriente con la alimentación de la membrana (Cor 13).

La corriente de aire a alta presión (Cor 2) es precalentada en un intercambiador gas-gas (**INT-1a**) con la corriente de rechazo de la membrana (Cor 6) que es conducida, a continuación, a la turbina de recuperación (**TUR_m**). Tras este precalentamiento, la corriente de aire (Cor 4) es introducida en un combustor de gas natural (**COMB-1**) para alcanzar la temperatura de operación de la membrana.

Antes de ser empleada para el arrastre del permeado, la corriente de gases de combustión (Cor 12) es precalentada en un intercambiador gas-gas (**INT-2a**) con la corriente de salida de la membrana rica en O₂ (Cor 9) que, del mismo modo que en la Configuración 1, es enfriada posteriormente hasta la temperatura de operación de la soplante de impulsión (**SOP-1a**).

- **Configuración 3 (Conf-3):**

El diagrama de la Configuración 3 (Conf-3) se presenta en la imagen de la izquierda de Figura 2-7 [Carbo et al. 2009; Mancini 2011; Foy 2007; Kluiters 2006], indicando la numeración de cada corriente (Cor n^o). En este caso, el arrastre del permeado se realiza con una corriente de gases de combustión (Cor 7) que, al contrario que en las Configuraciones 1 y 2, circula en isocorriente respecto de la alimentación a la membrana (Cor 3).

Para alcanzar la temperatura de operación de la membrana, el aire comprimido (Cor 2) se calienta con la corriente de gases de combustión (Cor 6) en

un intercambiador gas-gas (**INT-1a**). El rechazo (Cor 4) pasa directamente a la turbina de recuperación (**TURm**).

Aunque esta configuración aparece en varias referencias [*Mancini 2011; Foy 2007; Kluiters 2006*] no contemplan cómo adecuar las condiciones de presión y temperatura de la corriente permeado (Cor 11) de cara a su alimentación al proceso de combustión. En este sentido, podrían emplearse cualquiera de las opciones contempladas en las configuraciones anteriores. Por otro lado, esta configuración tampoco analiza ni considera el equipo necesario para alcanzar la presión fijada a la entrada de la membrana (**MEM**), lo que supondría un consumo energético adicional en el proceso y un aspecto a tener en cuenta a la hora de seleccionarlo como alternativa en la integración del proceso oxidación.

- **Configuración 4 (Conf-4):**

En la imagen de la derecha de Figura 2-7, se muestra el diagrama de la Configuración 4 (Conf-4). En este caso, las corrientes de aire de alimentación (Cor 1) y de rechazo (Cor 6) presentan un tratamiento idéntico al de la Configuración 2 [*Mancini 2011; Engels et al. 2010; Carolan et al. 2001*].

Por otro lado, en lugar de emplear un gas de arrastre, como en las configuraciones anteriores, para reducir la presión parcial de O₂ en el lado del permeado, se emplea la generación de vacío mediante una bomba con la que se extrae la corriente de O₂ generada (**BV-0**). Las limitaciones operativas de esta bomba obligan a la corriente de permeado (Cor 12) a tener una temperatura a la entrada de la misma próxima a los 20°C. El salto de temperatura desde la temperatura de operación de la membrana (Cor 9) hasta 20°C se consigue mediante un sistema compuesto por un economizador (**ECOca**) y dos intercambiadores (**INT-2a**, **INT-3a**) [*Stadler, 2011*]. Una vez que la corriente de permeado (Cor 16) es enfriada, mediante el equipo **MEZCL-1a**, se mezcla con la corriente de recirculación de gases de combustión del proceso de oxidación (Cor 14). Por otro lado, al igual que en los casos anteriores, la corriente rechazo (Cor 7) se aprovechará para una recuperación energética a partir de una turbina (**TURm**).

Hay investigadores que incluyen un segundo combustor (**COMB-2**) antes de que la línea de rechazo pase por la turbina **TURm** [*Allam et al. 2005; Paul N. Dyer Steven L. Russek, Dale M. Taylor 2000*]. Aunque con esta medida se consigue un mayor aprovechamiento energético, se dispone de poca información al respecto (Figura 2-8) por lo que no se tendrá en cuenta para el estudio de este trabajo.

- **Configuración 5 (Conf-5):**

La configuración 5 (Conf-5), tal como se muestra en la Figura 2-9, es similar a la Conf-4, salvo por dos diferencias. La primera de ellas es que la temperatura de operación de la membrana se alcanza por calentamiento del aire (Cor 2) a través de un intercambiador gas-gas (*INT-1a*) más un intercambiador (*INT_{Boiler}*) situado dentro de la propia caldera del proceso de oxidación. Las especificaciones técnicas del intercambiador *INT_{Boiler}* quedarán fuera de los límites de batería de este trabajo. La segunda diferencia es que la turbina TURm se sitúa aguas arriba del intercambiador *INT-1a*.

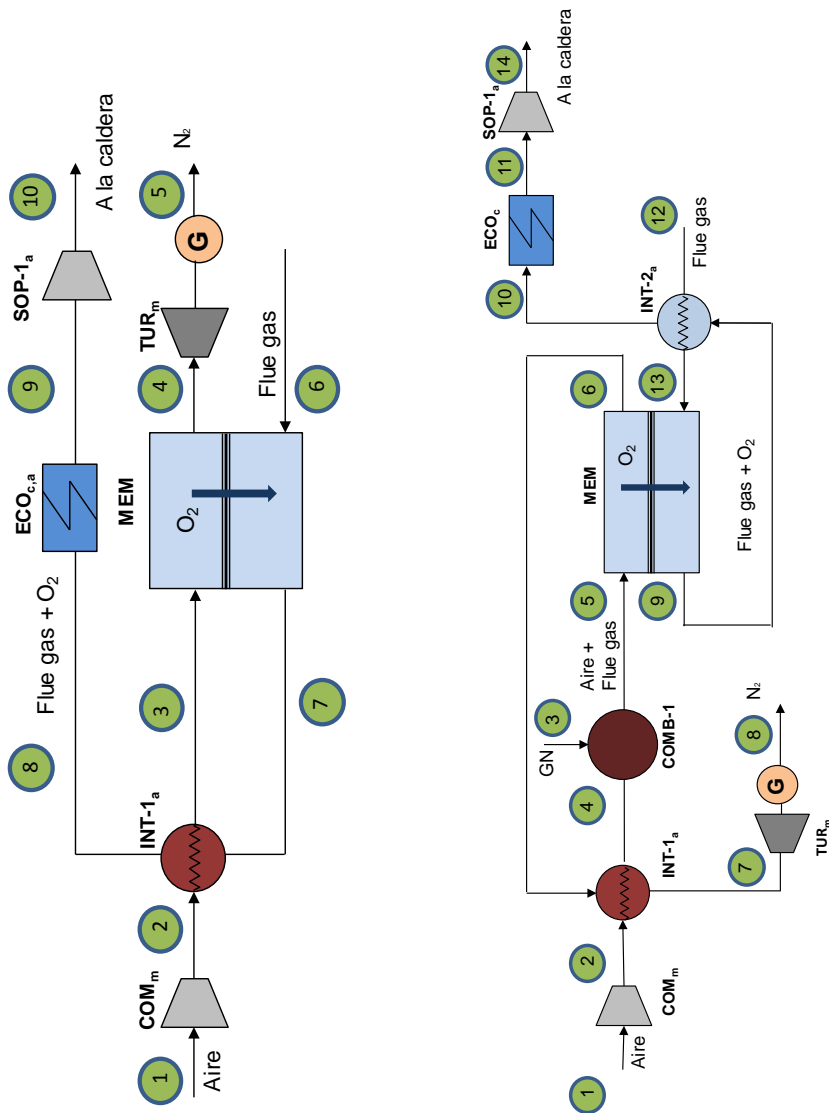


Figura 2-6 Diagramas de flujo de la operación del módulo ITM para la Conf-1 (Imagen de la izquierda) y Conf-2 (Imagen de la derecha)

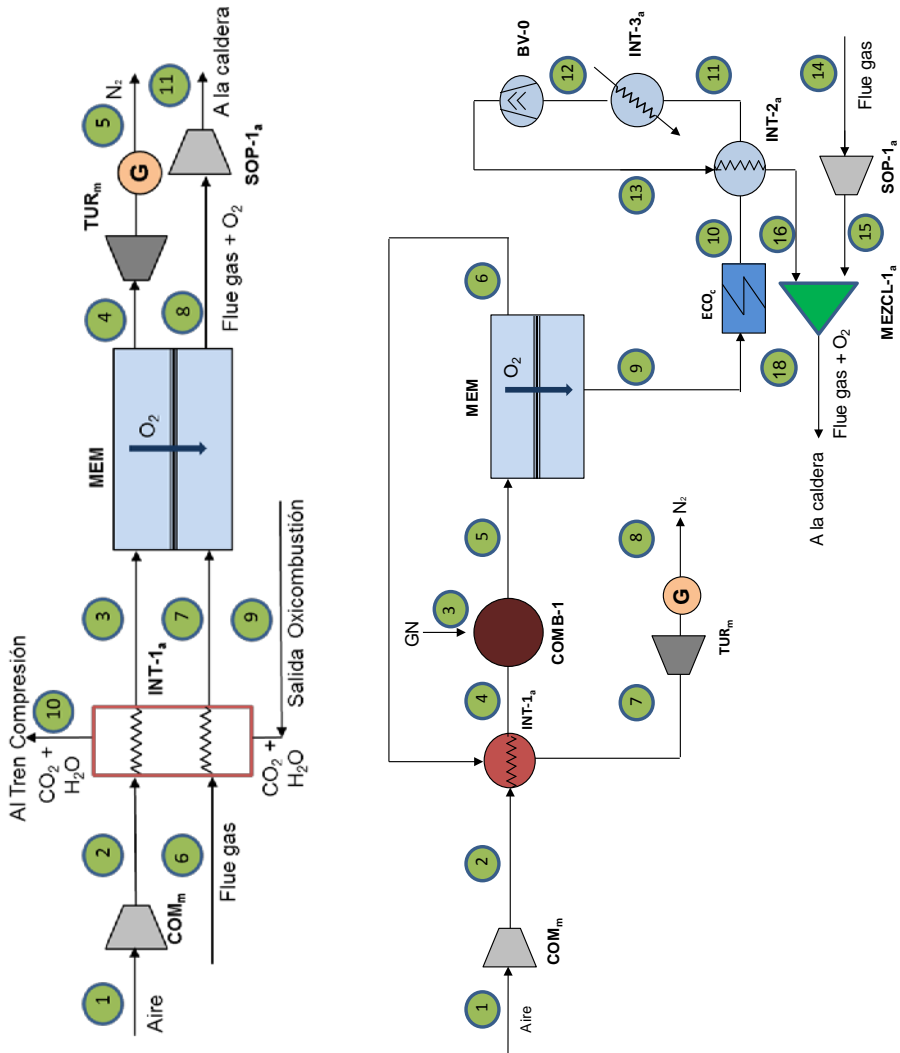


Figura 2-7 Diagramas de flujo de la operación del módulo ITM para la Conf-3 (Imagen de la izquierda) y Conf-4 (Imagen de la derecha)

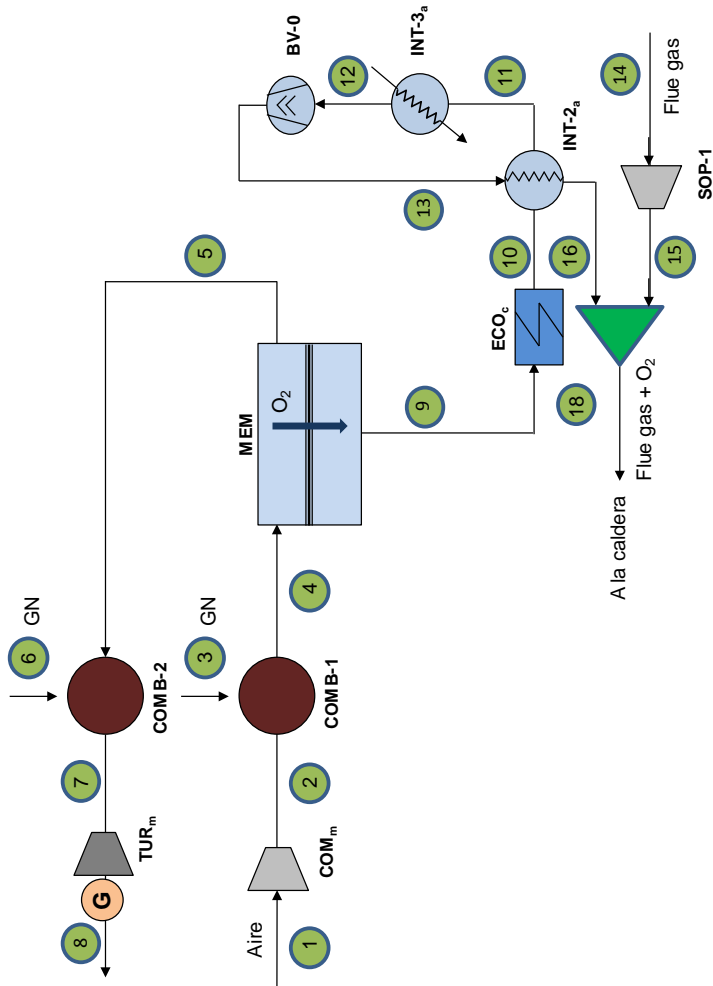


Figura 2–8 Diagramas de flujo de la operación del módulo ITM para la Conf-4 modificado

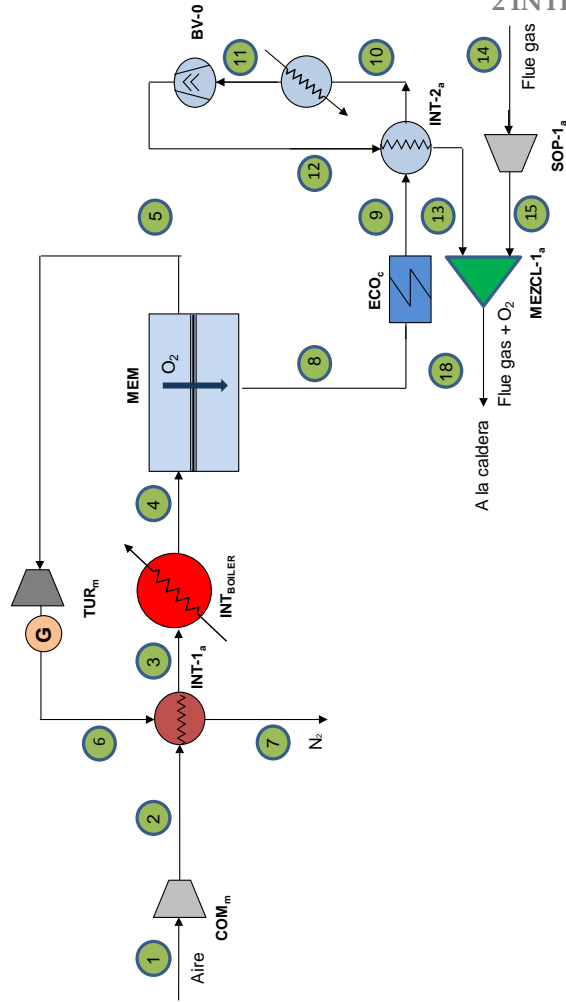


Figura 2-9 Diagrama de flujo de la operación del módulo ITM para la configuración 5 [Castillo, 2011 b; Stadler, 2011; Carbo, 2009]

Además de la configuración seleccionada para la integración del sistema ITM en el proceso de oxidación, existen otros parámetros que definen las condiciones de operación de la membrana [Castillo 2011b; Pfaff and Kather 2009; Armstrong 2002]. Estos parámetros son: el grado de agotamiento y el ratio de presiones parciales de oxígeno.

Grado de agotamiento (R) de la corriente de alimentación: fracción del oxígeno introducido con la corriente de alimentación que es separado por el módulo de membrana. Este parámetro se define a partir de la Ecuación (Ec 2-3) cuando la separación de O_2 sea a vacío.

$$R = \frac{y_{O_2,p} \cdot F_{perm}}{y_{O_2,f} \cdot F_{feed}} \quad (\text{Ec 2-3})$$

donde $y_{O_2,p}$ es la fracción molar de O_2 en el permeado, F_{perm} es el flujo molar de permeado, $y_{O_2,f}$ es la fracción molar de O_2 en la alimentación y F_{feed} el flujo molar de alimentación. En el caso de que se opere con arrastre de gases de combustión, se deberá restar a $y_{O_2,f}$ la fracción de oxígeno que contenga el gas de arrastre a la entrada de la membrana.

El grado de agotamiento viene limitado por la fuerza impulsora aplicada. A medida que el gas de alimentación pasa a través de la unidad ITM se irá agotando de oxígeno. La mínima fracción molar de oxígeno en el rechazo se obtendrá cuando la fuerza impulsora del proceso de transferencia se haga cero. Es decir:

$$(P_{O_2,perm} - P_{O_2,feed}) = 0 \rightarrow (P_{perm} \cdot y_{O_2,p} - P_{feed} \cdot y_{O_2,r}) = 0 \rightarrow y_{O_2,r} = \frac{P_{perm}}{P_{feed}} \quad (\text{Ec 2-4})$$

donde $P_{O_2,p}$ es la presión parcial de O_2 en el permeado, $P_{O_2,f}$ es la presión parcial de O_2 en la alimentación, P_{perm} , la presión en el lado de permeado, P_{feed} , la presión en el lado de alimentación, $y_{O_2,r}$ la fracción molar de O_2 en el rechazo e $y_{O_2,p}$, la fracción molar de O_2 en el permeado, y cuyo valor puede aproximarse a 1. El valor de $y_{O_2,r}$, calculado en Ec 2-4, representa el máximo grado de agotamiento teórico (RT), cuyo valor puede calcularse mediante la Ecuación Ec 2-5:

$$R_T = 1 - \frac{(1 - y_{O_2,f})}{y_{O_2,f}} \cdot \frac{P_{perm}}{(P_{feed} - P_{perm})} \quad (\text{Ec 2-5})$$

Para el correcto funcionamiento de una membrana ITM, el grado de agotamiento (R) se encuentra entre un 25-85% de la recuperación teórica (RT)

[Armstrong 2002]. Esto permite calcular el caudal de alimentación a la membrana a partir de la siguiente expresión [Armstrong 2002]:

$$F_{feed} = \frac{F_{perm}}{R \cdot y_{O_2,f}} \quad (\text{Ec 2-6})$$

Ratio de presiones parciales de oxígeno en la membrana (π_{Mem}): parámetro que relaciona la presión parcial de oxígeno en los extremos del proceso de separación en la membrana:

$$\pi_{Mem} = \frac{\pi_{feed} + \pi_{ret}}{2} \quad (\text{Ec 2-7})$$

donde π_{feed} es la relación de presiones parciales de oxígeno a la entrada de la membrana y π_{ret} es relación de presiones parciales de oxígeno a la salida de la membrana.

Las expresiones de π_{feed} y π_{ret} cambiarán de acuerdo al modo de operación (separación con o sin gases de arrastre en iso/contracorriente) [Castillo 2011b; Franz Beggel et al. 2009; Pfaff et al.2009]:

a. Operación a vacío:

$$\pi_{feed} = \frac{PO_{2,feed}}{PO_{2,perm}} \quad (\text{Ec 2-8}) \quad \pi_{ret} = \frac{PO_{2,ret}}{PO_{2,perm}} \quad (\text{Ec 2-9})$$

b. Operación con gases de arrastre en contracorriente:

$$\pi_{feed} = \frac{PO_{2,feed}}{PO_{2,perm}} \quad (\text{Ec 2-10}) \quad \pi_{ret} = \frac{PO_{2,ret}}{PO_{2,FG}} \quad (\text{Ec 2-11})$$

Donde $PO_{2,FG}$: es la presión parcial de oxígeno en el gas de arrastre.

c. Operación con gases de arrastre en isocorriente:

$$\pi_{feed} = \frac{PO_{2,feed}}{PO_{2,FG}} \quad (\text{Ec 2-12}) \quad \pi_{ret} = \frac{PO_{2,ret}}{PO_{2,perm}} \quad (\text{Ec 2-13})$$

Teniendo en cuenta todo lo anterior, a continuación, se adjuntan las Tablas 2-3, 2-4 y 2-5, que resumen los datos operacionales disponibles en la bibliografía para cada configuración descrita. Además de los parámetros anteriormente definidos, en las tablas se incluyen las temperaturas T_{feed} y T_{perm} correspondientes a alimentación y permeado respectivamente.

Tabla 2-3 Condiciones de operación de sistemas ITM para su integración en procesos de generación eléctrica en modo oxidación

| Parámetro | Referencias | | | | |
|--------------------------------|---------------------------|------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | <i>Dorris et al. 2016</i> | <i>Chen 2014</i> | <i>Kotowicz et al. 2014</i> | <i>Chiesa et al. 2013</i> | <i>Morska et al. 2012</i> |
| $T_{feed}/T_{perm}(^{\circ}C)$ | 500/500 | 950/ | 850 | 800/800 | 750-850 |
| $P_{feed}/P_{perm}(bar(a))$ | 1.55/1,19 | 10/1,7 | 13,82/2,46 | 10,95/- | 30-2/1 |
| R | 95 | 84 | 100 | 80 | 40-100 |
| Modo de operación | Vacío | Arrastre | Vacío | Vacío | Arrastre |
| Corrientes Alim/Perm | - | Contracorriente | - | - | Contracorriente |
| Π_{Mem}/Π_{ret} | -- | 3,53/0,336 | 1,2/- | -/- | - |
| Tipo de configuración | 4 | 1 | 5 | 5 | 1 |

Tabla 2-4 Condiciones de operación de sistemas ITM para su integración en procesos de generación eléctrica en modo oxicomustión (cont. a)

| Parámetro | Referencias | | | | |
|--------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|---------------------|----------------------|
| | Mancini 2011 | Castillo 2011a | M. Gambini 2011 | Stadler et al. 2011 | Verbaere et al. 2011 |
| $T_{feed}/T_{perm}(^{\circ}C)$ | 700/900 | 850/850 | 800/750 | 750/850 | 825-750/825-750 |
| $P_{feed}/P_{perm}(bar(a))$ | 10/10 | 10/10 | 10-20/1,2 | 20/- | 10-30/0,85 |
| R | 75-25 | 50-90 | 60-75 | 90 | 90 |
| Modo de operación | Arrastre | Vacío | Arrastre/vacío | Arrastre | Arrastre/vacío |
| Corrientes Alim/Perm | Contracorriente /Isocorriente | - | Contracorriente | Contracorriente | Contracorriente |
| Π_{Mem}/Π_{ret} | 1,52-4,26/- | 2,8-9,2/2 | - | 26/- | 20/- |
| Tipo de configuración | 1/3 | 5 | 1/4 | 1 | 1/5 |

Tabla 2-5 Condiciones de operación de sistemas ITM para su integración en procesos de generación eléctrica en modo oxidación (con. b)

| Parámetro | Referencias | | | | | |
|---------------------------------|----------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------|------------------|----------------------------------|
| | <i>Engels, 2010</i> | <i>Beggel, 2009_a</i> | <i>Carbo, 2009</i> | <i>Pfaff, 2009</i> | <i>Doe, 2007</i> | <i>Foy, 2007</i> |
| T_{feed}/T_{perm} (°C) | 744-825/825-844 | 850-850 | 800/800 | 850/850 | 802/802 | 927-825/ 700-850 |
| P_{feed}/P_{perm} (bar(a)) | 12-17/ 0,642-0,89 | 5-20/ 0,001-0,08 | 18/- | - | 13,8/0,7 | 14,74-20/ 17,1-20 |
| R | 50-81 | 50-90 | - | 90 | 70 | 25-60 |
| Modo de operación | Arrastre/vacío | Vacío | Arrastre | Arrastre | Vacío | Arrastre |
| Corrientes Alim/Perm | Contracorriente/- | - | Contracorriente | Contracorriente | - | Isocorriente/ Contracorriente |
| Π_{Mem}/Π_{ret} | - | -/≥1 | - | 25/- | 0,13/- | 1,5-12,4/- |
| Tipo de configuración | 1/4' | 5 | 2 | 3 | 4 | 1 |

Atendiendo a la información resumida en las tres últimas tablas y, con objeto de homogeneizar los parámetros de operación para desarrollar un estudio comparativo de las distintas configuraciones ITM, se llega a las siguientes observaciones:

- La mayoría de las investigaciones utilizadas se decantan por sistemas ITM basados en la configuración 1. El 42 % de los trabajos evalúa integraciones del proceso de oxidación con sistemas ITM en modo vacío, de los cuales el 23% se inclina por la configuración 5. Como consecuencia de la poca información disponible referente a las configuraciones 3 y 4-modificada, no se tendrá en cuenta para el estudio de este trabajo.

- El valor de R oscila entre 25 y 100 %, siendo el 75 % el valor que más se repite. En los estudios donde se comparan las dos vías de crear la fuerza impulsora en una membrana ITM [M. Gambini 2011; Mancini 2011; Verbaere et al. 2011; Engels et al. 2010], siempre se fija un grado de separación R mayor en el modo 4-end.
- Con respecto al Ratio de presiones parciales, el $\Pi_{\text{Mem, promedio}}$ oscila entre 1,5 –10 y 4 – 26, para un sistema 3-end y 4-end, respectivamente.
- En cuanto a las condiciones de presión y temperatura, se observa cierta concordancia en los diferentes estudios, obteniendo un valor promedio igual a 850 °C y 15 bar en la corriente de alimentación. En el lado permeado, la condición promedio de presión entre 0,6 – 8 bar.

2.2.4 Naturaleza, composición y geometría

La naturaleza, composición y geometría del material son aspectos que, del mismo modo que las condiciones de operación, deben considerarse si el objetivo es analizar todos los aspectos geométricos para desarrollar un dispositivo ITM que permita pasar a una escala superior.

Naturaleza y composición

En el presente sub-apartado se procede a describir el estado actual de aquellos materiales cerámicos que son aptos para la fabricación de membranas de intercambio iónico. Para ello, las características que debe presentar un buen material como membrana ITM [Mancini 2011; Bose 2009; A.F. Sammells 2006] son:

- Alta selectividad y permeabilidad para el transporte de componentes específicos. En este caso, el material debe presentar una permeabilidad al oxígeno muy superior a la del nitrógeno.
- Presentar elevada conductividad de iones oxígeno, así como elevada conductividad de electrones.
- Bajo coste, bajo requerimiento energético y simplicidad operativa.
- Buena estabilidad térmica y química en condiciones operativas.
- Construcción con una capa lo más fina posible, pero con la suficiente fuerza y robustez para evitar el fallo mecánico.

En la siguiente tabla se resume los valores recomendados de cada una de estas propiedades, con vista a conseguir un correcto funcionamiento, incluyendo los valores máximos y mínimos.

Tabla 2-6 Propiedades de materiales para ser utilizados como membranas cerámicas de transporte de oxígeno [A.F. Sammells 2006]

| Propiedad | Unidad | Máximo | Mínimo | Valor adecuado |
|--|---------------------|-----------|-----------|----------------------|
| Conductividad iónica de oxígeno | S/cm | N/A | 1 | 2 – 4 |
| Conductividad electrónica | S/cm | N/A | 5 | 20 – 500 |
| Coefficiente de intercambio superficial de oxígeno | cm/s | N/A | 10^{-7} | $10^{-5} - 10^{-7}$ |
| Coefficiente de expansión térmica | ppm/k | 20 | 8 | 12 – 17 |
| Coefficiente de expansión química | % | 0,25 | -0,25 | 0 – 0,01 |
| Velocidad de deformación | cm/s | 10^{-8} | N/A | $10^{-9} - 10^{-11}$ |
| Tolerancia en CO ₂ | bar CO ₂ | N/A | 0,1 | 0,6 – 1 |

Entre los muchos tipos de estructuras disponibles, los materiales de tipo fluorita o perovskita son los mejores en términos de propiedades de permeación de oxígeno [Grabowska 2016; Blanco and Fuertes 2015; García 2012; Escolástico 2012]. Otros compuestos que disponen de buenas propiedades de conducción mixta son lo que presentan estructuras como pirocloro ($A_2B_2O_7$), brownmillerita ($A_2B_2O_5$), series Ruddlesden-Popper ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$), estructuras ortorrómbicas tipo K_2NiF_4 y compuestos tipo $Sr_4Fe_{6-x}Co_xO_{13}$. No obstante, dichos materiales no presentan tan buenas propiedades como la fluorita o perovskita, por lo que resultan de menor interés en el campo de la separación de oxígeno quedando, por tanto, fuera del alcance de esta Tesis doctoral. En la Figura 2-10, se presenta un esquema en el que se incluyen las estructuras más utilizadas para fabricar una membrana de

conducción mixta de tipo Fluorita y Perovskita, incluyendo las abreviaturas de las especies químicas utilizadas durante la síntesis del material mediante dopaje⁵. Así mismo, en dicha figura se ha incluido las especies químicas que pueden sustituir, total o parcialmente, a las especies principales que constituyen a la estructura de la membrana.

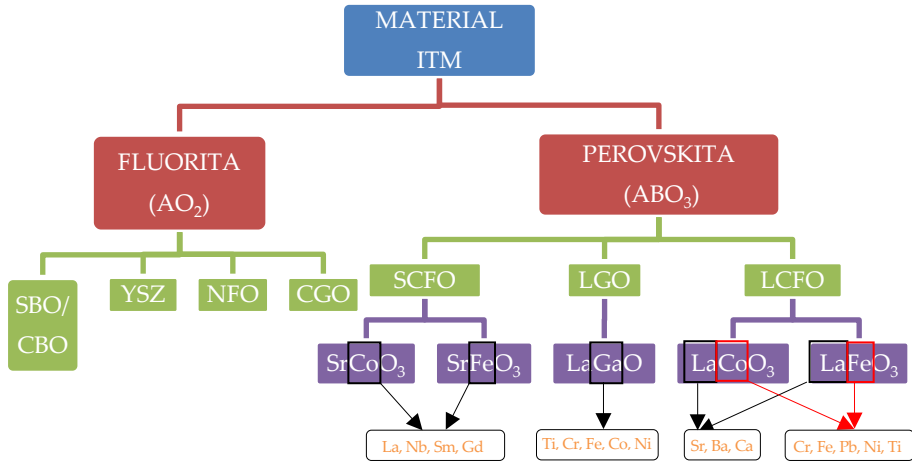


Figura 2–10 Estructuras químicas típicas de una membrana ITM, incluyendo las especies químicas que pueden utilizarse para el dopaje [*Elaboración propia*]

A continuación se procede a describir las características, ventajas e inconvenientes de cada una de las estructuras incluidas en la Figura 2-10:

- Fluorita

La estructura tipo fluorita (AO_2), consiste en una estructura cúbica (Figura 2–11) de caras centradas donde todas las posiciones tetraédricas simples están ocupadas por los aniones mientras que los cationes forman un empaquetado cúbico compacto. De esta manera, los cationes tienen una coordinación hexaédrica y ocupan los vértices, dejando a los aniones en el centro.

⁵ Llámese “dopaje” a la adición de una cierta cantidad de distintas especies químicas durante la síntesis de la membrana ITM.

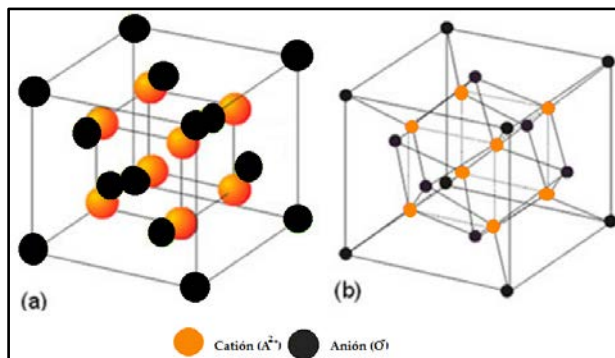


Figura 2–11 Estructura de la fluorita: 3 dimensiones (imagen de la izquierda), proyección sobreplano (imagen de la derecha) [Adaptado de T.C 2006]

Un aspecto a destacar de los materiales con estructura fluorita es que poseen alta conductividad eléctrica, debido principalmente a la movilidad de los iones de oxígeno. Además, tiende a presentar cationes ocupando todos los sitios catiónicos mientras que muchos de los espacios de oxígeno quedan vacíos. Estas vacantes de oxígeno en la estructura cristalina son los efectos puntuales dominantes y responsables de la conducción iónica, permitiendo su uso como membrana ITM [García 2012; Gil 2006].

Los materiales más conocidos de este tipo de estructura son el óxido de bismuto estabilizado (SBO) o $Ce_{1-x}B_xO_{2-x}$ (B=Lantánidos) por su elevada conductividad iónica y estabilidad química frente a materiales tipo perovskita. Así mismo, la fluorita comúnmente conocida como YSZ (óxido de circonio (ZrO_2) estabilizado con itrio (Y_2O_3), es bastante utilizada en los procesos de separación por su bajo precio y alta disponibilidad [M. Balanguer et al. 2013; Foy 2007; Gil 2006]. Recientemente, se están realizando una serie de investigaciones en las que se realizan mezclas de materiales de fluorita $NiFeO_4$ (NFO) con $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO) con vista a obtener un compuesto estable a los gases ácidos como el CO_2 [M. Balanguer et al. 2013].

Las propiedades de estos materiales han sido ampliamente estudiados [Carolan et al. 2001; Subbarao et al.1984] y, como conclusión de estos estudio se puede decir que la principal ventaja de estos materiales es su elevada estabilidad química y térmica en comparación con la mayoría de las perovskita, lo que implica a que

sean capaces de tolerar condiciones más extremas en un dispositivo de separación de oxígeno. También muestran una buena toleración tanto al CO₂ como al vapor. La dificultad se encuentra, por un lado, en el coste de estos materiales que imposibilita su incorporación a dispositivos comerciales. Así mismo, resulta difícil encontrar un material electrónicamente conductor, lo cual conlleva que el flujo de oxígeno permeado sea inferior con respecto al grupo perovskita [Foy 2007; Carolan et al. 2001], $6 \cdot 10^{-11}$ - $1,19 \cdot 10^{-5}$ mol/scm² frente a $1 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$, respectivamente⁶.

- Perovskita

El segundo tipo de material objeto de estudio y, más comúnmente utilizado para este tipo de aplicaciones, es la **estructura tipo perovskita (ABO₃)**. Adicionalmente, este tipo de material es el nombre de un grupo de cristales que toman la misma estructura o, lo que es lo mismo, las perovskitas cerámicas (sólidos que combinan elementos metálicos con no metálicos) que tienen la disposición atómica de CaTiO₃. Por lo general, presentan comportamiento aislante y una amplia gama de propiedades ferro, piezoeléctricas, piroeléctricas y efectos electroópticos. Por tanto, estos materiales han sido utilizados como materiales eléctricos, estructurales, magnéticos y refractarios en numerosas aplicaciones [Grabowska 2016; Blanco et al. 2015].

En su forma ideal, las perovskitas presentan una expresión generalizada ABX₃, formando estructuras cúbicas compuesta por una mezcla de dos o más elementos intercalados en las posiciones A y B de dicha estructura [Médecine et al. 2011; Donkelaar 2015; Foy 2007]. Los átomos A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva), a diferencia del átomo X que son aniones no metálicos (iones con carga negativa, generalmente oxígeno). El catión A, átomo de mayor radio atómico de la estructura, se encuentra en el centro del cubo; el catión B, con un radio iónico más pequeño, ocupa los ocho vértices mientras que en el centro de las aristas de la celda cúbica se encuentran centrados los aniones del oxígeno, tal como se observa en la Figura 2-12.

⁶ Valores promedios obtenidos tras analizar los datos operativos comprendidos entre las Tablas 2-8 y 2-12

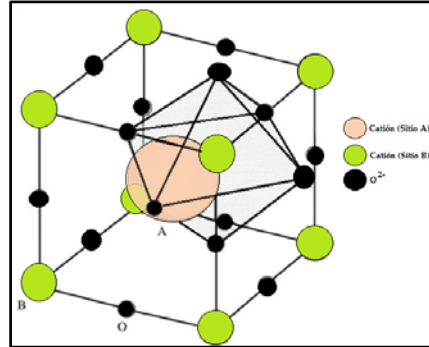


Figura 2–12 Estructura de la perovskita [Adaptado de Alarcon 2011]

En el caso de la posición A, los elementos que pueden ser utilizados son los pertenecientes al grupo de los alcalinos o alcalinotérreos como calcio, bario, potasio, estroncio o, en general, al grupo de tierras raras como el grupo de los lantánidos correspondientes a los elementos de transición interna (Figura 2-13). La selección de A se basa en lograr una baja expansión de la fase densa con la temperatura [Bose, 2009]. En este sentido, el cobre proporciona un mejor control sobre los cambios dimensionales frente a la mezcla de cobalto y hierro.

Alcalino-térreos (A)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------|----------------------|--------------------|---------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-------------------|--------------------|----------------------|----------------------|-----|
| H 1 -1,1 | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li 1 2 | Be 2 2,3,4,5 | Posición | | | | | | | | | | B 3 2,4 | C 4 1,2,3,4 | N 5 -2,-1 | O 6 -2,2,4,6 | F 7 -1,1,3,5 | Ne |
| Na 1 3 | Mg 2 3 | | | | | | | | | | | Al 3 3 | Si 4 4 | P 5 -3,3,4,5 | S 6 -2,2,4,6 | Cl 7 -1,1,3,5 | Ar |
| K 1 4 | Ca 2 2,3,4,5 | Sc 3 2,3,6 | Ti 4 2,3,4,6,7 | V 5 2,3 | Cr 6 2,3,4,6,7 | Mn 7 2,3 | Fe 8 2,3 | Co 9 1,2,3,4 | Ni 10 2,3 | Cu 11 1,2,3,4 | Zn 12 2 | Ga 13 3 | Ge 14 2,4 | As 15 -3,3,5 | Se 16 -2,2,4,6 | Br 17 -1,1,3,5 | Kr |
| Rb 1 4 | Sr 2 2,3,4,5 | Y 3 2,3,4,5 | Zr 4 2,3,4,5 | Nb 5 2,3,4,5,6 | Mo 6 2,3,4,5,6 | Tc 7 4,7 | Ru 8 2,3,4,6,8 | Rh 9 3 | Pd 10 1,2,4,6 | Ag 11 1,2,3,4 | Cd 12 3 | In 13 2,4 | Sn 14 2,4 | Sb 15 -3,3,5 | Te 16 -2,2,4,6 | I 17 -1,1,3,5 | Xe |
| Cs 1 4 | Ba 2 2,3,4,5 | La 3 2,3,4,5,6 | Hf 4 2,3,4,5 | Ta 5 4,6 | W 6 4 | Re 7 4 | Os 8 3,4 | Ir 9 3,4 | Pt 10 2,4 | Au 11 1,3 | Hg 12 1,2 | Tl 13 1,3 | Pb 14 2,4 | Bi 15 -3,3,5 | Po 16 -2,2,4 | At 17 -1,1 | Rn |
| Fr 1 4 | Ra 2 2,3,4,5 | Ac 3 4 | Rf 4 4,5 | Db 5 5,6 | Sg 6 6,7 | Bh 7 7 | Hs 8 8 | Mt 9 7 | Ds 10 8 | Rg 11 8 | Cn 12 9 | Uut 13 9 | Fl 14 9 | Uup 15 9 | Lv 16 10 | Uus 17 10 | Uuo |
| Alcalino (A) | | | | | | | | | | | | | | | | Lantánidos (A) | |
| | | Ce 3 2,3,4 | Pr 3 3 | Nd 3 3 | Pm 3 3 | Sm 3 2,3 | Eu 3 3 | Gd 3 3 | Tb 3 3 | Dy 3 3 | Ho 3 3 | Er 3 3 | Tm 3 3 | Yb 3 3 | Lu 3 3 | | |
| | | Th 4 4 | Pa 5 5 | U 6 6 | Np 6 6 | Pu 6 4 | Am 6 3 | Cm 6 3 | Bk 6 3 | Cf 6 3 | Es 6 3 | Fm 6 3 | Md 6 3 | No 6 2 | Lr 6 3 | | |

Figura 2–13 Elementos pertenecientes a la posición A y B dentro de la tabla periódica

En cuanto a la posición de B de la estructura de la perovskita, los elementos que pueden ocupar dicha posición son metales de transición como Fe, Mn, Cr, Mo y Co, puesto que se ha demostrado que poseen una excelente conductividad de iones de oxígeno y alta permeabilidad de este mismo gas [Leo et al. 2009]. Su estructura ortorrómbica permite que esta sea muy estable a altas temperaturas [Médecine et al. 2011; Leo et al. 2009].

En un marco donde la estructura tipo perovskita presenta una amplia gama de variantes, la mayoría de los materiales incluye familias importantes como “Sr (Co, Fe) O_{3-δ} o SCFO”, “La (Co, Fe) O_{3-δ} o LCFO” y “LaGaO_{3-δ} o LGO”. El aumento de la conductividad iónica y/o la conductividad electrónica y la mejora de la estabilidad de los materiales son las principales tareas en el desarrollo actual de los materiales y membranas, puesto que influye significativamente en la permeabilidad del oxígeno [Médecine et al. 2011; Li 2007]. Estudios recientes muestran que los materiales más prometedores son los siguientes:

1) Sr (Co, Fe) O_{3-δ} (SCFO)

Los óxidos de perovskita basados en materiales SrCoO₃ y SrFeO₃ han sido estudiados extensamente, ya que presentan una alta velocidad de permeación de oxígeno (0,023 mol/m²·s a 850°C [Li, 2007]) frente a otros óxidos. Según los estudios, las propiedades de estos materiales son muy dependientes de las composiciones químicas, pudiendo cambiar sustancialmente cuando el Sr es parcialmente sustituido por otros iones metálicos con diferentes valencias usando estrategias de dopaje. En consecuencia, el catión de dopaje y su concentración afectan notablemente al rendimiento, incluyendo la conductividad eléctrica total, el número de transferencia iónica y la estabilidad de fase. La deficiencia de cationes en el sub-conjunto B de SCFO tiene una menor influencia sobre la permeabilidad en comparación con la del subconjunto A. Tanto la permeabilidad al oxígeno como la conductividad iónica de los óxidos disminuyen al mismo tiempo que disminuyen el radio medio de los cationes en el subconjunto A. Por ejemplo, los materiales Sr_{0,7}M_{0,3}CoO_{3-δ} (M = La, Nd, Sm, Gd), la secuencia por la que se reduce es La > Nd > Sm > Gd.

Además del efecto de la conductividad iónica y electrónica, la permeabilidad a través de este tipo de materiales depende de la tasa de intercambio de oxígeno entre los óxidos y la fase gaseosa. En consecuencia, algún tipo de modificación de la superficie de los óxidos como un tratamiento con ácido podría mejorar mucho la

permeabilidad al oxígeno. Miura et al. atribuyeron este resultado a la eliminación de algunas impurezas, como SrO, por el tratamiento con ácido [Li 2007].

2) La (Co, Fe) O_{3-δ} (LCFO)

Las cerámicas basadas en la estructura llamada LCFO son otro tipo de conductores mixtos donde su conductividad iónica es mucho más baja que la electrónica (pudiendo alcanzar un valor de hasta 1.000 S/cm). Por lo tanto, la conductividad iónica es el factor limitante de caudal para el permeado de oxígeno. En comparación con el SCFO, la permeabilidad de este material es mucho menor, aunque los problemas derivados por los SCFO se ven minimizados [Médecine et al. 2011; Li 2007].

Al igual que en los materiales SCFO, los cationes de este tipo de estructuras pueden ser sustituidos parcialmente. En este caso, el catión La del material puede ser parcialmente sustituidos por cationes metálicos M²⁺ (Sr, Ba, Ca) y en el caso de la posición del catión B, la sustitución parcial por otros cationes incluyen galio, cromo, hierro, plomo o níquel. La sustitución parcial del catión B fue estudiado por Kharton et al [Li 2007] y demostraron que los flujos de permeación de oxígeno, las conductividades y expansiones térmicas de LaCo_{1-x}Cr_xO₃ disminuyen con el aumento de cromo. Su estudio demostró que la introducción de níquel en el cobalto provocaba una fuerte disminución en la conductividad iónica y un aumento de la conductividad electrónica. Finalmente, la sustitución del cobalto por titanio en los óxidos condujo a un aumento en la expansión térmica, así como de conductividades iónicas y electrónicas del oxígeno.

3) LaGaO₃ (LGO)

En el caso de las cerámicas con estructura del tipo LGO, su conductividad iónica es mucho más elevada frente a la conductividad electrónica [Kharton et al. 1999]. LaGaO₃ también muestra un coeficiente de expansión térmica relativamente baja (TEC) y un gran dominio electrolítico [Li 2007]. Kharton et al. investigaron los efectos de los diferentes dopantes catiónicos (titanio, cromo, hierro, cobalto, níquel) y las concentraciones de contaminantes sobre las propiedades fisicoquímicas y de transporte de los materiales a base de LaGaO₃. Según dichos estudios, la sustitución de Ga con cationes de valencia más altos (titanio, cromo) disminuye la conductividad iónica, mientras que pequeñas cantidades de hierro o cobalto (~ 5%)

aumentan la conductividad iónica. Las perovskitas $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ ($x=0,2-0,5$) tienen flujos de permeación de oxígeno significativos, así como coeficientes de expansión térmica [Li 2007].

En resumen, la estructura perovskita presenta una serie de características y propiedades en base a su composición ideal basada en la forma ABX_3 . El número de estructuras derivadas de la perovskita se incrementa notablemente cuando se considera la sustitución catiónica parcial en la estructura ABX_3 , dando lugar a nuevas estructuras conocidas como perovskitas complejas. Si la sustitución sólo tiene lugar en un sitio cristalográfico, por ejemplo, $\text{A}(\text{BB}')\text{O}_3$ o $(\text{AA}')\text{BO}_3$ donde A, A', B y B' son cationes diferentes, se denominan perovskitas dobles. Si la sustitución se da simultáneamente en ambos sitios, $(\text{AA}'\text{BB}')\text{O}_3$, se denominan perovskitas cuádruples como es el caso de la membrana de conducción mixta preferida cuya composición es del tipo " $\text{La}_x\text{A}'_x\text{Co}_y\text{Fe}_y\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ " [Bose 2009]. Esta composición también proporciona una resistencia superior en presencia de humedad y existen estudios en los que se describen las elecciones de los cationes A, A', B y B', en un régimen de temperatura, para superar los problemas de la degradación de los óxidos causados por el efecto del dióxido de carbono [Bose 2009]. En cuanto a impurezas como el dióxido de azufre, sería aconsejable considerarlo puesto que pueden atacar a las membranas y reducir el rendimiento y el contenido de oxígeno permeado. Aunque existen pocas investigaciones al respecto, se ha observado que cada composición de membrana tiene un umbral crítico en cuanto al SO_2 que, por encima de dicho valor, el dióxido de azufre reaccionará con alguna especie reactiva presente en el material [Bose 2009].

A continuación, en las Tablas 2-8, 2-9, 2-10, 2-11 y 2-12 se presentan los valores característicos de los materiales ITM estudiados en las últimas décadas por distintos investigadores.

Tabla 2-7 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo fluorita y perovskita registrados en la bibliografía

| Composición | Conductividad (800 -1.000°C) σ (S/cm) | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|--|---|--|---|
| 60 NF ₂ O ₄ -40 CeTb _{0,8} O _{2-δ} , 0,7 <i>mm</i> | | (12,61 – 14,84) × 10 ⁻³ | Balanguer, 2013 |
| 40 NF ₂ O ₄ -60 CeTb _{0,8} O _{2-δ} , 0,7 <i>mm</i> | | | |
| Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95} , 1,35 mm | | (6 × 10 ⁻⁷ – 5,95 × 10 ⁻³) | Ramanchabdra, 2016 |
| Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95} , 1,2-0,03 mm | | (0,05-119) × 10 ⁻³ | Zang, 2015 Corbel, 2005 |
| BaBi _{0,5} Co _{0,2} Fe _{0,3} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (2,789 – 5,589) × 10 ⁻³ | Chao, 2000 |
| BaBi _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,4} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (3,064 – 5,98) × 10 ⁻³ | |
| BaBi _{0,2} Co _{0,2} Fe _{0,6} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (29,68 – 14,8) × 10 ⁻³ | |
| BaCe _{0,4} Fe _{0,6} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (0,74 – 1,786) × 10 ⁻³ | |
| BaCe _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (0,94 – 2,902) × 10 ⁻³ | Sunarso, 2008 |
| BaCe _{0,15} Fe _{0,85} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (1,68 – 3,891) × 10 ⁻³ | |
| BaFeCoZrO _{3-δ} , 1,5 mm | | | Doz, 2009 |
| Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} , 1,5 mm | 0,06 – 0,1 | (0,67 – 1,15) × 10 ⁻³ | Chen, 2014 Baumann 2011; Li, 2006; Chao, 2000b |
| Ba _{0,5} Sr _{0,5} Zn _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} , 1,45 mm | | (11,16 – 26,04) × 10 ⁻³ | Sunarso, 2008 |

Tabla 2-8 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía(cont. a)

| Composición | Conductividad (800 - 1.000 °C) σ (S/cm) | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|---|---|--|----------------------------|
| Ba _{0,5} Ti _{0,2} Co _{0,4} Fe _{0,8} O _{3-δ} , 1,2 mm | | (6,696) x 10 ⁻² | Sunarso, 2008 |
| Ba _{0,5} Ti _{0,2} Co _{0,5} Fe _{0,3} O _{3-δ} , 1,2 mm | | (4,836) x 10 ⁻² | |
| SrCo _{0,33} Fe _{0,67} O _{3-δ} , 1,5 mm | ≈ 100 | (0,89 - 2,06) x 10 ⁻² | Li, 2006 |
| SrCo _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} , 1,5 mm | ≈ 100 | (4,3 - 9,3) x 10 ⁻³ | Shao, 2008 |
| SrFeCo _{0,5} O _x , 2,9 mm | 17 - 7 | (29,68 - 14,8) x 10 ⁻³ | Balul, 2006 |
| SrCo _{0,89} Fe _{0,1} Cr _{0,01} O _{3-δ} , 1,4 mm | | 4,7 x 10 ⁻³ | Kharton, 1999 |
| SrCo _{0,85} Fe _{0,1} Cr _{0,05} O _{3-δ} , 1,4 mm | | 5,2 x 10 ⁻³ | |
| SrCo _{0,8} Ti _{0,2} O _{3-δ} , 1,4 mm | ≈ 63,1 - 100 | 4,5 x 10 ⁻³ | Li, 2006; Shao, 2008 |
| SrCo _{0,8} Ti _{0,05} O _{3-δ} , 1,4 mm | | 4,8 x 10 ⁻³ | |
| Gd _{0,6} Sr _{0,4} CoO _{3-δ} , 1,14 mm | | 1,179) x 10 ⁻² | Li, 2006; Sunarso, 2008 |
| CaFe _{0,2} Ti _{0,8} O _{3-δ} , 1,14 mm | 0,06 - 0,1 | (0,32 - 7,79) x 10 ⁻⁵ | Li, 2006; Sunarso, 2008 |
| SrCo _{0,8} Ti _{0,2} O _{3-δ} | ≈ 63,1 - 100 | | Li, 2006 |
| SrCo _{0,9} Nb _{0,2} O _{3-δ} | | 28 x 10 ⁻³ | Zang, 2008 |
| SrM _{0,3} CoO _{3-δ} , 1,4 mm | a 880 °C | (2,6 - 0,41) x 10 ⁻³ | Li, 2006 |
| M (La, Nd, Sm, Gd) | | | |

Tabla 2-9 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía a una temperatura entre 800 – 1.000°C (cont. b)

| Composición | Conductividad (800–1.000 °C) σ (S/cm) | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|--|---|--|---------------|
| $SrFeCo_{0,5}O_{3-\delta}$, 2,9 mm | 7-17 | $(18,55) \times 10^{-3}$ | Balul, 2006 |
| $Sr_{0,97}Fe_{0,8}Ti_{0,2}O_{3-\delta}$, 1,0 mm | 10 – 31,6 | $(0,66 – 3,98) \times 10^{-3}$ | Li, 2006; |
| $Sr_{0,97}Fe_{0,4}Ti_{0,6}O_{3-\delta}$, 1,0 mm | ≈ 1 | $(0,25 – 1,12) \times 10^{-3}$ | Kharton, 1999 |
| $SrLa_xCoO_{3-\delta}$, 1,4 mm ($x=0,3-0,35$) | | $(2,8 – 1,71) \times 10^{-3}$ | Li, 2006 |
| $La_{0,6}Ca_{0,4}CoO_{3-\delta}$ | | $3,54 \times 10^{-6}$ | Lemes, 2014 |
| $LaCoMO_{3-\delta}$, 1,0 mm | ≈ 800 | $1,86 \times 10^{-3}$ | Li, 2006 |
| $LaCo_{0,9}Cr_{0,1}O_{3-\delta}$, 1,4 mm | 400 – 500 | $(0,4 – 0,8) \times 10^{-3}$ | |
| $LaCo_{0,8}Cr_{0,2}O_{3-\delta}$, 1,4 mm | ≈ 355 | | Li, 2006; |
| $LaCo_{0,7}Cr_{0,3}O_{3-\delta}$, 1,4 mm | 316 – 355 | | Kharton, 1999 |
| $LaCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, 1,5 mm | | $1,1 \times 10^{-5}$ | Teraoka, 1988 |
| $LaCo_{0,4}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$, 1,5 mm | | 0 | Teraoka, 1985 |
| $LaCo_{0,6}Cr_{0,4}O_{3-\delta}$, 1,4 mm | 158 – 200 | | Li, 2006 |
| $LaCo_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$ | ≈ 1.000 | $(0,4 – 1,2) \times 10^{-3}$ | Li, 2006 |
| $LaCo_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-\delta}$, 1,0 mm | 630 – 794 | | |
| $LaFe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$, 1,0mm ($x=0,2-0,5$) | 50 – 316 | $(0,43 – 8,6) \times 10^{-4}$ | Li, 2006 |

Tabla 2–10 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía a una temperatura entre 800 – 1.000°C (cont. c)

| Composición | Conductividad σ (S/cm) | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|--|----------------------------------|--|-----------------------|
| LaCo _{0,7} Fe _{0,1} Ni _{0,1} O _{3-δ} | 630 – 660 | (0,46 – 1,08) × 10 ⁻⁵ | |
| LaCo _{0,8} Fe _{0,1} Ni _{0,2} O _{3-δ} | 760 – 800 | (1,68 – 3,20) × 10 ⁻⁵ | |
| LaCo _{0,6} Fe _{0,2} Ni _{0,3} O _{3-δ} | 530 – 580 | (0,27 – 1,17) × 10 ⁻⁵ | Li, 2006 |
| LaCo _{0,5} Fe _{0,2} Ni _{0,3} O _{3-δ} | 470 – 500 | (1,57 – 3,11) × 10 ⁻⁵ | |
| La _{0,3} Sr _{0,7} CoO _{3-δ} , 1,15 mm | | | |
| La _{0,2} Sr _{0,8} CoO _{3-δ} , 0,5 mm | | (0,32 – 1) × 10 ⁻² | Li, 2006 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} CoO _{3-δ} , 2 mm | 0,028 – 0,003 | 5,011 × 10 ⁻⁴ | Van der Haar, 2007 |
| La _{0,5} Sr _{0,5} CoO _{3-δ} , 2 mm | 0,27 – 0,18 | 1,99 × 10 ⁻⁷ | |
| La _{0,5} Sr _{0,5} CoO _{3-δ} , 2 m | 0,2 – 0,04 | 5,012 × 10 ⁻³ | |
| La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} | 252 | (0,3 – 3,0) × 10 ⁻² | García-Fayos, 2015 |
| La _{0,4} Sr _{0,6} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} | 219 | | Li, 2006 |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} | 120 | (1,1 – 8,9) × 10 ⁻² | Bosé, 2009 |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} | 310 | (2,5 – 8,3) × 10 ⁻² | Dexter, 2009 |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} | | (1,9 – 6,6) × 10 ⁻⁴ | |
| La _{0,6} Sr _{0,8} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} | | 4,46 × 10 ⁻⁵ | |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Co _{0,6} Cu _{0,4} O _{3-δ} | 250 – 600 | (1,2 – 6) × 10 ⁻³ | Li, 2006 |
| La _{0,9} Pb _{0,1} FeO _{3-δ} , 1,0 mm | 0,5 – 0,8 | (1 – 2) × 10 ⁻⁴ | Li, 2006 |
| La _{0,8} Pb _{0,2} FeO _{3-δ} , 1,0 mm | 2,5 – 4,0 | a 1.000 °C | Li, 2006 |
| La _{0,7} Pb _{0,3} FeO _{3-δ} , 1,0 mm | 3,5 – 5,0 | | Li, 2006 |

Tabla 2-11 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía (cont. d)

| Composición | Conductividad (800 – 1.000 | | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|--|----------------------------|-----------------|--|----------|
| | °C) | σ (S/cm) | | |
| La _{0,6} Pb _{0,4} FeO _{3-δ} , 1,0 mm | | ≈ 17 | | Li, 2006 |
| LaGa _{0,8} Ni _{0,2} O _{3-δ} | | ≈ 2 | (4,47 – 8,91) × 10 ⁻⁴ | Li, 2006 |
| LaGa _{0,5} Ni _{0,5} O _{3-δ} | | 20 – 32 | | |
| LaGa _{0,4} Co _{0,6} O _{3-δ} | | 12,6 – 63 | | Li, 2006 |
| LaGa _{0,6} Co _{0,4} O _{3-δ} | | 2 – 4 | | |
| LaGa _{0,85} Mg _{0,15} O _{3-δ} | | 0,02 – 0,09 | | Li, 2006 |
| LaGa _{0,4} Mg _{0,2} Cr _{0,4} O _{3-δ} | | 0,32 – 0,33 | | |
| LaGa _{0,4} Mg _{0,2} Fe _{0,4} O _{3-δ} | | ≈ 5 | | |
| LaGa _{0,4} Mg _{0,2} Co _{0,4} O _{3-δ} | | ≈ 18 | (5 – 6,31) × 10 ⁻⁴ | |
| LaGa _{0,3} Mg _{0,1} Co _{0,6} O _{3-δ} | | 79 – 126 | (0,04 – 1) × 10 ⁻⁴ | |
| LaGa _{0,4} Mg _{0,25} Co _{0,35} O _{3-δ} | | 9 – 10 | (3,8 – 5) × 10 ⁻⁴ | |
| | | | | |

A parte de las características mencionadas anteriormente, los óxidos tipo perovskita o relacionados tienen todavía algunas desventajas como:

- Relativa baja permeabilidad al oxígeno. La velocidad de penetración de oxígeno de la mayoría de los materiales de esta clase es inferior a 0,0074 mol/m²·s (1 cm³/cm²·min).
- Presentan una mayor permeabilidad al oxígeno en condiciones oxidantes, pero es termodinámicamente y/o dimensionalmente inestable bajo grandes gradientes de potencial químico de oxígeno tales como aire o metano.
- Muestran una alta reactividad con especies de gases tales como CO₂ a temperaturas inferiores a 1.000 K, lo que lleva a la degradación de dicho

material transcurrido un tiempo. En este sentido, los materiales con niveles altos de dopaje de Sr, Ca o Ba tienen baja tolerancia al dióxido de carbono, sufriendo importantes degradaciones, como consecuencia a su gran facilidad a formar carbonatos. Por el contrario, la mayoría de las perovskitas de hierro tiene una buena estabilidad en los límites de exposición de un dispositivo de separación de oxígeno [Sammells, 2006]. Teniendo en cuenta las especies que podría estar presentes en el material perovskita, las propiedades de interés de los materiales siguen una tendencia sistemática, tal como se observa en la Tabla 2–12, donde el primer elemento enumerado da como resultado el parámetro de valor más alto y el último es el valor más bajo.

Tabla 2–12 Tendencia que presentan los elementos de la perovskita [Sammells, 2006]

| Propiedad | Elementos |
|--|------------------------|
| Conductividad iónica de oxígeno | Co, Fe, Ga, Mn, Cr, Ti |
| Conductividad electrónica | Co, Fe, Mn, Cr, Ga, Ti |
| Coefficiente de intercambio superficial de oxígeno | Co, Fe, Ga, Mn, Cr, Ti |
| Coefficiente de expansión térmica | Co, Fe, Mn, Cr, Ga, Ti |
| Coefficiente de expansión química | Co, Fe, Mn, Cr, Ga, Ti |
| Velocidad de deformación | Ti, Ga, Cr, Mn, Fe, Co |
| Tolerancia en CO ₂ | Ti, Ga, Cr, Mn, Fe, Co |

Geometría

La arquitectura de una membrana es tan variada como el tipo de material a seleccionar e, igualmente importante, para conseguir un correcto y adecuado dispositivo de transporte de oxígeno. En este sentido, el concepto de geometría puede considerarse desde dos puntos de vista: por un lado, se analizará el aspecto físico interno que presenta la membrana tras su sinterización; y por el otro, el modo de empaquetamiento que se somete el material.

Atendiendo al aspecto de la membrana, la configuración típica que suelen presentar es una estructura compuesta por múltiples capas. Cuando una membrana presenta este tipo de configuración se la denomina como membrana asimétrica. Como se ilustra en la Figura 2–14, primero se prepara una capa de un material electro-catalizador para proporcionar resistencia mecánica y una cinética apropiada para maximizar el flujo; seguido por un recubrimiento de una o más capas intermedias de poro fino para facilitar la transferencia de oxígeno fuera de la membrana; finalmente, se encuentra una capa fina y densa de la membrana soportada por una capa macroporosa [Dhavanesan *et al.* 2014; Li 2007; A.F. Sammells 2006].

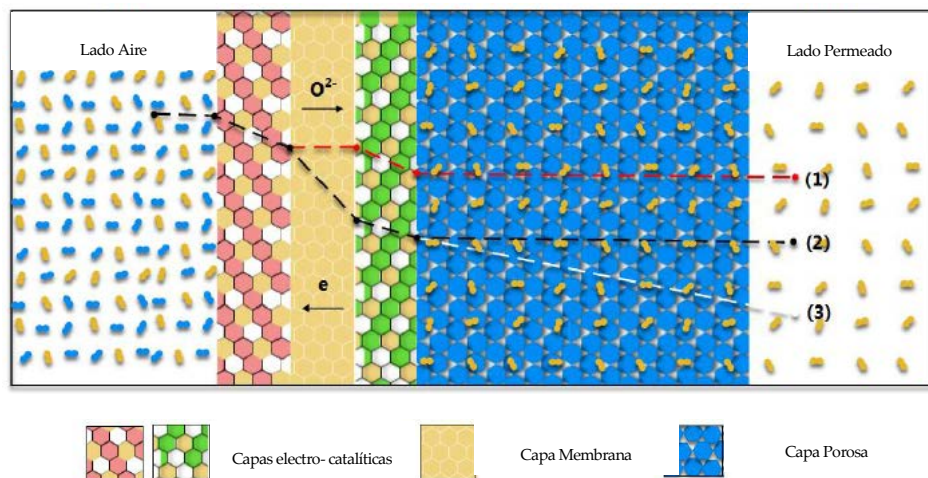


Figura 2–14 Estructura típica de una membranas de transporte iónico [Dhavanesan *et al.* 2014]

Un aspecto a destacar sobre el material poroso es que puede ser un inerte porque no es químicamente activo en el transporte de oxígeno. Esto permite el uso de materiales menos costosos y con mejores características de resistencia [Dhavanesan *et al.* 2014; Bose 2009; A.F. Sammells 2006]. Por otra parte, recientes estudios afirman que la capa electro-catalítica puede ser preparada con actividad catalítica por infiltraciones de nanopartículas de materiales porosos, dando como resultado capas catalíticas de alto rendimiento [Dhavanesan *et al.* 2014].

En cuanto al aspecto geométrico desde el punto de vista del sistema, convencionalmente el material está empaquetado en un dispositivo denominado “módulo de membrana”, el cual presenta distintas configuraciones. Las características que dicho módulo debe presentar son: alta densidad de embalaje, bajo coste de producción, bajo consumo energético y buen control ante variaciones de concentración [A. Basiles 2011; A.F. Sammells 2006]. Debe tenerse en cuenta que, aunque hoy en día, cada uno de las configuraciones existentes están diseñadas para una aplicación específica, la elección del módulo de la membrana depende de [Da Costa et al. 2013; A. Basiles 2011; Drioli et al., n.d]:

- Tipo de problema de separación.
- Facilidad de limpieza, mantenimiento y operación.
- Compactidad del sistema.
- Factor de escala y posibilidad de reemplazo de membrana.

Además del módulo y de la estructura que debe presentar la membrana, es necesario incluir un colector metálico para la recogida de la corriente permeada. Como consecuencia de la gran diferencia de presión a través del módulo, los requisitos de las juntas de “metal-cerámico” o “cuarzo-cerámico” son extremadamente exigente, pudiendo obtenerse una importante disminución en la pureza del producto ante una leve fuga. Por tanto, el sellado seleccionado debe ser químicamente resistente con características mecánicas, químicas y de expansión similar a las del material de la membrana. En este sentido, existen investigaciones que proponen un sellado de oro [García-Fayos et al. 2015; Chen 2014; Serra et al. 2013; Habib et al. 2013; Engels et al. 2010], vermiculita [Meng 2013], plata [Zhu et al. 2009] e incluso de silicona [Tan et al. 2008], aunque la mayoría se decanta por la primera opción. En cuanto a la expansión térmica, el coeficiente de la cerámica debe coincidir con el del colector metálico [A.F. Sammells 2006].

En cuanto a la tipología de los módulos se encuentran: tipo “plana con forma de disco o plate and frame”, “en espiral” o “tubulares” (Figura 2-15 y Figura 2-16), aunque las de tipo espiral no despiertan interés en las membranas ITM. Dentro de las membranas tubulares se pueden distinguir entre: fibras huecas (diámetro de fibra inferior a 0,5 mm), capilares (diámetro de fibra comprendido entre 0,5 y 10 mm) y tubulares (diámetro de fibra > 10 mm).

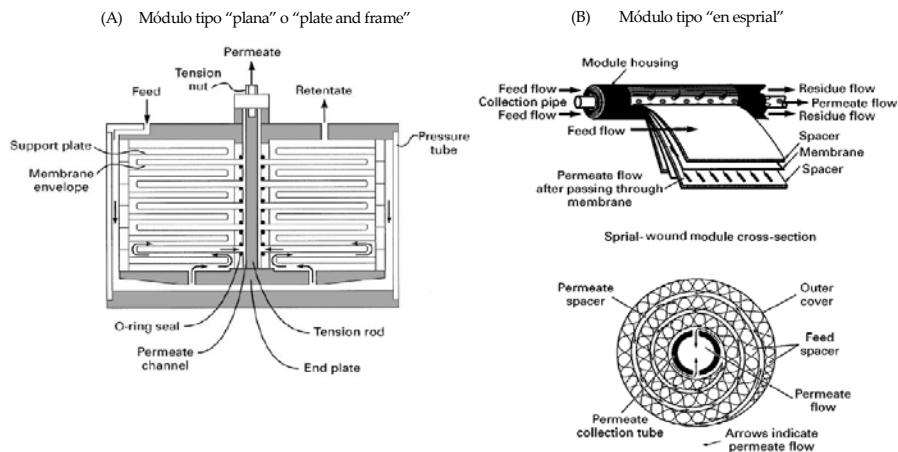


Figura 2-15 Esquemas de los módulos de (lado A) y "en espiral" (lado B) para la permeación de gases [Baker 2002]

En el diseño tipo "plate and frame", mostrado en la Figura 2-15 A, se presenta una serie de discos de membrana apilados, una encima de otras, dejando una separación entre ellas (mediante separadores) y soportados en placas conectadas por un vástago de tensión. Este tipo de membranas presentan un sencillo proceso de fabricación, utilizando métodos convencionales de prensado estático [Médecine et al. 2011]. La geometría es tal que, la alimentación que entra en un extremo del módulo, pasa secuencialmente sobre toda el área de la membrana, mientras que la corriente de permeado se recoge en un colector central. En cuanto a un sellado eficaz, este tipo de configuraciones tienen problemas para conseguirlo, debido a la elevada presión diferencial y a las elevadas áreas de sellado requeridas. Así mismo, las membranas planas pueden sufrir deformaciones del tipo flexión que, a corto plazo, pueden provocar fallos.

En el caso de los módulos de espiral, aunque su principal aplicación es la ósmosis inversa, también se está usando en procesos de ultra-filtración y separación de gases. El diseño mostrado en la Figura 2-15 B es el más común, donde la membrana se encuentra enrollada alrededor de un tubo central perforado de recogida. El módulo, a su vez, se coloca dentro de un recipiente de presión, y la

alimentación se hace circular axialmente por el módulo a través de la envolvente de membrana. Una parte de la alimentación penetra en la envoltura de la membrana, gira en espiral hacia el centro del módulo y sale a través del tubo de recogida.

Finalmente, una configuración tubular se caracteriza por presentar una geometría fácil de operar [A.F. *Sammells 2006*]. En cuanto a la tipología, el diámetro de la fibra es la principal diferencia entre membranas capilares, fibra hueca o tubulares, siendo su proceso de fabricación bastante similar y sencillo. Como se observa en la Figura 2-19, esta configuración puede presentar diferentes diseños operacionales y, básicamente, consiste en un tubo o tubos porosos recubiertos superficialmente por la membrana densa y selectiva con un soporte de acero o de plástico capaz de soportar la presión aplicada. Como consecuencia de la elevada presión diferencial, la configuración tipo tubular presenta:

- Un sellado de materiales difícil, aunque el requerimiento de área de sellado por unidad de área superficial de membrana es pequeño. La dificultad radica en las altas exigencias con respecto a los materiales, ya que tienen que operar en condiciones bastantes extremas en términos de un ambiente oxidante en combinación con una alta temperatura.
- Tensiones generadas por el gradiente de presión relativamente simétrica, dando lugar a que la cerámica esté bajo un estado de compresión.
- Si el soporte no es lo suficientemente robusto para tolerar la combinación de alta presión y temperatura, se podría tener lugar una deformación por fluencia de los tubos.

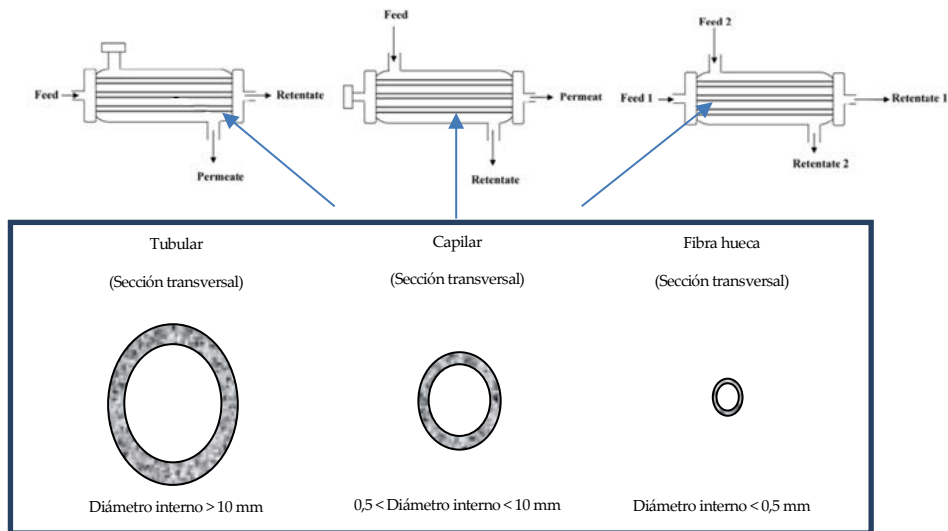


Figura 2-16 Esquemas de configuración tubular con distintos diseños operacionales
[Jolomi 2012; Drioli et al., n.d.]

Finalmente y, para concluir con el aspecto geométrico de las membranas ITM, se adjunta la Tabla 2-13 donde se resume las propiedades y características de los módulos anteriormente mencionado. Es importante dejar claro que, sea cual sea la configuración adoptada para la separación de oxígeno, todos los diseños e investigaciones se marcan como objetivo contener la mayor área de interfase posible en un volumen reducido, conservando su integridad física y química.

Tabla 2–13 Propiedades y característica de las distintas configuraciones de módulos de membranas [Adaptado de (Drioli et al., n.d.)]

| Propiedades | Plana | Espiral | Tubular | Capilar | Fibra hueca |
|---|--|---------------|-------------------|-----------|-------------|
| Densidad de empaque (m ² /m ³) | 100–400 | 300–1.000 | <300 | 600–1.200 | >30.000 |
| Coste de inversión | Alto | Medio-alto | Alto | Bajo | Bajo |
| Tendencia al ensuciamiento | Bajo-medio | Medio-alto | Bajo | Alto | Muy alto |
| Facilidad al limpieza | Buena | Pobre a buena | Buena a excelente | Pobre | Pobre |
| Coste operacional | Alto | Moderado | Alto | Bajo | Bajo |
| Referencias | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | Hunt 2015; Nemitallah, Habib, and Mansour 2013; Armstrong 2002; Bose 2009; Meng 2013; V. Stein, P. Armstrong, T. Foster 2009; Huizing et al. 2008 | | | | |
| 2, 4 | Drioli et al., n.d. | | | | |
| 3 | Chen 2014; Kim et al. 2012; Castillo 2011b, 2011a; Médecine et al. 2011; Engels et al. 2010; Pfaff and Kather 2009; Rui, Li, and Lin 2009; Wang et al. 2016; | | | | |
| 5 | Médecine et al. 2011; Tan et al. 2008; G. H. Meng 2013; B. Meng et al. 2009; Allam et al. 2005 | | | | |

Desde un punto de vista económico, las membranas de fibra hueca, capilares y en espiral requieren una menor inversión, aunque previo a la década de los 80, tanto las membranas planas como las tubulares fueron ampliamente utilizadas [Baker 2002].

En cuanto a la densidad de empaque, las membranas de fibra hueca presentan un área de membrana grande envasadas en un pequeño volumen. Con ello y con su estructura asimétrica hacen que presenten menos resistencia a la penetración de oxígeno [Da Costa et al. 2013; Médecine et al. 2011]. Por tanto, si el objetivo perseguido es un dispositivo que garantice un elevado flujo de oxígeno

bajo unas condiciones extremas de presión y temperatura, la configuración capaz de cumplir estos requisitos es la membrana de fibra hueca. Sin embargo, su elevada tendencia al ensuciamiento, tendencia a presentar fallos mecánicos (especialmente bajo esfuerzos de vibración y fricción expuestos en un entorno industrial) y su limitación de pequeñas unidades de módulos, para evitar caídas de presión, hacen que las futuras previsiones apunten por otro tipo de módulos. En este sentido, existen investigaciones que se decantan membranas capilares ($0,5 < \varnothing < 10$ mm) o tubulares ($\varnothing > 10$ mm). Recientemente, trabajos tanto en el Instituto Fraunhofer de Tecnologías y Sistemas Cerámicos (IKTS) como en RWTH Aachen han conseguido módulos de membrana de ambos tipos con mayor escala (hasta 1 m^2 en área de membrana) [Costa, 2013]. Otro ejemplo claro de esta afirmación se puede obtener en el trabajo realizado por Vente et al. Este investigador, mediante un cálculo matemático de diferentes módulos de membranas ITM (Tabla 2-14), determinó que para un caudal de $30.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de oxígeno, el módulo que proporcionaba mejores resultados es mediante una configuración tubular [Vente van et al. 2006; Vente 2009].

Tabla 2–14 Especificación y resultados de distintas configuraciones geométricas de módulos ITM para la producción de 30.000 Nm³/h a una velocidad de 25 m/s [Vente van et al. 2006]

| Caso | 1 | 2 | 3 | 4-5 | 6-7 |
|--|-------------|---------|---------|-------------|--|
| Geometría | Fibra Hueca | Tubular | Capilar | Monolito | Plana |
| dt (mm) | 1 | 19 | 10 | 100 | 250–70 |
| Otras dimensiones (mm) | w = 0,2 | w = 3 | w = 1 | w = 2 | d _p = 950–240 |
| | | | | g = 2–5 | t = 8–2 |
| | | | | s = 0,2–0,5 | z _t = 3–1 z _p = 1,5–0,5 |
| f (mm) | 10 | 10 | 10 | 40 | 5 |
| n _{pl} | - | - | - | 41 | 51 |
| l (mm) | 98 | 2500 | 1750 | 490–1230 | 840–280 |
| n _{sup} | 9042 | 1038 | 2232 | 37 | 1–10 |
| Superficie por módulo (m ²) | 2,8 | 154,8 | 122,6 | 127,8–126,5 | 54,1–42,2 |
| Geometría básica | 1797 | 32 | 41 | 39 | 93–119 |
| D _{int} (mm) | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| L _{int} (mm) | 148 | 2550 | 1800 | 540–1280 | 890–330 |
| D _{ext} (mm) | 2.060 | 2.060 | 2.060 | 2.060 | 2.060–2.850 |
| L _{ext} (mm) | 2.148 | 4.500 | 3.750 | 3.060–3.800 | 3.220–2.660 |
| A _a (m ² /m ³) | 30 | 81,9 | 90,7 | 543,7–232,4 | 74–273,1 |
| A _{int} (m ² /m ³) | 24 | 77 | 87 | 302–126 | 77–168 |
| A _{ext} (m ² /m ³) | 0,4 | 10,5 | 9,8 | 12,5–10 | 2,6–4,8 |

En el caso de las geometrías planas, son típicamente problemáticas de manejar por su naturaleza quebradiza inherente y sus elevados requisitos de sellado. No obstante y, como se mostrará en la sección 2.3.3, la configuración de demostración más exitosa ha sido el diseño de Air Products con una tecnología de chapa plana en su planta de 5 TPD.

2.3 Aplicaciones e integración en procesos de generación eléctrica

Entre las principales aplicaciones de la tecnología ITM cabe destacar: la separación de oxígeno del aire para su integración en ciclos de generación de energía con captura de CO₂ (línea de investigación de esta Tesis Doctoral), reactores de membranas catalíticas para la producción de gas de síntesis (sistemas de gasificación de carbón) y la oxidación parcial de hidrocarburos o las plantas de gas líquido (GTL) [Hashim, 2011]. En la siguiente tabla se muestra la viabilidad de los procesos de producción de electricidad, basados en membranas de intercambio iónico.

Tabla 2–15 Viabilidad de procesos basados en membranas ITM en sistemas de generación de electricidad [Adaptado de Hashim et al. 2011]

| Proceso de oxidación | Alimentación de carbón, biomasas, lodos, lechada, etc. | Gas natural, gasolina, gas de síntesis, etc. |
|--|---|---|
| Oxidación completa en un reactor de membrana | No viable, deterioro mecánico de la membrana | Viable pero caro y con dificultad en el control de la temperatura |
| Oxidación parcial en un reactor de membrana | No viable, deterioro mecánico de la membrana | Viable como generador de gas de síntesis libre de nitrógeno |
| Oxidación y separación no integrada | En principio viable, pero con incertidumbres tecno-económicamente Viable para la gasificación del carbón y probado como sustituto al proceso ASU | Viable, siendo un sistema bajo investigación por varios grupos |
| Post-oxidación en un reactor de membrana | Viable si la corriente gaseosa en N ₂ | Viable, especialmente en aplicaciones SOFC |

2.3.1 Aplicaciones industriales de la tecnología ITM para una producción de combustible sostenible

A continuación, se procede a describir el proceso de integración entre las membranas de intercambio iónico y los procesos anteriormente mencionados,

entrando en mayor profundidad en las instalaciones de generación eléctrica con captura de CO₂ en modo oxidación (sub-apartado 2.3.2) [(Hashim *et al.* 2011; Smith *et al.* 2001)].

Gasificación del carbón

Como ya se explicó en el apartado 1.1.2, la gasificación es un método de generación eléctrica mediante la transformación de materias primas (carbón, coque de petróleo de gas natural localizados en sitios aislados o geográficamente desfavorables; biomasa o desechos orgánicos), en una corriente de gas de síntesis (corriente compuesta por monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂)). Generalmente, la configuración establecida para obtención de electricidad mediante gasificación es mediante un ciclo combinado de gasificación integrada (IGCC) [Hashim *et al.* 2011]. Tradicionalmente, el proceso de obtención del comburente se lleva a cabo por medio de una destilación criogénica. Como ya se ha comentado (Sección 2.2.1), esta vía de obtención de oxígeno presenta ciertas ineficiencias que obligan a buscar otras alternativas tales como el uso de portadores de oxígeno sólido (ciclos cerrados de CaSO₄ o manganeso, níquel y hierro). Sin embargo, esta alternativa también presenta problemas relacionados a la manipulación de sólidos, a una cinética lenta y a la necesidad de depósito voluminoso [Hashim *et al.* 2011]. Desde un punto de vista más próximo a la línea de investigación de esta Tesis doctoral, se cree que la introducción de un método basado en ITM podría aumentar la eficiencia de la central eléctrica IGCC, puesto que no implica partes móviles, facilitando el proceso de operación y manejo. Prueba de ello, son los resultados mostrados en la Figura 2-17, donde se compara el rendimiento obtenido de un proceso ASU frente a un sistema ITM en un proceso de gasificación integrada en un ciclo combinado. Cabe destacar que el sistema ITM fue 2,3% más eficiente y produjo 7 MW más de electricidad que el sistema criogénico. Además, la planta de ITM requirió un 37% menos de electricidad para fabricar O₂ que la ASU criogénica.

| Case Designation | ITM Oxygen | Cryo ASU | % Change |
|--|------------|------------|-------------|
| Fuel HHV (MMBtu/hr) | 3704 | 3539 | +4.7 |
| HP O ₂ to Gasifier (mTPD) | 2860 | 2732 | +4.7 |
| LP O ₂ to Claus SRU (mTPD) | 39 | 22 | |
| Nominal O ₂ Plant Size (mTPD) | 2900 | 2760 | +5.3 |
| O ₂ Plant Power (kWh/tonne O ₂) | 162 | 259 | -37 |
| W501G MWe | 272 | 272 | --- |
| Steam Turbine MWe | 189 | 172 | |
| Syngas Expander MWe | 14 | 13 | |
| IGCC Gross MWe | 475 | 457 | +3.9 |
| IGCC Power Consumption MWe | 37 | 48 | |
| IGCC Net MWe | 438 | 409 | +7.0 |
| Net IGCC Efficiency (HHV) | 40.4 | 39.5 | +2.3 |
| Net IGCC Efficiency (LHV) | 41.8 | 40.9 | |
| Sulfur (mTPD) | 70 | 67 | |
| Solid Waste (mTPD) | 430 | 411 | |

Figura 2-17: Comparación entre la separación de oxígeno vía ASU y membranas ITM en IGCC [P. Rao et al. 2007]

Desde un punto de vista del proceso de integración, la Figura 2-18 ilustra donde se incorporaría la membrana cerámica en la gasificación del carbón. Un aspecto importante a considerar es que, a diferencia de un sistema ITM utilizado en una oxidación, la membrana utilizada en una planta IGCC debe ser resistente al vapor en lugar de los efectos reductores del CO₂.

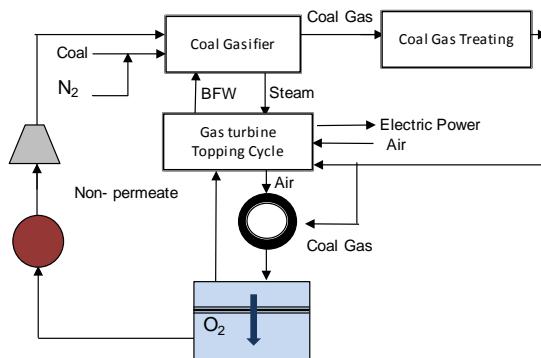


Figura 2-18: Proceso de integración entre un sistema ITM y un ciclo combinado de gasificación integrada (IGCC) [Hashim et al 2011; Médecine et al. 2011; Dyer et al. 2000]

Debe observarse que, por un lado, el gas de síntesis producido durante la gasificación se utiliza como combustible en la turbina de gas y, por el otro, el calor generado en la combustión se utiliza para generar vapor para impulsar la turbina de vapor. Para conseguir un ciclo efectivo, la unidad ITM está conectada al sistema de generación de la turbina de gas y alcanza la temperatura de funcionamiento usando la combustión directa con un gas de síntesis. El aire caliente pasa a través de la membrana dando como resultado el oxígeno, el cual tras atravesar la membrana se enfría y comprime para ser usado en el gasificador. Por otro lado, el vapor no permeado se calienta adicionalmente mediante la combustión directa antes de ser transportado a la turbina de vapor.

En pocas palabras, el uso de membranas MIEC en sistemas de gasificación de carbón resulta ser una tecnología prometedora, siempre y cuando la investigación se dirija a superar los problemas de diseño y de ingeniería relacionados con el sellado hermético y los materiales de la membrana.

Plantas de gas- líquido (GTL)

La tecnología GTL es un proceso de conversión del gas natural a hidrocarburos líquidos, limpios y útiles, con vista a superar problemas como el precio del crudo, la contaminación ambiental o la utilización de gases a distancia [Hashim et al. 2011].

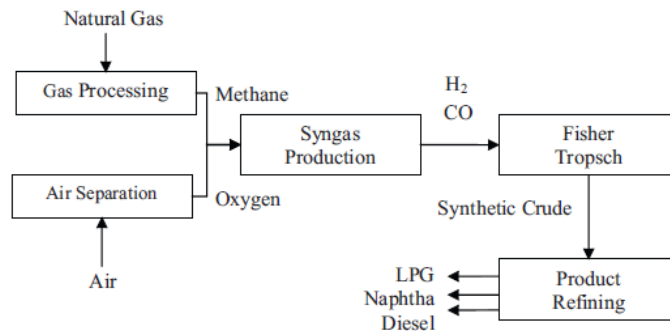


Figura 2–19: Pasos principales de un proceso comercial de GTL [Hashim et al. 2011]

Atendiendo a la Figura 2-19, los pasos principales en un proceso GTL comercial consta de: (1) separación de aire, (2) procesamiento de gas, (3) producción de gas de síntesis, (4) síntesis de Fisher-Tropsch (FT), (5) hidrocraqueo y (6)

Separación del producto. Dado que la etapa 4 requiere una corriente de elevada pureza de oxígeno, estudios de investigación sugieren que la separación de oxígeno vía ITM reduciría significativamente los costes de capital, así como ofrecer una vía de obtención de alta eficiencia para producir gas de síntesis a partir de gas natural [Hashim *et al.* 2011]. Como se muestra en la Figura 2-20, tras la generación del diferencia de potencial químico, el oxígeno atraviesa el sistema ITM y, seguidamente tiene lugar la obtención del Gas Natural, el cual se encuentra en una atmósfera reductora. Cabe mencionar que, en este caso, la estructura contiene una capa densa de material de intercambio iónico, para facilitar el paso del oxígeno; más una capa donde se incorpora el catalizador del reformado, con vista a favorecer la reacción del gas de síntesis.

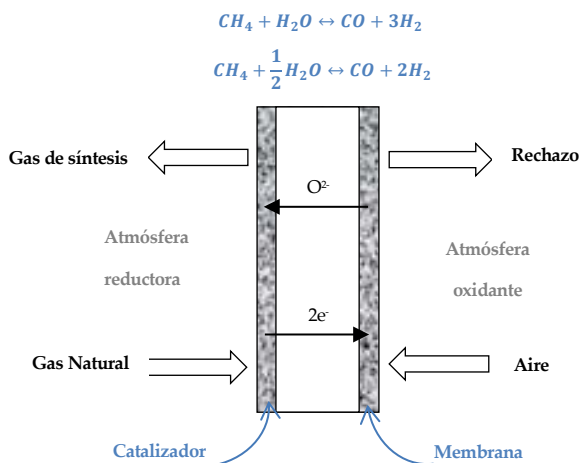


Figura 2-20: Esquema del proceso de producción de gas de síntesis [adaptado de Hashim *et al.* 2011]

2.3.2 Integración en procesos de generación eléctrica en modo Oxidación

La tecnología de oxidación, tal como se explicó en la sección 1.1.2, es un proceso de combustión con un comburente muy concentrado en oxígeno (pureza superior al 95%) y muy baja presencia de nitrógeno, consiguiendo una

concentración de CO₂ de los gases de combustión resultante muy elevada (llegando a pasar de un 17% a una concentración próxima al 70% en masa). Con todo ello se consigue, por un lado, facilitar la captura del CO₂ y, por el otro, reducir las emisiones de otros contaminantes tales como los NO_x. Una vez que se dispone de un gas con alto contenido en CO₂, es necesario comprimirlo a elevada presión (alcanzando más de 200 bar) e inyectarlo en los almacenamientos adecuados.

Al igual que en las aplicaciones anteriores y, como se ha resaltado en la sección 2.1, la separación criogénica del aire conlleva ciertas limitaciones que imposibilitan su implantación en un proceso de generación eléctrica en modo oxicomustión. En este sentido, según los resultados de Foster Wheeler o de Hong et al, el requisito para la producción de varios miles de toneladas de oxígeno es igual a 220 y 245 kWh/tO₂, respectivamente [Hashim et al. 2011]. Actualmente, gracias a las continuas mejoras en la recuperación de calor en las unidades criogénicas y a la optimización del proceso de separación, se podría reducir la demanda energética a 160 kWh/tCO₂. No obstante, estas mejoras no son suficientes para satisfacer la demanda de oxígeno en un proceso de oxicomustión a gran escala, lo que obliga a plantear otras alternativas como el uso de un sistema de membranas de intercambio iónico. En este sentido, la configuración del sistema ITM podría ser cualquiera de las alternativas planteadas en la sección 2.2.2, donde la fuerza impulsora requerida para separar el oxígeno del aire se consigue con vacío (Configuración 4 y 5) o con una corriente gas de arrastre (configuración 1 y 2) y cuyo acondicionamiento de presión y temperatura requiere de equipos auxiliares como multicompresores e intercambiadores o combustor, respectivamente.

En cuanto al emplazamiento del sistema ITM, se plantean varias opciones como es su ubicación en: salida de un proceso de filtración en caliente de partículas; tras el tren de tratamiento de final de línea de la corriente gaseosa; o incluso en la propia caldera (Figura 2-21). Dichas integraciones quedan resumidas en Tabla 2-16 y Tabla 2-17, donde varios investigadores no sólo plantean distintas configuraciones del sistema ITM sino también evalúan y analizan modificaciones en el tipo de caldera y sistema de tratamiento de final de línea durante una oxicomustión o una gasificación (en proceso IGCC).

Tabla 2–16 Alternativas para el proceso de integración entre un sistema ITM y un sistema de generación de electricidad

| Ref. | Integraciones ITM | | | Características del proceso de oxidación | | | | | |
|---|-------------------|-------------------------|--------------------|--|------------------|-------------------------------|------------|--------|--------|
| | Fza impulsora | Ubicación | Tipo configuración | Caldera & Ciclo vapor | | | Filtración | De-Nox | De-Sox |
| | | | | Tipo | MW _{ne} | $\eta_{\text{eléctrico}}(\%)$ | | | |
| Chen 2014 | Arrastre | Salida Caldera | 1 | CP | 54 | 29,6 | - | - | - |
| Chiesa et al. 2013 | Vacío | En la caldera | 5 | LFC | 616 | 39,1 | Hot filter | - | LFC |
| Markewitz et al. 2013 | Vacío | Salida tren tratamiento | n.d | LFC(SC) | 479 | 39,6 | n.d | - | FGD |
| | | | | LFC(USC) | 510 | 42,2 | | | |
| Berdowska et al. 2012 | Vacío | Salida tren tratamiento | Vacío+ ASU | CP | 600 | n.d | ESP | SRC | FGD |
| M. Kotowicz et al. 2012; Nötges et al. 2007 | Arrastre | Salida Filtración | 1 | CP | 460 | n.d | Hot filter | n.d | n.d |
| Ramasubramanian et al. 2012 | Vacío+arrastrés | Salida caldera | 1/5 | CP | 550 | n.d | | n.d | |
| Castillo 2011a | Vacío | En la caldera | 5 | CP (SC) | 493 | 40,8 | Hot filter | SRC | FGD |
| Castillo 2011b | Vacío | En la caldera | 5 | CP (USC) | 479,5 | 39,6 | ESP | SRC | FGD |
| | | | | (SC) | 510 | 42,2 | | | |
| M. Gambini 2011 | Arrastre | Salida Filtración | 1 | CP (USC) | 482,1 | 37,30 | n.d | | |
| | Vacío | | n.d | | 465 | 38,22 | | | |
| Mancini et al. 2011 | Arrastre | Salida tren tratamiento | 1 | | n.d | | | n.d | |

Tabla 2-17 Alternativas para el proceso de integración entre un sistema ITM y un sistema de generación de electricidad (cont.)

| Ref. | Integraciones ITM | | | Características del proceso de oxidación | | | | | |
|---|-------------------|-------------------------|--------------------|---|-----------------------|-------------------------------|------------|--------|------------|
| | Fza impulsora | Ubicación | Tipo configuración | Caldera & Ciclo vapor | | | Filtración | De-Nox | De-Sox |
| | | | | Tipo | MW _{ne} | $\eta_{\text{eléctrico}}(\%)$ | | | |
| Quintrell et al. 2011 | Vacío | En la caldera | 5 | n.d | n.d | 35 | | n.d | |
| Carbo et al. 2009 | Arrastre | Salida Filtración | 2 | LFC | 50 MW _{th} | n.d | ESP | - | En caldera |
| Pfaff et al. 2009; Engels et al. 2010 | Arrastre | Salida Filtración | 1 | CP | 1210 MW _{th} | 41,2 | FM | - | FGD |
| Haslbeck 2008 | Vacío | Salida tren tratamiento | 4 | CP (SC) | 550 | 29,3 | FM | - | FGD |
| Nötges et al. 2007 | Arrastre | Salida Filtración | 1 | | n.d | | Hot filter | n.d | n.d |
| Fiaschi et al. 2005 | Arrastre | En la caldera | 2 | | n.d | | | n.d | |
| (Christie et al. 2007) | Vacío | Salida caldera | 4 | CP | 250 | n.d | | n.d | |
| Ref. | Integraciones ITM | | | Características del proceso de gasificación | | | | | |
| | Fza impulsora | Ubicación | Tipo configuración | Caldera & Ciclo vapor | | | Filtración | De-Nox | De-Sox |
| | | | | Tipo | MW _{ne} | $\eta_{\text{eléctrico}}(\%)$ | | | |
| Chiesa et al. 2013; Tonziello et al. 2011; Epri 2010; Carolan et al. 2001 | Vacío | En la caldera | 5 | Gasificador | 394 297 | 48,74 37,12 | - | Nox | Sox |
| Gambini et al. 2012 | Arrastre | Salida caldera | 1 | IGCC | 297 | 37,09 | | n.d | |

Atendiendo a la información obtenida de las referencias consultadas, la mayoría de las integraciones se puede resumir en el siguiente esquema (Figura 2-21).

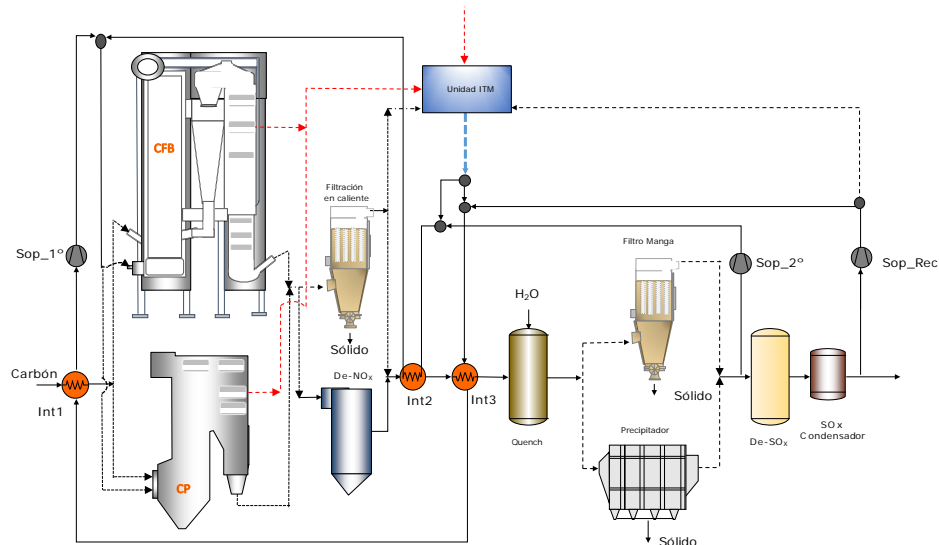


Figura 2-21: Esquema de las alternativas de integración del proceso ITM en un proceso de generación eléctrica en modo oxidación

2.3.3 Estado actual de la tecnología ITM

Una vez analizado los parámetros de mayor influencia sobre el proceso de integración entre un proceso de oxidación y un sistema ITM, a continuación, se procede a describir las principales investigaciones y proyectos desarrollados hasta la fecha. Es importante mencionar que, hoy en día, con el estado actual de la técnica, no existe ningún módulo desarrollado capaz de conseguir el caudal de oxígeno que satisfaga las exigencias de la demanda requerida por los procesos de generación eléctrica.

Air Products-Ceramatec

Air Products y Ceramatec en colaboración con el departamento de energía

de los Estados Unidos (DOE) ha desarrollado un módulo ITM a pequeña escala (0,5 t de O_2 al día) cuya implantación a escala industrial podría reducir un 35 % los costes de capital y un 60 % el consumo de energía por kg de O_2 producido respecto a los sistemas criogénicos convencionales [Médecine et al. 2011; P. A. Armstrong et al. 2005]. En la Figura 2-22, se muestra el montaje de 80 placas planas cuadradas de unos 10 centímetros de lado que se corresponde con un módulo capaz de producir 0,5 t O_2 /día. En la Figura 2-23, se muestra un detalle del funcionamiento del módulo.

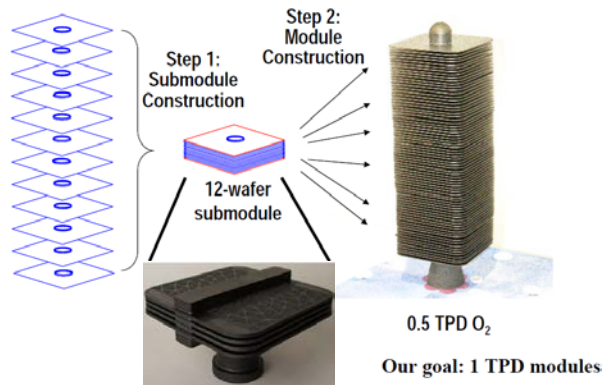


Figura 2-22: Módulo de placas planas desarrollado por Air Products and Ceramtec [Hunt 2015; Médecine et al. 2011; P. Armstrong 2002]

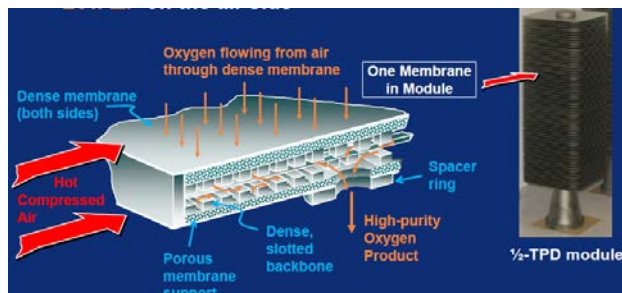


Figura 2-23: Funcionamiento del módulo OTM desarrollado por Air Products and Ceramtec [V. Stein et al. 2009]

Con la intención de dar un salto de escala, Air Products propone un diseño (Figura 2-24) que consiste en una carcasa metálica que permite alojar módulos de placas con una capacidad de 1 t O₂/día, llegando a construir un módulo piloto para 6 módulos de placas [P. A. Armstrong *et al.* 2005; V. Stein *et al.* 2009; Vente van *et al.* 2006].

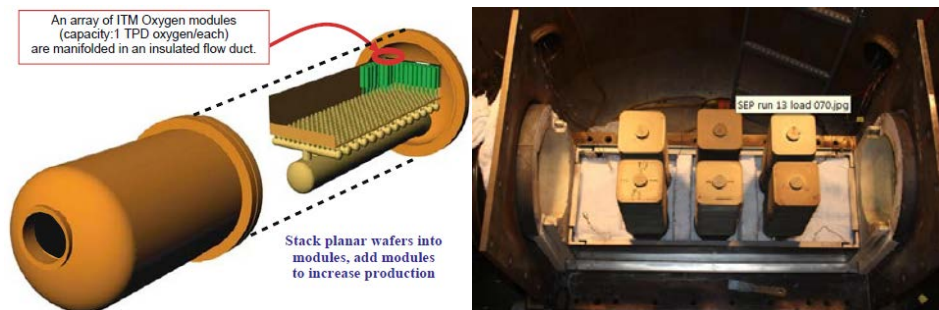


Figura 2-24: Diseño propuesto por Air Products para una capacidad de 1 t O₂/día (Izquierda) [Bose, 2009] y módulo ITM constituido por 6 bloques de placas planas fabricado por Air Products (Deracha) [V. Stein *et al.* 2009]

Durante el 2013, Air Products se encontraba en fase de diseño, construcción y operación de una instalación cerámica para satisfacer una producción inferior a 800 TPD [Repasky, 2011; Bose, 2009; Stein, 2009]. Según sus previsiones, para el 2020 se espera desarrollar sistemas ITM capaces de separar 1.000 TPD (Figura 2-25).

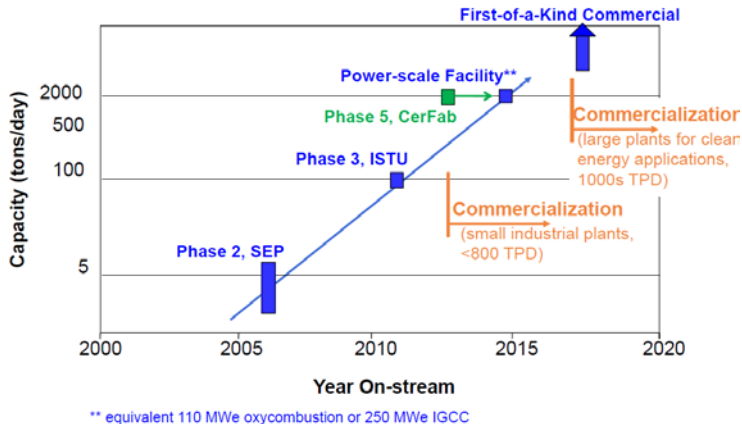


Figura 2–25 Pronóstico de la empresa Air Products para el 2020 [(Repasky et al. 2009; V. Stein et al. 2009)]

Oxycoal-AC

La universidad de Aachen, bajo el patrocinio de la empresa Oxycoal-AC, ha estudiado, a escala de laboratorio, el empleo de una perovskita tipo BSCF dentro de una carcasa tubular. Como puede verse en la Figura 2-26, el módulo fabricado consiste en un tubo de membrana conectado a dos tubos de acero de cromo-níquel (Din 1.4841) con diámetros exterior e interior de 10 mm y 8 mm, respectivamente. En el montaje, la unión de la membrana tubular con estos dos tubos se ha sellado a 1.000°C con anillas de oro. Por su interior, circulará el gas de barrido seleccionado; en este caso, He. El aire circula en contracorriente con el flujo de permeado por el interior de un segundo tubo de acero de 18 mm de diámetro interno que sirve de tubo soporte envolviendo a la membrana (lado carcasa).

La membrana tubular de tipo perovskita BSCF fue proporcionada por Hermsdorfer Institut fur Technische Keramik (HITK, Alemania) con un diámetro de 15 mm, una longitud de 100 mm y un espesor de 1 mm.

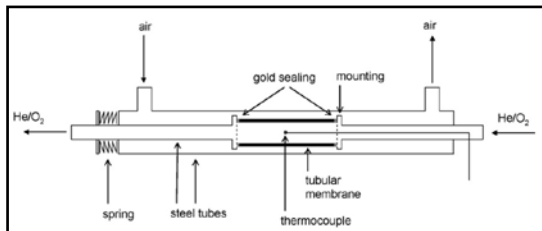


Figura 2–26 Representación del módulo tubular fabricado para el estudio realizado por la universidad de Aachen [Engels et al. 2010]

Tras el estudio de laboratorio, se realizaron una serie de simulaciones con el módulo tubular representado en la Figura 2-27. El área específica de membrana requerida para obtener un flujo de oxígeno de $0,021 \text{ mol}_{\text{STP}}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ fue de $0,34 \text{ m}^2/\text{kW}_{\text{th}}$ [Engels et al. 2010].

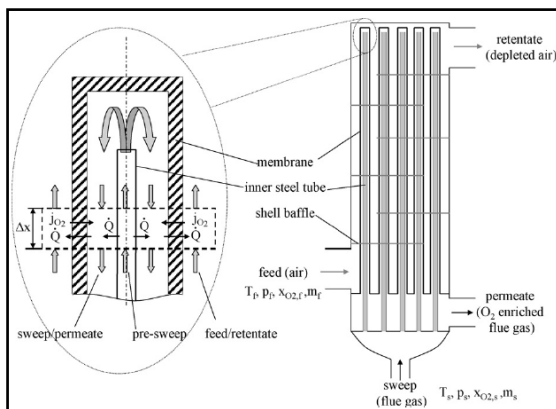


Figura 2–27 Esquema del módulo tubular objeto de simulación Módulo ITM constituido por 6 bloques de placas planas fabricado por Air Products [Engels et al. 2010]

En la Figura 2-28, se muestra el diseño propuesto por OXYCOAL-AC para la fabricación de un módulo con capacidad para producir 2,4 t O₂/d y que se basa en los estudios antes mencionados.

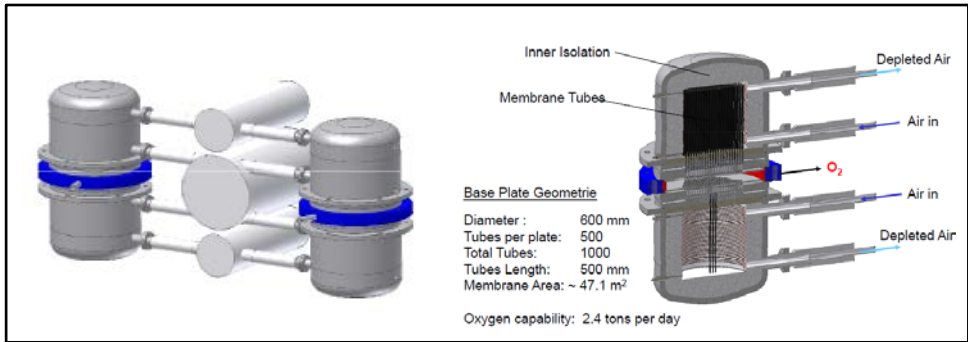


Figura 2–28 Esquema de un módulo tubular mostrado por OXYCOAL-AC [Franz Beggel et al. 2009]

Praxair

También Praxair ha estudiado una geometría tubular similar a la propuesta por OXYCOAL-AC mediante la fabricación de un módulo de 6 Nm³ O₂/h de capacidad. En las conclusiones del estudio, se destaca la simplicidad de fabricación, sellado, y distribución de flujo, que se presenta como una ventaja respecto de otras soluciones de mayor relación superficie/volumen como la propuesta por Air Products [Vente van et al. 2006].

Escuelas de Ingeniería Química de Tianjin, Shandong y Londres

En [Tan, 2010] se describe un estudio a escala de laboratorio en el que se seleccionó un tipo de perovskita (LSCF) para proceder a la construcción del módulo OTM constituido por fibras de membrana del material citado dispuestas en paralelo y empaquetadas con acero inoxidable (Figura 2-29 a, b y c y Figura 2-30). Se utilizó un sellado de silicona para el empaquetado de 7 fibras juntas.

Se observó la buena estabilidad de este tipo de perovskita (LSCF) y se consiguió un flujo de oxígeno de 1,4t/día con un grado de pureza del 99,8%. Como inconveniente se destaca como la posibilidad de ruptura de las fibras si la membrana excede de 1070 °C. Se han hecho experimentos hasta un máximo 1167 horas de funcionamiento.

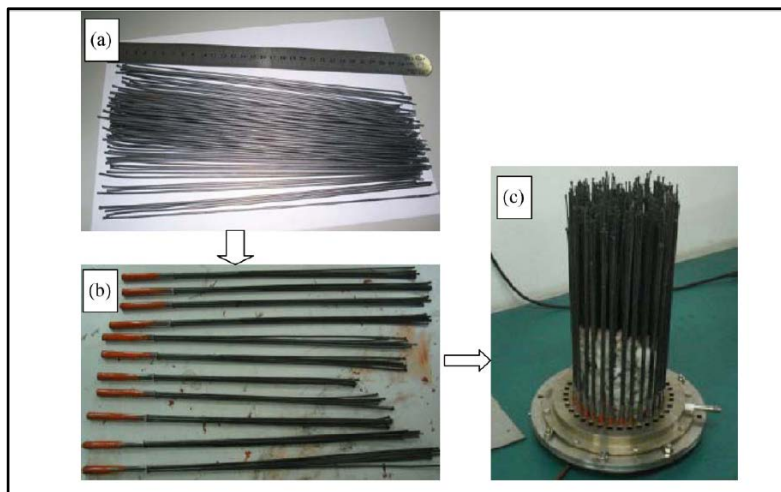


Figura 2–29 (a) Membranas de fibra hueca; (b) Empaquetado de membranas de fibra hueca; y (c) disposición de las fibras conformando el módulo [Tan et al. 2008]

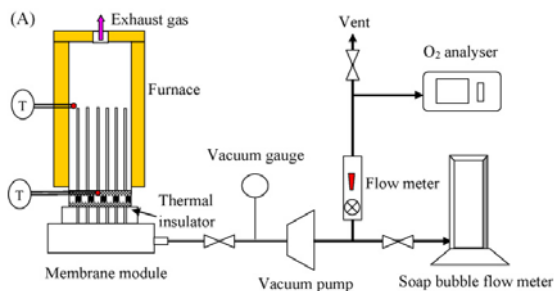


Figura 2–30 Esquema del módulo de fibra hueca con la instrumentación utilizada en la prueba de laboratorio [Tan et al. 2008]

Linde/BOC

El proceso de recuperación auto-térmica de cerámica (CAR) utiliza material de pellets de perovskita de óxido mixto como un adsorbente de O_2 en una operación de ciclo de doble lecho. El O_2 de la alimentación se ioniza y se adsorbe mientras los iones metálicos se elevan a un estado de mayor valencia proporcionando electrones.

Jaap F. Vente.

Vente (2006) llevó a cabo un estudio teórico en el que comparó los diferentes diseños de módulos OTM, cuyos resultados se pueden ver en la Tabla 2-15. En dicho estudio se incluyen los diseños presentados hasta ahora (placas planas, tubular y fibras huecas) más el módulo monolítico multicanal.

El módulo monolítico multicanal (Figura 2-31) posee una serie de multicanales con sección cuadrada en su interior por donde circula el aire de alimentación, mientras que el oxígeno circula por dentro de la membrana en contracorriente. Su relación área de interfase/volumen es de $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ y tiene buenas propiedades mecánicas. Se considera un diseño muy compacto y con facilidad para la fabricación. Sin embargo, la gran desventaja de este tipo de estructura es la dificultad de distribuir adecuadamente los gases en su interior [Mancini 2011].

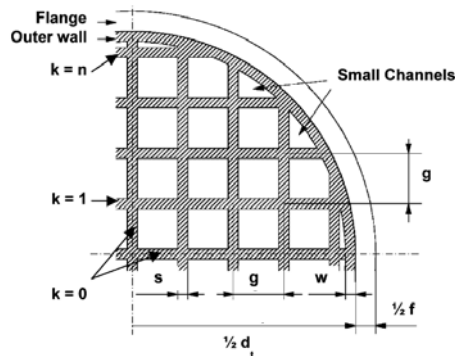


Figura 2-31 Sección de un módulo monolítico multicanal [Vente van et al. 2006]

El estudio concluye que los sistemas tubulares son el diseño óptimo para todas las condiciones investigadas [Vente van et al. 2006].

Proyecto AZEP (Proyecto avanzado de planta de emisiones cero)

El concepto AZEP propone una opción más rentable y, por lo tanto, más eficiente en una planta avanzada de cero emisiones. El punto de investigación se encuentra en integrar un reactor MCM a una turbina de gas convencional [Hashim et al. 2011; Colombo et al 2009; Sundkvist et al. 2001]. Esencialmente, el reactor MCM combina los procesos de separación de oxígeno, combustión y transferencia de calor, reemplazando al quemador convencional en una planta estándar de turbina de gas (Figura 2-32). El diseño del reactor de membrana es una combinación de intercambiador de calor monolítico multicanal de sección cuadrada y una membrana cerámica de transporte de iones (ITM).

La viabilidad de este concepto fue llevada a cabo por ALSTOM Power y Norsk Hydro, quienes acordaron las características de rendimiento estimado. Seguidamente, se incorporaron otros socios con competencias complementarias, llegando a un consorcio compuesto por ALSTOM, Norsk Hydro, Borsig, FCT, EniTecnologie, Paul Scherrer Institut, Univ. De Ulster, KTH, LTH.

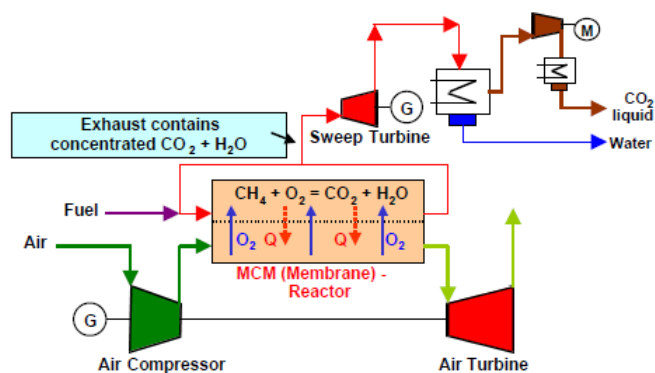


Figura 2-32: Esquema del concepto AZEP [Sundkvist et al. 2001]

Unas de las principales ventajas de esta tecnología es que puede utilizarse tanto para ciclos de emisiones cero (AZEP100 o AZEP con captura 100% de CO₂) como para ciclos de emisiones parciales. En este sentido, las últimas investigaciones [Gunasekaran *et al.* 2014; Colombo *et al.* 2009] han propuesto variaciones de ciclos con diferentes emisiones de CO₂ para aumentar la eficiencia del proceso (AZEP XX con captura XX % de CO₂). Nótese que el proceso deja de ser útil, en el momento de que la % porcentaje de CO₂ no capturado sea tan elevada que resulte difícil de juzgar su viabilidad. En este sentido, Mancini y Mitsos propusieron una nueva unidad métrica (Figura 2-33) para múltiples objetivos con vista a juzgar su viabilidad de los ciclos de emisiones parciales [Gunasekaran *et al.* 2014].

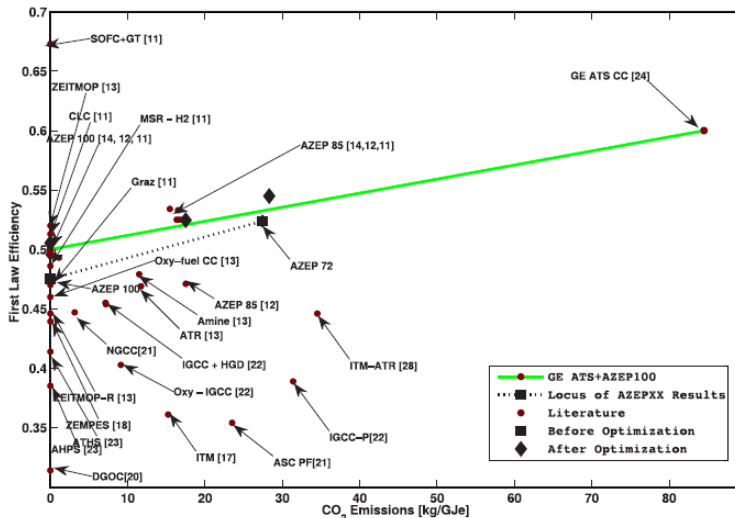


Figura 2-33 Evaluación de ciclo de emisiones parciales para los procesos de generación eléctrica híbrida (AZEPXX, ZEITMOP, AHPS), DGOC (oxicombustión de gasificación en seco), ATHS, ITM-ATR, oxicombustión con ciclo combinado (Oxi-CC), Gasificación integrada a ciclo combinado (Oxi-IGCC), oxígeno-NGCC ciclo combinado de gas natural (oxy-NGCC) [Gunasekaran *et al.* 2014]

Ciclo ZEITMOP (combinación proceso de separación de aire y combustión en ciclos de cero emisiones)

El ciclo ZEITMOP, propuesto por primera vez por Yantovski, es un proceso que incluye una unidad de membrana ITM para la separación de aire capaz de producir una mezcla de CO_2 y O_2 , y una cámara de combustión, en la que se quema CH_4 con esta mezcla [Gunasekaran et al. 2014; Hashim et al. 2011; Foy 2007]. Uno de los principales inconvenientes de esta tecnología es la temperatura que se alcanza durante el proceso de combustión, pudiendo llegar hasta los $1400\text{ }^\circ\text{C}$, ya que dañaría el material de la mayoría de las membranas ITM (Figura 2-34). En este sentido se están desarrollando nuevos materiales para que, a medio plazo, se consiga una cámara de combustión más separación de oxígeno al mismo tiempo. Sin embargo, dado el estado actual se hace necesario el enfriamiento de la cámara de combustión a una temperatura que se ajuste a las condiciones de operación apta para el sistema ITM. Dicho enfriamiento tiene un efecto sobre el trabajo y el ciclo del proceso y existen investigadores donde se han realizado estudios donde se comparan procesos a diversas temperaturas de operación en la cámara [Hashim et al. 2011; Foy et al. 2007] y, aunque sus resultados auguran que el ciclo ZEITMOP no parece tener un efecto importante en la eficiencia termodinámica del ciclo, concluyen que requieren un estudio mucho más completo para estudiar el efecto combinar sistema ITM y combustor.

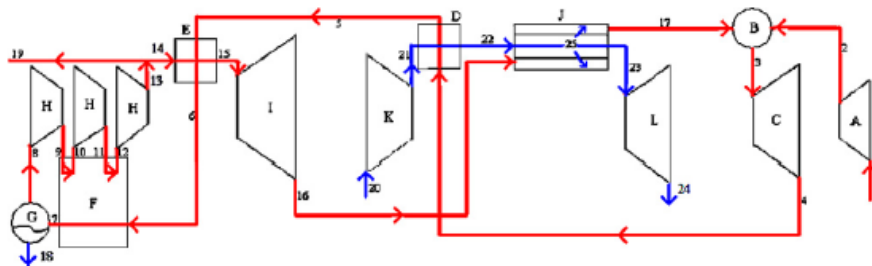


Figura 2-34: Ciclo ZEITMOP original y posibles modificaciones [(Foy and McGovern 2007)]

CAPÍTULO 3
MATERIAL Y MÉTODOS

3 MATERIAL Y MÉTODOS

En este capítulo se presenta la metodología de investigación llevada a cabo durante la ejecución de esta tesis doctoral. Concretamente, en la sección 3.1 se describe la metodología desarrollada durante la evaluación técnico-económica con vista a determinar cuál es el proceso de integración “sistema Oxidación-ITM” resulta más ventajoso de los identificados en el estado del arte (capítulo 2). Seguidamente, en la sección 3.2 se aborda la metodología adoptada en la fase experimental, incluyendo criterio de selección de materiales, descripción detallada de las instalaciones utilizadas durante la experimentación, relación de ensayos y técnicas de caracterización empleadas para la evaluación de los resultados experimentales.

3.1 Metodología de la estimación técnico-económica

Para llevar a cabo el estudio técnico-económico se ha desarrollado la metodología resumida en la Figura 3-1. Cada una de las etapas e hipótesis utilizadas para realizar este estudio quedan descritas en los sucesivos apartados.

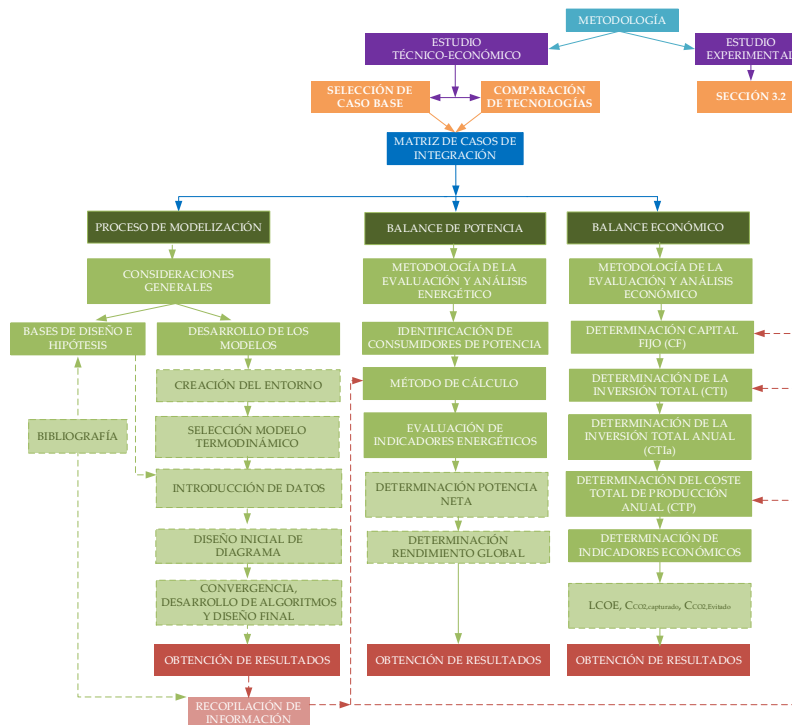


Figura 3-1: Metodología desarrollada durante el estudio técnico-económico

Analizando la Figura 3-1 y, tras la selección del Caso Base y los casos de estudio (secciones 3.1.1 y 3.1.2), la metodología desarrollada durante la estimación técnico-económica se divide en 3 importantes bloques:

- **Proceso de Modelización:** primera fase del estudio que, por medio de simulaciones por ordenador de los casos preseleccionado, se obtiene información requerida para el estudio técnico-económico. Dentro de cada modelización se han incluido las partes más importantes de un proceso de generación eléctrica (Combustión, sistema de abatimiento de contaminantes y sistema de obtención de oxígeno).

- Balance de potencia: el propósito de esta fase es evaluar y comparar las distintas alternativas planteadas en el estudio desde un punto de vista energético. En este sentido, se ha desarrollado una metodología que permite calcular los requerimientos energéticos de las principales unidades del proceso, el rendimiento global del proceso y los kgCO_2 eliminado/ kWh_{neto} .
- Balance económico: Paralelamente al balance de potencia, se ha desarrollado una metodología para estimar la inversión requerida y los costes anuales de operación. Así mismo, se han definido una serie de parámetros económicos para evaluar y determinar qué configuración resulta más ventajosa desde un punto de vista económico. Como se explica en la sección 3.1.4, algunos de los equipos contemplados durante la estimación económica se no encuentran en fase de comercialización, por lo que el procedimiento de cálculo para su estimación económica se ha basado en correlaciones o métodos de escalado a partir de investigaciones análogas a este trabajo [Cai *et al.* 2016; Oettinger 2015; Kotowicz *et al.* 2014; Chiesa *et al.* 2013; Kakaras *et al.* 2007; Koornneef *et al.* 2007; Z. Fan *et al.* 2006; Liljedahl *et al.* 2004].

3.1.1 Selección y descripción de Caso Base

Teniendo en cuenta que el objetivo general de este trabajo es la evaluación de membranas ITM como alternativas al sistema criogénico, el caso base seleccionado es un proceso de generación eléctrica en modo oxidación en el que el oxígeno suministrado a la caldera procede de una planta ASU basada en la separación criogénica del aire. Cabe decir que el desarrollo técnico-económico del Caso Base sólo es considerado desde un punto de vista teórico por medio de información bibliográfica, quedando, por tanto, su diseño y modelización fuera del alcance de este trabajo de investigación. En este contexto, la Figura 3-2 muestra el esquema simplificado del Caso Base, donde pueden distinguirse tres grandes áreas: (1) Caldera y ciclo agua-vapor; (2) sistema de depuración de gases de combustión y (3) sistema de generación de comburente vía ASU.

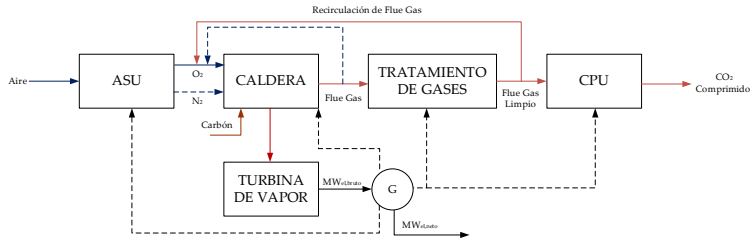


Figura 3–2 Esquema simplificado del Caso Base (Sistema de generación eléctrica en condiciones de oxidación dotado de un sistema de generación de oxígeno basado en la separación criogénica del aire) [Adaptado de Oettinger 2015; Kotowicz and Balicki 2014; Hotta et al. 2011]

A continuación, se describe cada uno de los aspectos mencionados anteriormente, analizando las alternativas existentes y justificando la opción seleccionada para el Caso Base.

Caldera y ciclo agua-vapor

La elección del tipo de caldera y ciclo de potencia es uno de los aspectos claves que fijará las bases del estudio técnico-económico. Atendiendo a la información resumida en las Tablas 1–1 y 1–2 (sección 1.1.2) y en las Tablas 2–16 y 2–17 (sección 2.3.2), las calderas son válidas para un proceso de oxidación son:

- Calderas de carbón pulverizado (CP): Convencionalmente, el proceso de oxidación ha sido estudiado en calderas de este tipo [Chen 2014; Berdowska et al. 2012; Morska et al 2012; Castillo 2011a; Christie et al. 2007; Pfaff et al. 2009; Haslbeck 2008], ya que en una tecnología madura que cuenta con más de 520 calderas en grandes instalaciones eléctricas en un rango de 100 MWe a 1300 MWe [Z. Fan et al. 2006].
- Caldera de tipo lecho fluido circulante (LFC): tipo de caldera donde su mayor desarrollo tecnológico se ha conseguido durante las últimas tres décadas (Figura 3-3). Se encuentra disponible y operativa a nivel comercial para unidades supercríticas de 20 a 350 MWe llegando hasta 800 MWe, por medio de diseños de empresas como Foster

Wheeler [Z. Fan *et al.* 2006]. Según recientes investigaciones, las calderas LFC se han convertido en una tecnología atractiva para la generación de energía a gran escala por presentar importantes ventajas frente a las calderas de CP [Arjunwadkar, Basu, and Acharya 2016; Singh and Kumar 2016; Arias 2016; Oettinger 2015; Kotowicz and Balicki 2014; Nuortimo 2015].

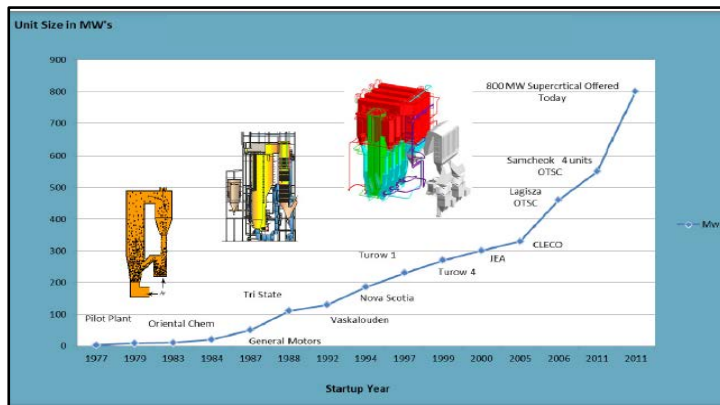


Figura 3–3 Evolución de calderas LFC de Foster Wheeler [Utt *et al.* 2012]

En cuanto al diseño, la Figura 3-4 muestra el esquema básico de ambas calderas para un diseño supercrítico. Aunque las áreas de recuperación de calor son similares, se aprecian importantes diferencias en cuanto a las características inherentes de la caldera, condiciones de combustión, temperatura y aparición de problemas como ensuciamiento, tal como se detallan en las Tablas 3–1 y 3–2.

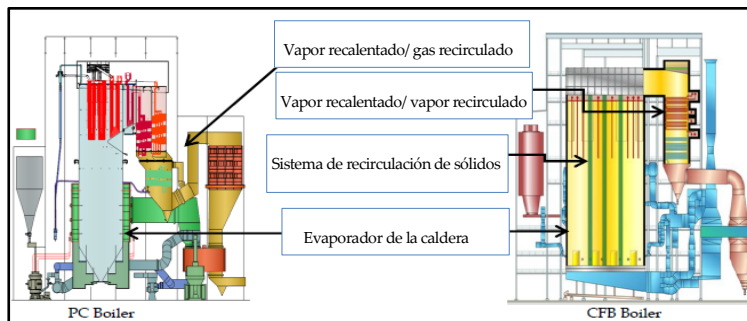


Figura 3-4 Comparación de calderas supercríticas CP & LFC [Utt et al. 2012]

Tabla 3-1 Características principales de las calderas CP & LFC [Utt et al. 2012; Kindelán et al. 2008]

| Item | CP | LFC |
|--|---|--|
| Características | Estructuralmente, se divide en dos secciones: El hogar donde hay dispuesto una serie de tubos de gran longitud con agua líquida que, durante la combustión del carbón, cambia de fase al absorber el calor por radiación; en el segundo cuerpo, los gases de combustión se enfrían por medio de transmisión de calor por convección, a medida que se consigue vapor sobrecalentado y recalentado (partes esenciales del ciclo agua-vapor) | Tecnología basada en la fluidización del carbón dentro de un lecho de material inerte (arena) en el interior de la caldera. La velocidad de fluidificación es próxima a los 7 m/s, lo que da lugar a un arrastre de sólidos, los cuales regresan nuevamente al lecho a través de un sistema ciclónico colocado a la salida de gases de la caldera. Esta recirculación aumenta el tiempo de retención de sólidos, favoreciendo un buen agotamiento de carbono y una homogeneización de la temperatura |
| Combustible (Figura 3-4) | Comúnmente se diseñan para cualquier tipo carbón, combustibles alternativos o residuales. Sin embargo, una vez que la caldera ha sido diseñada, su capacidad para maniobrar con otro combustible es escasa El carbón debe estar previamente molido, pulverizado (70% del material con un tamaño inferior a 75 micras) y arrastrado por la corriente del comburente | El retorno de sólidos a la caldera le da flexibilidad en cuanto a capacidad para quemar una amplia gama de combustibles y tolerar variaciones en la calidad del combustible. El tamaño del carbón es inferior a 2 milímetros, ya que se basan en la fluidización del carbón dentro de un lecho de material inerte (arena) en el interior de la caldera |
| Combustión | Rápida combustión con una llama abierta y sensible ante cambio repentinos de la calidad del combustible | Buena combustión con tiempos de residencia elevados |
| $T_{\text{combustión}} (^{\circ}\text{C})$ | 1.300-1.800 (dependiendo de la naturaleza del carbón) | 850-925 |

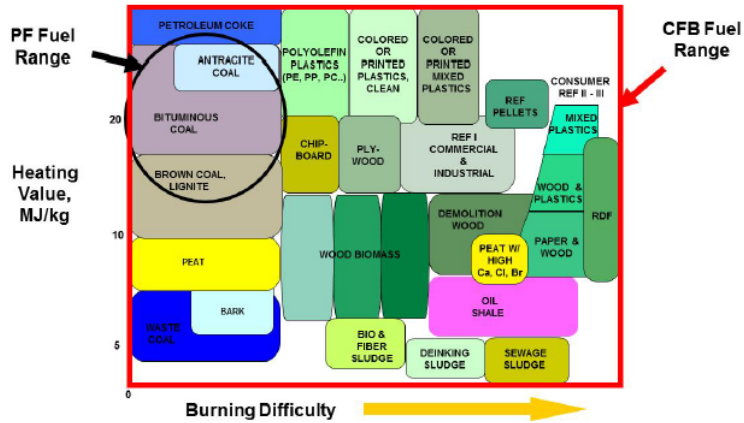


Figura 3-5 Campo de aplicación de las calderas PC & LFC indicando los MJ/kg de combustible y la dificultad de combustión [Utt et al. 2012]

Tabla 3-2 Características principales de las calderas CP & LFC (cont.) [Utt et al. 2012; Kindelán et al. 2008]

| Item | CP | LFC |
|-------------------------------|--|--|
| Limpieza de hollín | Requieren sopladores de vapor para limpieza de hollín o escoria | No necesario porque el grado de ensuciamiento es notablemente inferior |
| Fusión de cenizas | Aparición de escorias en el horno (Slagging) | No aparece cuando se opera por debajo de la temperaturas de fusión de cenizas (T> 925°C) |
| Niveles NOx | Requiere un sistema de control estricto de NOx a la salida | Formación de NOx reducida debido a las condiciones de combustión |
| Niveles SOx | No existe retención de SO2 en zona de caldera | Captura de SOx en caldera simple con la adición de caliza |
| Daño por calentamiento | Mayor posibilidad de daños en los tubos como consecuencia de la gran diferencia de temperaturas entre el agua y la llama y el elevado flujo de calor en la zona del quemador | Perfil de temperatura uniforme y moderados, disminuyendo el estrés ocasionado por la diferencia de temperatura entre el gas y agua |

En relación al circuito agua-vapor, las calderas se clasifican en función de las condiciones de presión y temperatura del vapor producido, previo a la expansión en las turbinas del ciclo termodinámico (Tabla 3–3). A nivel mundial, más del 80 % de las plantas existentes de producción de energía eléctrica son subcríticas con un rendimiento promedio de generación próximo al 43 % [Christie et al. 2007; Carolan et al. 2001; Rubin et al. 2007]. El estado del arte actual de estos sistemas permite la instalación de sistemas supercríticos a escala industrial, ofreciendo mayores rendimientos y menores emisiones de CO₂. De hecho, las últimas plantas de lecho fluido circulante han conseguido doblar su tamaño gracias a la incorporación de la tecnología supercrítica en caldera [Espatolero 2011]. Por tanto, la caldera seleccionada para este trabajo es de tipo supercrítica.

Tabla 3–3 Clasificación de las calderas en relación al ciclo agua-vapor [Cortés-Galeano 2013]

| Parámetros | Tipo de Calderas | | | |
|-------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| | Subcrítica (SubC) | Supercríticas (SC) | Ultrasupercrítica (USC) | Ultrasupercrítica Avanzada (A_USC) |
| P (Kg/cm ²) | 170 | 240-250 | 290 | 300-350 |
| T (°C) | 540-570 | 590 | 620 | 700-760 |
| η (%PCI) | 38 | 43 | 45 | >50 |
| Carbón (g/kWh) | ≥380 | 340-380 | 320-340 | 290-320 |
| CO ₂ (g/kWh) | 900 | 800 | 700 | 650 |

En resumen, los continuos avances en la tecnología, la versatilidad en lo relativo a los combustibles, los buenos resultados de emisiones y los aspectos económicos [Utt et al. 2012], hacen que la caldera de lecho fluido circulante supercrítica sea la ideal candidata para futuras centrales térmicas. Por tanto, es la caldera seleccionada para el Caso Base, así como para los casos estudiados

en este trabajo de investigación, capaz de proporcionar una potencia bruta de 863 MW_{b,e} con un rendimiento del 38,4 % (valores dentro de los datos referenciados). Como se observa en la Figura 3-6, su diseño se ha realizado de modo que el balance de los distintos flujos de vapor generado en la caldera (y sus propiedades) coincidan exactamente con el balance de las alimentaciones de vapor a turbinas, y sus correspondientes extracciones de vapor [Cai *et al.* 2016; Balicki *et al.* 2014; Kotowicz *et al.* 2014; Dong *et al.* 2010; Martin 2011].

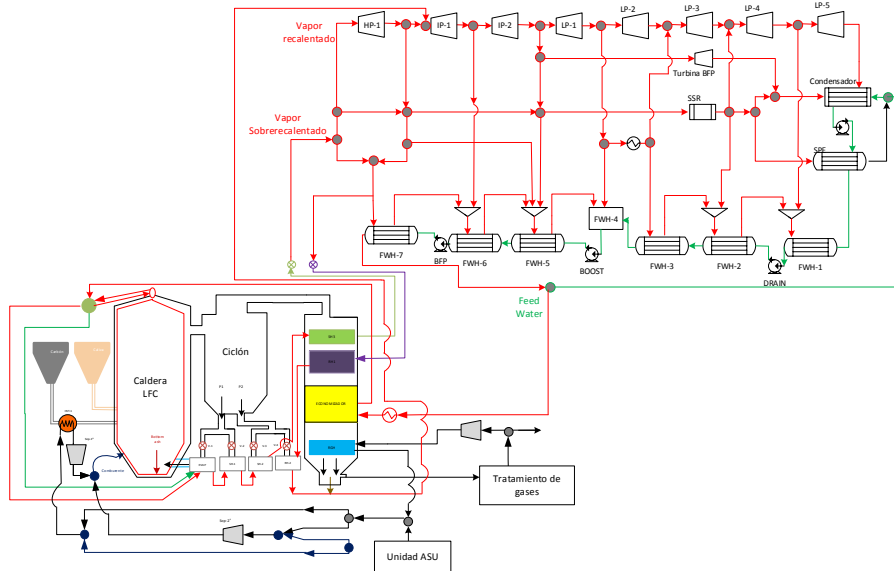


Figura 3-6 Esquema de caldera de lecho fluido circulante más ciclo agua-vapor impuestos para este trabajo [Adaptado de Cai *et al.* 2016; Balicki *et al.* 2014; Kotowicz *et al.* 2014; Dong *et al.* 2010; Martin 2011]

Sistema de generación de comburente vía ASU

Todo proceso de oxidación requiere de un sistema de generación de oxígeno de elevada pureza. Dentro de las posibles alternativas, la destilación criogénica (ASU) es considerada como una tecnología madura para la producción de oxígeno comercial [Hashim *et al.* 2011; Häring 2008; Smith *et al.* 2001], por tanto, se ha decidido fijar esta tecnología como sistema de

generación de comburente para el Caso Base.

En la Figura 3-7 se muestra el esquema simplificado de la unidad de destilación criogénica. Para casos de procesos de oxidación, la ASU se caracteriza por su gran capacidad (del orden de 8.000 t O₂/día), por operar con intervalo de presiones de entre 1,3 y 1,7 bares absolutos y por alcanzar una pureza de oxígeno del 85-98% sin coproducción de N₂ [Tranier et al. 2011].

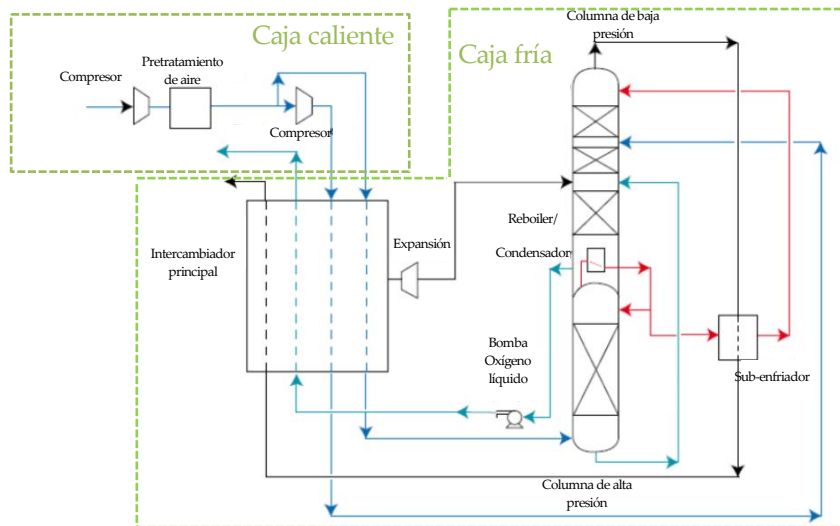


Figura 3-7 Esquema simplificado de la unidad ASU de caldera de lecho fluido circulante más ciclo agua-vapor impuestos para este trabajo [Haslbeck 2008]

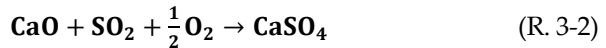
Sistema de abatimiento de contaminantes

Según el Real Decreto 430/2004, con última modificación en octubre de 2013, las grandes instalaciones de combustión requieren de un sistema de control de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes (SO₂, NO_x y partículas) [Ley et al. 2013]. En consecuencia, la unidad de abatimiento de gases de combustión seleccionada para el caso Base contempla los siguientes sistemas de control de emisiones:

a) Control de emisiones de SO_x

En cuanto a la eliminación de SO_x generado en calderas convencionales, existen diferentes alternativas. En el ámbito industrial, el proceso más extendido es el lavado húmedo con caliza (FGD), constituyendo actualmente la Mejor Técnica Disponible [IPPC 2006]. Sin embargo, dado que la caldera seleccionada para este trabajo es de tipo LFC y, en base a la bibliografía consultada más reciente [Arias 2016; Arjunwadkar et al. 2016; Singh et al. 2016; Alonso 2015; Z. Fan et al. 2006; Kotowicz et al. 2014], es posible realizar una desulfuración durante la combustión mediante la inyección de caliza en la propia caldera, sin necesidad de un tratamiento posterior.

Este sistema de control de emisiones de SO₂ se conoce como “desulfuración in-situ” capaz de alcanzar eficiencias de desulfuración del 90-95 % [Alonso 2015]. Para ello, debe tener lugar las reacciones R. 3-1 (calcínación de la caliza) y R. 3-2 (sulfatación de la cal) para que los compuestos SO_x (en su mayoría SO₂) se combinen con un sorbente (generalmente caliza) en la propia caldera, retirándose del sistema con las cenizas.



Los principales factores responsables de la capacidad de retención y, por tanto, tenidos en cuenta son:

- Relación molar Ca/S: Cuanto mayor sea, mayor es la retención del azufre. Generalmente el ratio estequiométrico en este tipo de calderas es igual a 2.
- Temperatura del lecho: En este sentido, la temperatura óptima es alrededor de los 850 °C.
- Tipo y tamaño de la caliza: La eficacia de retención será mayor cuanto mayor sea la superficie, porosidad y la reactividad del sorbente.
- Tiempo de residencia: cuanto mayor es el efecto del tiempo de residencia de los gases y partículas sólidas, mayor probabilidad de que tenga lugar las reacciones de desulfuración.

b) Control de emisiones de NO_x

Para centrales de combustión de carbón de más de 300 MW_e, la tecnología óptima de reducción de NO_x se compone de un conjunto de medidas primarias en combinación con técnicas de reducción catalítica selectiva (SCR) [BREF, 2006]. Las medidas primarias consisten en:

- Estratificación del comburente, mediante el uso de aire terciario u OFAs (Over-Fired Air).
- Empleo de combustibles con menor composición en nitrógeno.
- Quemadores de bajo NO_x (Low NO_x burners, LNBs).

La estratificación del comburente y el empleo de quemadores de bajo NO_x permiten reducir los niveles de emisión de NO_x en un 25 -35% [IPPC 2006], siendo necesario implantar medidas secundarias como la SCR para el cumplimiento de la legislación vigente (Real Decreto 430/2004, con última modificación en octubre de 2013). Este proceso que, generalmente se implanta a la salida de la caldera a una temperatura próxima a los 400 °C, se basa en la utilización de amoníaco, como agente químico, y un catalizador construido de óxidos metálicos como V₂O₅ o WO₃ sobre TiO₂.

c) Control de emisiones de partículas

Durante el proceso de combustión existe una liberación de cenizas donde: parte de ellas (partículas mayores a 105 micras) queda en el lecho fluidificado, retirándose posteriormente por el sistema de eliminación de material del lecho o por un sistema de purga. El resto de la ceniza, junto con los gases de combustión, sale de la caldera en forma de partículas sólidas en suspensión con un tamaño inferior a 44 micras. En este caso, su separación y posterior recuperación, exige de separadores de alta eficiencia como los contemplados en las Tablas 2-16 y 2-17 (precipitadores electrostáticos (ESP), filtros mangas (FM) y la filtración en caliente (HF)).

Entre las tecnologías del control de partículas, el precipitador

electrostático constituye la Mejor Técnica Disponible para una central convencional [IPPC 2006] y suelen instalarse tras los sistemas de control de emisiones de NO_x y SO_x . En el caso de las calderas de lecho fluidizado, suelen utilizar FM porque son menos sensibles a las propiedades de las cenizas (tamaño, concentración, resistividad, etc) frente a los depuradores electrostáticos convencionales. Concretamente, este sistema se compone de múltiples compartimentos, cada uno de los cuales, tiene varios miles de bolsas de tela (mangas) de pequeño diámetro, apoyadas verticalmente. Los humos pasan a través de las bolsas de material poroso y retienen el 99,9 % de las partículas de los gases de combustión [Fernández 2010]. Así mismo, cuando las partículas quedan retenidas forman una torta de polvo, cuya alcalinidad, consigue retener componentes ácidos de los humos como el SO_2 .

En el caso de la tecnología HF, los gases calientes y cargados de partículas fluyen a través de una serie de filtros, depositando las cenizas sobre su superficie exterior. Aunque su diseño guarda ciertas similitudes con los filtros de mangas, este sistema de filtración presenta diferencias en cuanto a: material utilizado en los filtros (candelas de carburo de silicio o material cerámico autoportantes rígidos); condiciones de operación ($900\text{ }^\circ\text{C}$ y 8MPa) y localización (salida del sistema ciclónico de la caldera). Todo ello conlleva una mejora en la eficiencia termodinámica en el ciclo, al prescindir del enfriamiento de la corriente gaseosa, como ocurre en las anteriores tecnologías. Así mismo, esta tecnología ofrece otras ventajas como: protección de equipos aguas abajo (unidades de catalizador, intercambiadores de calor, turbinas); reducción de condensaciones indeseadas, desublimación; o síntesis de dioxinas [Heidenreich 2013; Heidenreich et al. 2013]. Actualmente, esta tecnología ha sido probada en varias instalaciones [Heidenreich 2013; Heidenreich et al. 2013] y se encuentra en fase de desarrollo debido a las severas limitaciones que aún no han sido resueltas (durabilidad mecánica y resistencia a la corrosión de sus componentes).

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se ha seleccionado una unidad de FM como sistema de limpieza para reducir la concentración de partículas en el Caso Base.

3.1.2 Comparación de tecnologías

Una vez fijado el caso base, donde se ha fijado un proceso de oxidación en una caldera de lecho fluido circulante con un sistema criogénico para la generación de oxígeno más un sistema de control de abatimiento de contaminantes de final de línea, se procede a describir los casos evaluados en la comparativa tecnológica, especificando las bases de diseño e hipótesis empleadas en el simulador para la realización de los balances de potencia y análisis económicos.

3.1.2.1 Selección y descripción de los casos de estudio comparativos

La comparativa tecnológica fijada en este trabajo comparte todos los elementos del caso base salvo la unidad ASU que es sustituida por la unidad ITM. Para ello, se ha recurrido a la información obtenida en la sección 2.3.2, en la que la mayoría de las investigaciones se decantan por las configuraciones 1, 2, 4 y 5 (sección 2.2.3 para una descripción detallada). En cuanto a su localización e integración al proceso de oxidación, cada configuración requiere unas condiciones de operación concretas en cuanto a presión, temperatura y corriente gaseosa libre de partículas cuando entra en contacto con el material ITM. Así pues, en la configuración 1 donde la unidad ITM se coloca entre en el interior de la caldera de LFC, es necesario implementar un sistema de filtración en caliente (HF) en lugar del sistema de filtración fijado en el caso base.

A continuación, se presentan los esquemas simplificados de cada alternativa seleccionada para la comparativa tecnológica de este trabajo.

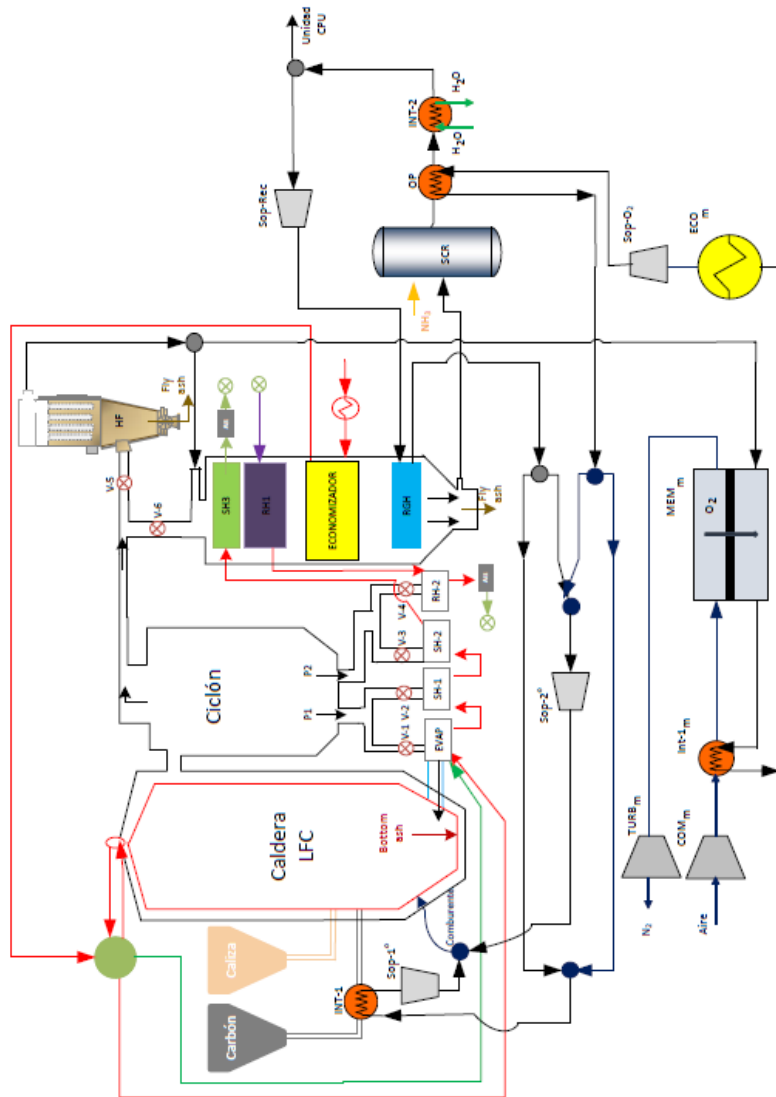


Figura 3-8 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxicomustión dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 1

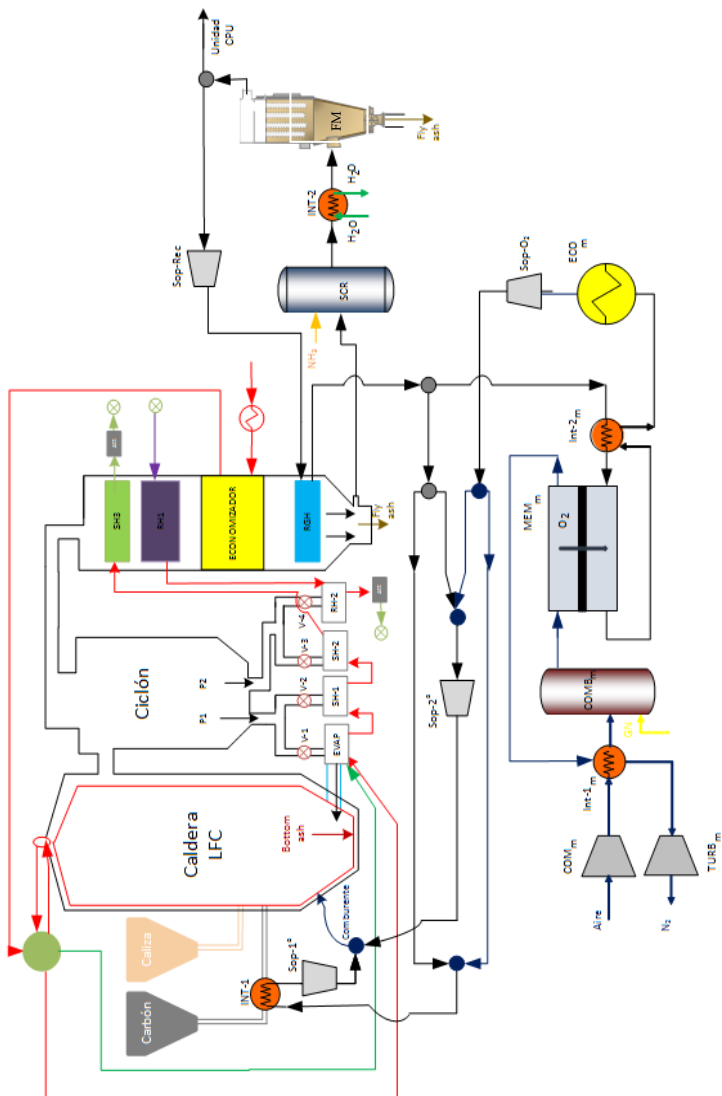


Figura 3–9 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxidación dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 2

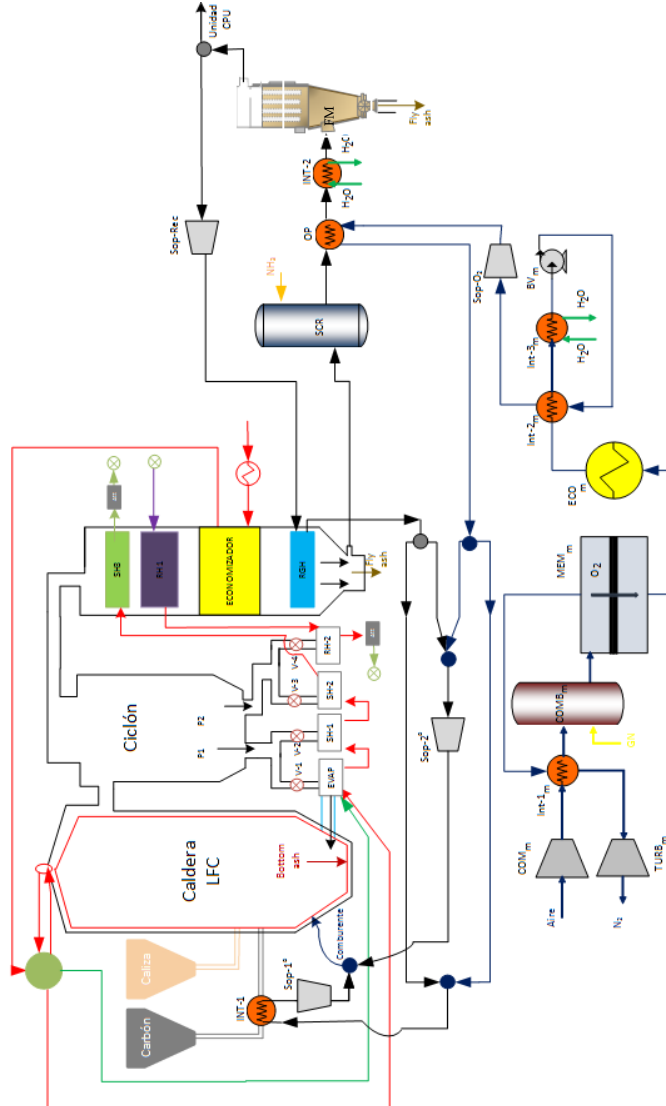


Figura 3–10 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxicomustión dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 4

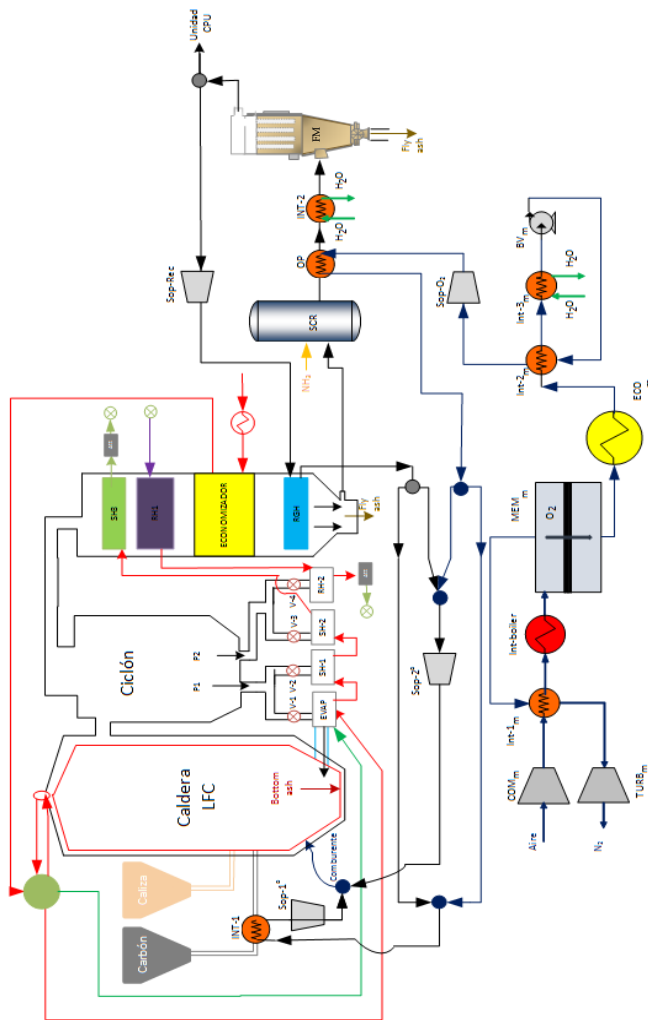


Figura 3-11 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxidación dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 5

3.1.2.2 Matriz de Casos de integración

Teniendo en cuenta lo anterior, la realización del estudio comparativo

de tecnologías, es decir, para el análisis de potencia y económico, contempla un total de 6 Casos, tal como se resume en la Tabla 3-4. Concretamente, proceso de oxidación dotado de una unidad ASU (Caso Base) junto con 4 Casos de oxidación en condiciones supercrítica, en el que se contempla la zona de combustión (caldera más ciclo de potencia), unidad de generación de oxígeno vía ITM y sistema de abatimiento de contaminantes. Finalmente, para la evaluación de costes de captura, ha sido necesario definir un caso de referencia sin captura de CO₂ consistente en una central térmica convencional operando de acuerdo a los límites de emisión de contaminantes, según la legislación actualmente vigente (Real Decreto 430/2004, con última modificación en octubre de 2013). El límite de emisiones tanto de SO₂ como de NO_x es de 200 mg/Nm³ medidos al 6% O₂. En el caso de referencia, al igual que en el Caso Base, sólo se ha considerado desde un punto teórico quedando fuera del alcance de esta Tesis y su modelización.

Tabla 3-4 Resumen de los Casos de estudio

| Caso | Caldera | Configuración ITM | Control NO _x | Control SO _x | Control partículas |
|-----------------|---------|-------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|
| Caso Referencia | LFC | Combustión Conv. | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| Caso Base | LFC | ASU | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| 1 | LFC | 1 | LNB/OFA/SCR | En caldera | HF |
| 2 | LFC | 2 | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| 3 | LFC | 4 | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| 4 | LFC | 5 | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |

Leyenda

| | |
|--|---|
| SCR - Reducción selectiva catalítica | LNB - Caldera de bajo NO _x |
| LFC - Caldera de lecho fluido circulante | C. Conv - Combustión convencional con aire |
| OFA- Estratificación de comburente | ASU - Unidad de separación de aire criogénico |
| HF - Filtración caliente | FM - Filtros mangas |

3.1.3 Descripción del proceso de modelización

3.1.3.1 Consideraciones generales

A la hora de realizar la estimación técnico-económica de un proceso industrial, es necesario disponer de suficiente información de todas las partes que lo conforman. En este sentido, existen simuladores por ordenador que complementan la información disponible en fuentes bibliográficas y en investigaciones realizadas en laboratorios o plantas pilotos. A día de hoy, la mayoría de los simuladores se han convertido en una aplicación indispensable para el diseño, evaluación y mejoras energéticas tanto de equipos como de plantas pilotos y/o industriales. Concretamente, estas aplicaciones son poderosas herramientas que ofrecen versatilidad en cuanto a cálculos de equipos (teóricos o reales) y condiciones de operación, permitiendo la manipulación de las muchas variables involucradas en los procesos.

De entre la gran variedad de simuladores, los programas de mayor aplicación industrial centrados en procesos químicos y producción de energía son HYSYS, Aspen Plus, Chemcad y ProModel. De estas alternativas, se ha optado por la modelización con el software Aspen Plus por su baja frecuencia ante problemas de convergencia. Desde un punto de vista estructural, Aspen Plus se compone de una familia de sub-modelos capaces de abarcar problemas muy diversos dentro del campo de la simulación. Sus principales características son:

- Habilidad para desarrollar modelizaciones de procesos a gran escala.
- Habilidad para realizar análisis de sensibilidad en una única modelización que permite estudiar la influencia de parámetros sobre el proceso.
- Contiene una completa biblioteca de equipos y modelos de funcionamiento de unidades de trabajo y equipos de procesamiento para una amplia gama de sólidos, líquidos, gases.
- Permite realizar estimaciones preliminares de costes de los procesos estudiados a través de Aspen Icarus Process Evaluator.

3.1.3.2 Modelo de simulación

A la hora de desarrollar simulaciones utilizando el programa Aspen Plus, se ha seguido una serie de pasos que facilitan la resolución de cálculos y minimizan errores de convergencia durante las modelizaciones [AspenTech 2013; Albitres 2006; Bernards, Matthew; Overney 2004]. Estos pasos se resumen en los siguientes puntos:

- Creación del entorno de simulación: donde se definen las condiciones necesarias para desarrollar el proceso (Sistema de unidades, diagrama de flujo, propiedades y condiciones generales de la simulación).
- Selección del Modelos termodinámicos: La elección del método de cálculo de propiedades es vital para conseguir un correcto funcionamiento, obteniendo resultados más fiables y próximos a la realidad. El programa Aspen Plus dispone de cuatro grupos fundamentales de métodos termodinámicos (EOS o ecuaciones de estado; LACM o modelos de coeficientes de actividad; EOS-LACM o modelos combinados; correlaciones para sistemas específicos). En el caso de esta tesis doctoral, se ha seleccionado el método SRK2 (Soave-Redlich-Kwong) dentro de los sistemas específicos, ya que es válido para las condiciones de presión y temperatura y las especies químicas presentes en las modelizaciones.
- Introducción de datos: etapa en la que se especifica las distintas especies que participan en todo el proceso. Dado que durante la fase del modelado se pretende estudiar el comportamiento de las distintas integraciones ITM-OXY, los componentes pueden cambiar de un caso de estudio a otro.
- Diseño inicial de el diagrama de flujo (Pre-diseño de equipos): Siguiendo los Esquemas simplificados en las Figuras 3-8, 3-9, 3-10 y 3-11 se irán incluyendo los equipos principales de los que consta cada caso estudiado. Para minimizar los problemas de conversión, esta fase se ha sectorizado en 4 unidades básicas: Zona de oxidación (caldera de lecho fluido circulante), ciclo térmico de turbina de vapor, sistema de tratamiento de gases de final de línea y sistema de generación de comburente (unidades ITM más sus auxiliares).

- Convergencia. Métodos, parámetros iniciales y corrientes de corte: Una vez incluido todos los equipos de cada zona por separado, se especifican los datos de partida, hipótesis y limitaciones (sección 3.3.1). En esta fase de modelización, es necesario desarrollar un lenguaje de programación donde, a través de funciones del programa "*Calculator y Design Specification*", se manipulan las variables de diseño y se controlan los requisitos impuestos por los Casos evaluados.

Otro aspecto a tener en cuenta son los muchos lazos de recirculación presentan en estas modelizaciones. Para una fácil convergencia, es frecuente realizar modelos con lazos abiertos y, una vez verificado que los resultados son aceptables, se procede al diseño final.

- Diseño final y desarrollo de algoritmos: etapa de la modelización donde se cierran los lazos de recirculación siguiendo los diagramas representado en Figura 3-8, Figura 3-9, Figura 3-10 y Figura 3-11. Así mismo, se imponen todas las restricciones, propias de cada Caso de estudio, por medio de algoritmos.
- Una vez realizado los pasos anteriormente descritos se obtiene el modelo de cada Caso de estudio, proporcionando la información necesaria para desarrollar tanto el balance de potencia como el económico. En la Figura 3-12, se muestra el modelo de simulación del Caso 3 "*Proceso de captura en oxidación en lecho fluido circulante dotado de un sistema de generación de oxígeno mediante la configuración 4*". La parte correspondiente al ciclo agua-vapor (Figura 3-13), común para todos los casos, se ha desarrollado en otra simulación para facilitar la convergencia de resultados [Alonso, 2014; White, 2011]. En el Anexo I se adjuntan los modelos de simulación del resto de casos de estudio.

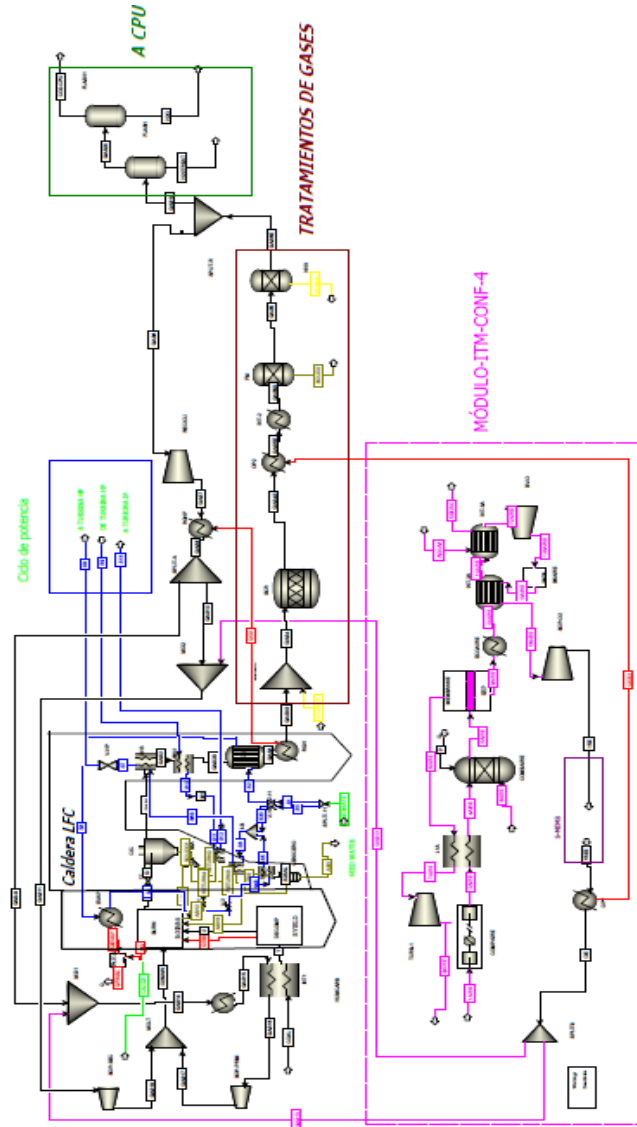


Figura 3–12 Modelo de simulación del **Caso 3 de estudio** “Proceso de generación eléctrica en condiciones de oxcombustión dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 4”

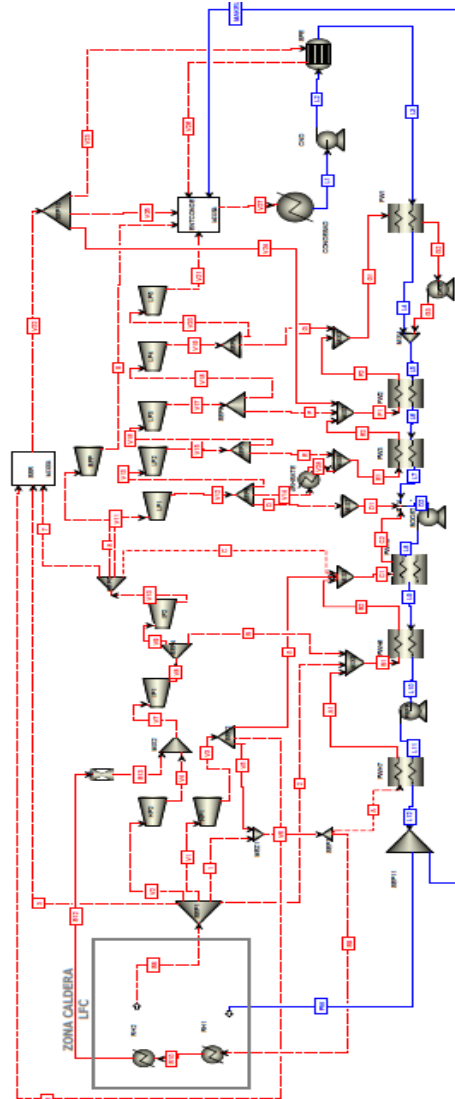


Figura 3-13: Modelo de simulación del ciclo agua-vapor desarrollado para todos los Casos de estudio

3.1.3.3 Bases de diseño e hipótesis de partida para la resolución de las modelizaciones

Bases de diseño generales:

Para llevar a cabo una comparativa tecnológica en la que se cuantifique los parámetros energéticos y económicos más relevantes, así como detecta las principales variables que evidencien las diferencias existentes entre las alternativas estudiadas, se ha tratado de unificar las condiciones operativas y características de los procesos involucrados dentro de los Casos evaluados en este trabajo. Para todo ello, el alcance del presente estudio comparativo comprende una central térmica de lecho fluido circulante con capacidad de 863 MW_{b,e}, valor fijado tras consultar la información obtenida en la sección 2.3.2, y cuyo equipamiento es el siguiente:

- Sistema de preparación de combustible y sorbente.
- Caldera supercrítica.
- Sistemas de depuración de gases de combustión (partículas, NO_x, SO₂).
- Sistemas de aprovechamiento energético (economizador de caldera, pre-heaters, quench).
- Sistemas de impulsión de gases.
- Unidad de separación vía ITM.

En las Tablas 3-4, 3-5 y 3-6 se incluyen las especificaciones de diseño correspondientes a cada una de las unidades integradas en el proceso de oxicombustión:

Tabla 3–5 Especificaciones de diseño de equipos en condiciones de combustión convencional (Caso Referencia) y oxidación (Caso Base y Casos del 1 al 4)

| Equipos | Parámetros | Especificación | | Ref. | |
|---------|---|----------------------------|--------------------|---|--|
| | | Casos 1 al 4/ Caso Base | Caso Referencia | | |
| Ciclo | Eficacia ciclo(%) | 93,4 | | | |
| | T^{a} ambiente ref (°C) | 12,6 | | | |
| | P_{ambiente} (bar) | 1 | | | |
| | Rendimiento electromecánico del tren de potencia (%) | 97 – 97 – 95 | | Cai et al. 2016 | |
| | $T^{\text{a}} / P_{\text{vapor}}$ sobrecalentado vivo (°C/bar) | 558 / 48 | | | |
| | $T^{\text{a}} / P_{\text{vapor}}$ recalentado caliente (°C/bar) | 578 / 306 | | | |
| | $T^{\text{a}} / P_{\text{vapor}}$ Agua entada caldera (°C/bar) | 251 / 318 | | | |
| Caldera | $T^{\text{a}} / P_{\text{salida}}$ evaporador(°C/bar) | 482 / 323 | | | |
| | $\Delta T_{\text{lado frío}}$ Economizador(°C) | 59 | | | |
| | T_{salida} RGH (°C) | 400 | | | |
| | T^{a} salida lado caliente SH ₁ (°C) | 482 | | | |
| | T^{a} salida lado caliente SH ₂ (°C) | 600 | | Cai et al. 2016; Balicki and Bartela 2014 | |
| | T^{a} salida lado caliente SH ₃ (°C) | 780 | | | |
| | T^{a} salida lado caliente RH ₁ (°C) | 639 | | | |
| | T^{a} entrada lado frío RH ₂ (°C) | 558 | | | |
| | Loop-sea | Ash ₁ | 0,01 | | |
| | | Return ₃ | 0,55 | | |

Tabla 3–6 Especificaciones de diseño de equipos en condiciones de combustión convencional (Caso Referencia) y oxicomustión (Caso Base y Casos del 1 al 4) (cont.1)

| Equipos | Parámetros | Especificación | | Ref. |
|--|--|--------------------------------|--------------------|--|
| | | Casos 1 al 4/ Caso Base | Caso Referencia | |
| Caldera | Consumo Carbón (t/h) | 396 | | - |
| | T ¹ Primario/Coal/Entrada Caldera (°C) | 90 | | Maja 2010 |
| | Ratio Primario / Secundario | 20% O ₂ en Primario | | |
| | % O ₂ salida (% molar) | 4 | | Christie et al. 2007; Haslbeck 2008 |
| | Conversión SO ₂ / SO ₃ (%/%) | 95 / 2 | | |
| | Ratio caliza | 2 | | Abad, 2014 |
| | Reducción SO ₂ (%) | 95 | | |
| | Nivel NO _x (ppm) | 366 | 600 | Mussatti et al. 2002; Tranier et al. 2011 |
| | Nivel CO (ppm) | 18 | 23 | Mussatti et al. 2002; Châtel-Pélage et al. 2003 |
| Nivel Inquemados (% sobre total ceniza) | 3 | 5 | Bartonobá, 2012 | |
| Cenicero | Bottom Ash (%ótotal de cenizas retenidas) | 17 | | Haslbeck 2008 |
| Ciclón | Retención partículas >10micras (%) | 100 | | EPA 2002 |
| | Retención partículas <10micras (%) | 10 | | |

Tabla 3-7 Especificaciones de diseño de equipos en condiciones de combustión convencional (Caso Referencia) y oxidación (Caso Base y Casos del 1 al 4) (cont. 2)

| Equipos | Parámetros | Especificación | | Ref. |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|---|
| | | Casos 1 al 4/ Caso Base | Caso Referencia | |
| SCR | T ^o operación(°C) | 400 | | P.Fernández 2010 |
| | NOx salida (ppm) | 100 | 20 | Wall 2009; A. Basiles 2011 |
| | Eficiencia% | 70 | 98 | Christie et al. 2007; Haslbeck 2008 |
| | Exceso inyectado | - | 1,05 | Mussatti et al. 2002 |
| Control de partículas | FM | Rendimiento (%) | 99 | Pfaff et al. 2009; Haslbeck 2008; Engels et al. 2010 |
| | | T ^o operación(°C) | 150 | |
| | HF | Rendimiento (%) | 99 | Morska et al. 2012; Ramasubramanian et al. 2012; Castillo 2011a |
| | | T ^o operación(°C) | 850 | |
| Recirculación húmeda | T ^o operación (°C) | 400 - 140 | | |
| | Corriente | Secundario | - | |
| | Variable regulación | O ₂ entrada caldera | | Maja 2010 |
| Recirculación seca | T ^o operación (°C) | 50 | - | |

Como resultado del sistema de separación de aire, la corriente de oxígeno para el proceso de oxidación debe presentar una pureza superior al 95 % [DOE, 2007]. El caudal de oxígeno requerido puede oscilar entre 726 y 627 t/h en base a la configuración ITM seleccionada y a las necesidades de combustión en la caldera. La distribución del comburente debe ser repartida

en varios puntos del sistema de oxidación (recirculación primaria y secundaria) y se realiza teniendo en cuenta las siguientes especificaciones:

- Los gases de combustión a salida de caldera deben contener un 4% de exceso de oxígeno.
- El porcentaje de oxígeno a entrada de caldera debe encontrarse en un rango entre 21-30 % O₂.

Atendiendo a estas restricciones y a las condiciones de operación típicas de las unidades ITM resumidas en las Tabla 2-4 y 2-5, a continuación, se muestran las bases de diseño impuestas para los diferentes Casos estudiados.

Tabla 3-8 Especificaciones de diseño del sistema de generación de oxígeno vía ITM (membrana)

| | | | | |
|---|-------------------|------------------------------------|--|------------------------|
| | $\pi_{Mem}=10,5$ | SR=70 % | m_{feed} (kg/h): m_{FG} (kg/h)-1,3 | |
| Configuración 1 (Conf-1) | Lado alimentación | T_{feed} (°C): T_{FG} (°C)-100 | Lado rechazo | Cond. Isotermas |
| | Entrada | P_{feed} (bar(a)): 15 | Salida | ΔP (bar): 0,23 |
| | Lado arrastre | | T_{FG} (°C)= T_{HF} -25 | |
| | Entrada | | P_{FG} (bar(a))= P_{HF} | |
| | $\pi_{Mem}=10,5$ | SR=70 % | m_{feed} (kg/h): m_{FG} (kg/h)-3,6 | |
| Configuración 2 (Conf-2) | Lado alimentación | T_{feed} (°C): T_{FG} (°C)+200 | Lado rechazo | Cond. Isotermas |
| | Entrada | P_{feed} (bar(a)): 15 | Salida | ΔP (bar): 0,23 |
| Configuración 4 (Conf-4) | | $\pi_{Mem}=3$ | | SR=70 % |
| Configuración 5 (Conf-5) | Lado alimentación | T_{feed} (°C): 850 | Lado rechazo | Cond. Isotermas |
| | Entrada | P_{feed} (bar(a)): 15 | Salida | ΔP (bar): 0,05 |

Tabla 3–9 Especificaciones de diseño del sistema de generación de oxígeno vía ITM (equipos auxiliares)

| Equipos | | Parámetros | | | |
|--|---|--|-------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| Compresor Aire (COM _m) | Psalida(bar(a)): 15+15,5 | n: 2 | ε: 4 | η _{isentrópico} (%): 82 | η _{mecánica} (%): 90 |
| | Refrigeración | Conf- 2,4,5: 40% W compresor | | | |
| | | Conf- 1: 30% W compresor | | | |
| Turbina (TUR _m) | Psalida(bar(a)): 1 | η _{isentrópico} (%): 85 | η _{mecánica} (%):98 | | |
| Soplante (SOP-1 _m) | Psalida(bar(a)): 1,12 | η _{isentrópico} (%): 85 | η _{mecánica} (%): 90 | | |
| Bomba (BV _m) | Conf-4 | $P_{bombavacio} = 23,168 \cdot 10^3 \cdot m_{O_2} \cdot P_{vacio}^{-0,8151}$ | | | |
| | Conf-5 | P _{bomba vacío} : Potencia consumida por la bomba de vacío [kW] mO ₂ : Caudal de oxígeno permeado [kg/s] P _{vacío} : Presión de vacío creado en el lado permeado [mbar] | | | |
| Combustor (Comb _m) | Conf-2 | T _{salida} (°C): 900 | | | |
| | Conf-4 | Pérdidas(kW): 10%·Q _{entrada} | | | |
| Intercambiador (INT-1 _m) | ΔP (bar): 3% P _{entrada} | | | | |
| | T _{salida, lado frío} (°C) | Conf-1: 725 | Conf-2: 600 | Conf-4: 600 | Conf-5: 660 |
| Intercambiador (INT-2 _m) | ΔP (bar): 3% P _{entrada} | | | | |
| | T _{salida, lado frío} (°C) | Conf-1: --- | Conf-2: 575 | Conf-4: 88 | Conf-5: 88 |
| Intercambiador (INT-3 _m) | Conf-4, 5 | ΔP (bar) | | 3% P _{entrada} | |
| | | T _{salida, lado caliente} (°C) | | 20 | |
| Intercambiador (OP _i) | T _{salida, lado frío} (°C) | | | | 350 |
| Economizador (ECO _m) | T _{salida, lado caliente} (°C) | | | | 320 |

Corrientes de proceso:Combustible

Unas de las principales ventajas que presentan una caldera de lecho fluido circulante es su capacidad para quemar una amplia gama de combustibles y su tolerancia a posibles variaciones en la calidad del combustible (Tabla 3–2). En este sentido, la elección del combustible no sería un factor limitante en las especificaciones de este trabajo. No obstante, se ha decidido utilizar carbón antracítico puesto que presenta ventajas frente al resto en cuanto a su alto contenido de carbono, bajo contenido en humedad, bajo contenido de materia volátil y poder calorífico superior [Gómez 2010]. En la siguiente tabla se resumen la composición elemental y potencia térmica (en base seca) del carbón antracita “El Bierzo” seleccionado como combustible.

Tabla 3–10 Composición elemental y potencia térmica antracita empleada

| ANTRACITA (26.000 kJ/kg (ash free)) | | | | | |
|-------------------------------------|------|--------------------|-------|----------|------|
| Análisis Inmediato | (%) | Análisis Elemental | (%) | Azufre | (%) |
| Agua | 8,84 | Ceniza | 35,1 | Pirítico | 0,39 |
| Carbono fijo | 57,8 | Carbono | 57,69 | Sulfato | 0,39 |
| Volátiles | 7,1 | Hidrógeno | 1,84 | Orgánico | 0,39 |
| Ceniza | 35,1 | Nitrógeno | 0,96 | | |
| | | Cloro | 0 | | |
| | | Azufre | 1,17 | | |
| | | Oxígeno | 3,24 | | |

Comburente de entrada al quemador

- La corriente comburente que entra al quemador se compone de la suma de la corriente de gases de combustión recirculados y de la corriente de oxígeno generada por el sistema ITM.
- La composición en oxígeno del comburente a la entrada del quemador no puede exceder del 30% en volumen. Dicha concentración se encuentra en un rango comprendido entre 21-25% [Stadler et al. 2011; Pfaff et al. 2009; Haslbeck 2008]. De esta manera, se evitan temperaturas excesivas en el hogar y requerimientos especiales en cuanto a los materiales de los conductos de entrada al quemador [Stadler et al. 2011; Tan et al. 2008].
- Las condiciones de presión y temperatura del comburente a la entrada al quemador han sido fijadas en 1,2 bar(a) [Haslbeck 2008] y 375°C [Stadler et al. 2011; Castillo 2011a, 2011b; Franz Beggel et al. 2009; Pfaff et al. 2009].

Gas Natural

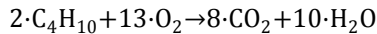
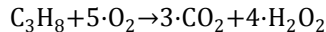
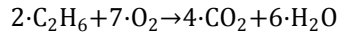
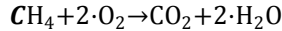
En la Tabla 3–11 se recoge la composición normalizada del gas natural, así como sus condiciones de presión y temperatura de suministro.

Tabla 3–11 Composición normalizada del Gas Natural empleado [Haslbeck 2008]

| Componente | | % v/v |
|-------------|--------------------------------|-----------------------|
| | CH ₄ | 93,9 |
| | C ₂ H ₆ | 3,2 |
| | C ₃ H ₈ | 0,7 |
| | C ₄ H ₁₀ | 0,4 |
| | CO ₂ | 1,0 |
| | N ₂ | 0,8 |
| Presión | bar(a) | 27,63 |
| Temperatura | °C | 35 |
| PCI | 47.805 kJ/kg | 35 kJ/cm ³ |
| PCS | 53.015 kJ/kg | 39 kJ/cm ³ |

El caudal de gas natural necesario para precalentar al aire a la entrada de la unidad ITM, ha sido calculado a partir de los siguientes supuestos:

- Se considera combustión completa del gas natural. Siendo las reacciones tenidas en cuenta durante la combustión del gas natural las siguientes:



- Se ha supuesto una pérdida de calor a través de las paredes del combustor igual a un 10% de la energía entrante al mismo [Haslbeck 2008].

Aire de alimentación

En la Tabla 3–12 se muestra la composición y condiciones de presión y temperatura del aire de alimentación [Castillo 2011b; Foy 2007; Haslbeck 2008].

Tabla 3–12 Características del aire de alimentación

| Composición Aire | | Temperatura (°C) | Presión (bar (a)) |
|---------------------------|---------------------------|------------------|-------------------|
| O ₂ (%): 21,00 | N ₂ (%): 79,00 | 15 | 1 |

Amoniaco y catalizador

La Tabla 3–13 recoge las características básicas de los reactivos empleados durante la unidad SCR:

Tabla 3–13 Características básicas principales consumibles para el Caso base y Casos comparativos

| Unidad | Reactivo | Composición básica | Referencia |
|--------|-------------|--------------------------|----------------------|
| SCR | Amoniaco | Solución acuosa 28%(w/w) | DOE, 2010; EPA, 2010 |
| | Catalizador | High-Dust | |

3.1.4 Balance y análisis energético

Una vez desarrolladas las distintas modelizaciones, el siguiente paso es realizar el balance y análisis energético, cuya metodología queda expuesta en los siguientes apartados.

3.1.4.1 Metodología en la evaluación energética

La evaluación energética realizada en este trabajo se ha basado en la determinación del rendimiento y potencia neta suministrada a la red de cada una de las opciones consideradas. Para ello se ha utilizado la ecuación Ec 3-1:

$$P_{\text{neto, caso N}} [\text{kWe}] = P_{\text{bruta}} [\text{kWe}] - \text{Consumos}_{\text{caso N}} [\text{kWe}] \quad \text{Ec 3-1}$$

Donde:

- $P_{\text{neto, Caso N}}$: Potencia neta correspondiente al caso número N contemplado en Tabla 3-3.
- P_{bruta} : Potencia bruta en el ciclo de vapor supercrítico igual a 863.000 kWe y fijada como dato de partida para todos los casos estudiados.
- $\text{Consumo}_{\text{Caso N}}$: Consumo de todos los auxiliares necesarios para un correcto funcionamiento en el Caso número N contemplado en Tabla 3-4. Este valor es resultado de aplicar el método de cálculo descrito en el **Paso 2** de este mismo apartado.

Como se ha indicado previamente, la potencia bruta generada es igual a 863 MWe en una caldera de lecho fluido circulante supercrítica, utilizando carbón antracita 'El Bierzo' como combustible. Según bibliografía, los valores de rendimiento se encuentran comprendidos entre 41 - 49% [Cai et al. 2016; Wall et al. 2011; Kotowicz et al. 2014; Koornneef et al. 2007; Z. Fan et 2006] correspondientes a calderas LFC con potencias brutas en ciclo superiores a 350 MWe y empleando carbón sub-bituminoso o lignito. Para la realización de este trabajo, el rendimiento estimado para el ciclo de vapor es de 38,4% (cociente entre la potencia térmica introducida con el combustible y la potencia bruta

producida en el ciclo), como resultado de aplicar un factor seguridad del 0,85 al rendimiento promedio. De esta forma, hay un margen de seguridad respecto a las diferencias sustanciales referentes al combustible de base y a la potencia bruta seleccionados como base de cálculo. Finalmente, y con objeto de un completo balance de potencia es necesario calcular el rendimiento real de cada uno de los casos, que se hará mediante la Ecuación Ec 3-2:

$$\eta_{\text{real, CasoN}}(\%) = \eta_{\text{fijado}}(\%) \cdot \frac{P_{\text{neto, Caso N}}(\text{kWe})}{P_{\text{bruta}}(\text{kWe})} \quad \text{Ec 3-2}$$

Donde:

- $\eta_{\text{real, CasoN}}(\%)$: Rendimiento real para el Caso estudiado N contemplados en Tabla 3-3.
- $\eta_{\text{fijado}}(\%)$: Rendimiento estimado para el ciclo de vapor igual a 38,4 % y común para todos los Casos estudiados en este trabajo.

Con vista a calcular los indicadores energéticos anteriormente descritos, a continuación, se detalla la metodología asumida durante el desarrollo de cálculo:

Paso 1: Identificación de los equipos consumidores de potencia en cada alternativa

En base a la configuración ITM seleccionada y a su integración al proceso de oxicomustión, en las Tabla 3-13 y 3-14 se recogen los equipos tenidos en consideración en el balance de potencia, así como el parámetro de diseño utilizado durante el cálculo de potencia de cada área o sección del sistema:

Tabla 3–14 Resumen de equipos y parámetro de cálculo contemplados en Zona de generación eléctrica más sistema de abatimiento de contaminantes durante el balance de potencia

| Área | Equipos | Parámetro | Referencia |
|---------------------------------------|---|---|--|
| Caldera LFC + Ciclo agua- vapor | Ventilador fluidificación | Potencia (kW _e) | Liljedahl et al. 2004; Fan et al. 2006; Haslbeck 2008(Dong et al. 2010) |
| | Manipulación, preparación y alimentación del fuel | | |
| | Manipulación de cenizas | | |
| | Bombeo de alimentación a caldera | | |
| | Bombeo de condensado | | |
| | Bombeo de recirculación de agua | | |
| | Ventiladores de Torres de refrigeración | | |
| | Auxiliares de turbinas de vapor | | |
| | Auxiliares de instrumentación | | |
| | Pérdida de transformador | | |
| Oxidación (Soplantes) | Primario (SOP-1) | Caudal (m ³ /h) | (EPA 2002; Haslbeck 2008) |
| | Secundario (SOP-2) | | |
| | Recirculación (SOP-rec) | | |
| Control de partículas | FM/HF | Potencia (kW _e) | |
| Control de NO _x | SCR | Caudal NO _x <small>entrada</small> (ppm) | |
| Proceso de Oxidación con Unidad ASU | | Potencia (kW _e) | (Chiesa et al. 2013) |
| Proceso de combustión sin captura | | | |

Tabla 3–15 Resumen de equipos y parámetro de cálculo contemplados en la unidad ITM durante el balance de potencia

| Configuración | Equipos | Parámetro | Referencia |
|---------------|---|--|-------------------|
| Todas | Compresor Aire (COM _m) | Caudal másico (kmol/s) | Viguri 2006 |
| Todas | Soplante (SOP-1 _m) | Caudal molar (kmol/s) | |
| Todas | Intercambiador (INT-1 _m) | Caudal volumétrico (gpm) | Rubin et al. 2007 |
| Todas | Intercambiador (INT-3 _m) | Caudal volumétrico (gpm) | |
| 4,5 | Bomba (BV _m) | Caudal molar (kmol/s) y presión de vacío (mbar) | Castillo 2011b |
| Todas | Turbina (TUR _m) Economizador (ECO _m) Penalización | Potencia (kW _e) | Este trabajo |

Paso 2: Método de cálculo

A continuación, se describe el método de cálculo utilizado de los equipos recogidos en las Tablas 3–13 y 3–14, indicando los parámetros de diseño y la fuente de obtención de información:

Caldera Lecho fluido circulante (LFC) + Ciclo agua-vapor

Para la estimación del consumo de potencia en la sección “Caldera LFC+ Ciclo agua-vapor”, se ha escalado el consumo de cada auxiliar mediante la ecuación Ec 3-3 [Z. Fan et al. 2006; Haslbeck 2008; Liljedahl et al. 2004]. En este caso, la potencia bruta fijada en este trabajo se encuentra comprendida entre los valores referenciados, por lo que ha sido posible la linealización del consumo en función de este parámetro, aplicando un factor de escala de 0,6 [Koornneef et al. 2007].

$$P_{\text{auxiliar } i} (\text{kW}) = P_{\text{auxiliar } i, \text{ref}} (\text{kW}) \cdot \left(\frac{P_{\text{bruta,ref}} (\text{kWe})}{P_{\text{bruta}} (\text{kWe})} \right)^{0,6} \quad \text{Ec 3-3}$$

Donde:

- $P_{\text{auxiliar } i}$ es la potencia del equipo o auxiliar i de la sección “Ciclo + Caldera” contemplado en Tabla 3–14.
- $P_{\text{auxiliar } i, \text{ref}}$ es la potencia del equipo referencia, cuyo valor procede de información bibliográfica.
- P_{bruta} : Potencia bruta en el ciclo de vapor supercrítico igual a 863.000 kWe y fijada como dato de partida para todos los casos estudiados.
- $P_{\text{bruta,ref}}$: Potencia bruta en el ciclo de vapor supercrítico referencia procedente de la bibliografía.

Soplantes Primario, secundario y recirculación (SOP-1, SOP-2 y SOP-rec)

Para el cálculo de la potencia de las soplantes utilizadas en el proceso de oxidación se ha utilizado la ecuación Ec 3-4 [Agency 2002]:

$$P_{\text{soplantes}} (\text{hP}) = \frac{Q \cdot \Delta P}{6.356 \cdot \zeta} \quad \text{Ec 3-4}$$

Donde en la Tabla 3–16 se definen todas las variables de cálculo.

Tabla 3–16 Parámetros utilizados en balance de potencia de las soplantes

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación |
|-----------|-----------------------|----------------------|---------------|
| Q | Caudal de gases | ft ³ /min | Modelización |
| ΔP | Incremento de presión | Inch wáter | 0,5 |
| ζ | Rendimiento | % | 85 |

Control de partículas (FM o HF)

Para calcular el consumo energético del sistema de control de partículas se ha utilizado la ecuación Ec 3-5, cuyas variables de cálculo se resumen en la Tabla 3–18. Para los Casos 2, 3 y 4, se ha seguido el método de cálculo detallado en la referencia *EPA 452B-02-002_Seccción 4*. En el caso de la filtración en caliente (Caso 1), aunque el procedimiento de cálculo es el mismo, los

valores asignados en la ecuación difieren del resto de Casos, ya que el comportamiento de las partículas y, por tanto, el proceso de filtración se ven condicionados a la temperatura de operación. En este sentido, se ha realizado un estudio bibliográfico [Lee et al. 20015; Heidenreich et al. 2013; Heidenreich 2013; Lupion et al. 2013; Risnes 2002; Heidenreich et al. 2002; Ito et al.1997], en el que analizando las condiciones de operación y aspectos geométricos de los últimos avances referentes a esta tecnología, se han sacado valores promedios de las variables que, no sólo afectan al cálculo de potencia de esta unidad, sino que han sido necesarios para el balance económico (Tabla 3–17).

Tabla 3–17 Resumen de parámetros geométricos y operativos sobre estudios referente a la filtración en caliente

| Relación Gas/tela | Condición de operación | | | Carga Partículas | Material | Geometría | | Referencia |
|----------------------|------------------------|-----------|------------|----------------------------|--------------------|-------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| | T | P | ΔP | | | Nº | $L \times d_{ext} \times d_{in}$ | |
| | (ft/min) | (°C) | (bar) | | | (Pa) | Candelas | |
| 17,12 | 800 | 3 | 1.960 | - | Carburo de silicio | - | - | Lee, 2015 |
| 49,25-82,15 | 900-600 | 80 | - | 1 mg/Nm ³ | Cerámico | 48 | 1-3x60-150x140 | Heidenreich, 2013 |
| 1,6-3,3 | 550 | 7,5 | 2.940 | 0,21-2,6 g/m ³ | Carburo de silicio | 3,5x0,45 m ² | 1,8x125x95 | Lupión, 2013; Alonso-Fariñas, 2013 |
| 4,9-5,7 | 200-800 | - | 900-2.200 | 1,7 mg/Nm ³ | - | - | - | Havar, 2002 |
| - | 750-950 | 1-11 | - | 500-3.000 ppmv | Cerámico | - | - | Al-Otoom, 2003 |
| - | 500 | - | 2.170 | - | - | 18 | - | Heidenreich, 2001 |
| 7,87 | 600 | 10-1 | - | - | - | 6-1 | 1x0,5x- | Karlsruhe, 1999 |
| 7,48-13,09 | 818-860 | 10,6-11,3 | - | 11-15x10 ³ ppmv | - | 112 | - | Anne, 1996 |
| 9,45-13,97 | 820-920 | - | - | - | Carburo de silicio | - | 1-2,5x60-170x30-140 | Erickson, 1993 |
| 6,91 | 450-900 | 10,6-18,7 | 1.350 | 20 g/m ³ | Carburo de silicio | 112-118 | 1-3x60-170x30-140 | Rango de valores |

$$P_{\text{ventilador}}(\text{kW})=0,000181 \cdot Q \cdot \Delta P \cdot \theta \quad \text{Ec 3-5}$$

Tabla 3–18 Parámetros utilizados en balance de potencia de las unidades de control de partículas

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación | | Referencia |
|-----------|-----------------------|----------------------|---------------|------|--|
| Q | Caudal de gases | ft ³ /min | Modelización | | |
| θ | Tiempo de operación | h/año | 8640 | | Mussatti et al 2002 |
| ΔP | Incremento de presión | Inch wáter | FM | 3,62 | <i>Lee et al. 2015; Lupion et al. 2013; Risnes 2002; Abbott 1979</i> |
| | | | HF | 5,43 | |

Control de NO_x(Unidad SCR)

Para el caso de la unidad de eliminación de NO_x, se ha calculado su consumo de potencia a través de la ecuación Ec 3-6 [*Mussatti et al 2002*].

$$P_{\text{SCR}}(\text{kW}) = 0.105 * Q[\text{NO}_{x\text{in}} * \zeta + 0,5 * (\Delta P_{\text{conducto}} + n * \Delta P_{\text{catalizador}})] \text{Ec 3-6}$$

Donde todas las variables quedan definidas en la Tabla 3–19.

Tabla 3–19 Parámetros utilizados en balance de potencia de la unidad SCR

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación |
|--------------------|---------------------------------------|------------|-----------------|
| Q | Potencia térmica | MMBTU/h | |
| NO _x in | Concentración NO _x entrada | lb/MMBTU | Modelización |
| ζ | Rendimiento | - | |
| ΔP _{duct} | Pérdida de carga extra en el conducto | inch water | 2 inch water |
| ΔP _{cat} | pérdida de carga en el catalizador | inch water | 0.75 inch water |
| n | número de lechos | - | diseño |

Los valores de dichos parámetros han sido obtenidos siguiendo la

metodología descrita en *Mussatti et al 2002* para el diseño de este tipo de unidades en centrales térmicas, a partir de los balances de materia y energía de cada alternativa.

Caso Base (Proceso de Oxidación con Unidad ASU) y Caso de referencia (Proceso de combustión sin captura)

La determinación de potencia consumida para el Caso Base y el Caso de referencia mediante un escalado a partir de valores bibliográficos disponibles, realizando una linealización en función de la potencia bruta eléctrica de la instalación teniendo en cuenta si el proceso es una combustión convencional u oxidación [*Chiesa et al. 2013; Huang et al. 2012; Xiong et al. 2012 a; Xiong et al. 2012; Rubin et al. 2007*]. La ecuación y el factor de escalado coinciden con el procedimiento de cálculo utilizado en el área “Ciclo más Caldera LFC”.

Compresor multietapas y soplante de aire (COM_m y SOP-1_m)

En el caso de estos equipos de impulsión, el consumo energético se calculado a través de la Ecuación Ec 3-7 [*Viguri 2010*]:

$$P_{multietapasoplante}(kW) = \frac{m_{aire} \cdot N \cdot R \cdot T_i}{a \cdot \eta_{isentrópico}} \cdot \left[\frac{P_f}{P_i}^{\frac{a}{N}} - 1 \right] \quad \text{Ec 3-7}$$

Donde todas las variables quedan definidas en la Tabla 3–20.

Tabla 3–20 Parámetros utilizados en balance de potencia para los equipos de impulsión del aire

| Parámetro | Definición | Determinación |
|----------------------|--|--|
| m_{aire} | Caudal de entrada al equipo (Kmol/s) | Modelización |
| N | Número de etapas | 2 (C. multietapas) 1 (Soplante) |
| R | Constante de gases ideales (kJ/kmol·K) | 8,314 |
| T_i | Temperatura de entrada (K) | Modelización |
| a | Contante | 0,29 |
| P_f, P_i | Presión a la salida y entrada, respectivamente (bar) | Modelización |
| $\eta_{isentrópico}$ | Rendimiento isentrópico (%) | 82 |

Intercambiadores (INT-1_m y INT-3_m)

Todo enfriamiento implica un consumo energético relacionado al caudal de agua utilizado en el enfriamiento. Para su cálculo se ha utilizado la siguiente ecuación [Rubin et al.2007]:

$$W_{intercambiadores} = 0,047 \cdot M_{cooling} \quad \text{Ec 3-8}$$

Donde:

- $W_{intercambiadores}$: Consumo eléctrico relacionado a la impulsión del agua de refrigeración.

- $M_{cooling}$: Caudal de agua de refrigeración utilizado en la refrigeración [gpm].

Turbina y Economizador: (TUR_m y ECO_{c,a})

La potencia recuperada a través de la turbina y el economizador que van instalados en todas las configuraciones del sistema ITM, se ha obtenido a través de los resultados proporcionados por las modelizaciones de este trabajo.

Bomba de vacío: (BV_m)

En el caso de la bomba de vacío, utilizada en la configuración 4 y 5, se ha calculado la potencia energética a través de la siguiente ecuación:

$$P_{bombavacío} = 23,168 \cdot 10^3 \cdot m_{O_2} \cdot P_{vacío}^{-,08151} \quad \text{Ec 3-9}$$

Donde todas las variables quedan definidas en la Tabla 3–20.

Tabla 3–21 Parámetros utilizados en balance de potencia de BV_m

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación |
|--------------------|---|--------|---------------|
| $P_{bomba\ vacío}$ | Potencia consumida por la bomba de vacío | kW | Ec 3-8 |
| m_{O_2} | Caudal de oxígeno permeado | kg/s | Modelización |
| $P_{vacío}$ | Presión de vacío creado en el lado permeado | mbar | Modelización |

Penalización de los sistemas ITM

La integración de cada una de las configuraciones ITM en el proceso de oxidación requieren un acondicionamiento de presión y temperatura que implica una penalización energética, lo cual es importante contabilizarlo en el balance de potencia para la estimación técnico-económica. Dichas penalizaciones energéticas se obtienen tras la realización de las modelizaciones y se presentarán en el capítulo de resultados.

Paso 3: Evaluación de la potencia neta y del rendimiento global de la instalación

Realizando los Pasos 1 y 2 para cada alternativa estudiada en este trabajo, el siguiente paso es la calcular la potencia neta y el rendimiento global de la instalación. Todo ello queda reflejado en el Capítulo 4.

3.1.5 Balance y análisis económico

Una correcta estimación económica precisa de información sobre los gastos asociados al coste total de inversión (CTI) y al coste total de producción (CTP). Concretamente, el concepto CTI es el capital necesario para el diseño, construcción, arranque y operación inicial de una planta nueva. Para calcularlo se determina el capital fijo (CF), los costes de arranque (CA) y el capital circulante (CC). En el caso de los costes CTP es necesario calcular los gastos relacionados a las materias primas, servicios, consumibles, mantenimiento, salarios, etc.

Para llevar a cabo este procedimiento de cálculo, se ha recurrido a informes técnicos emitidos por el Departamento de Energía de los Estados Unidos [Christie et al. 2007; Matuszewski 2010], descripción de metodología seguida por este organismo [Veatch 2004], a diversos análisis sobre tecnologías de captura de CO₂ realizados por autores especializados [Guo et al. 2014; Linnestad 2013; Huang et al. 2012; Xiong et al. 2012; Xiong et al. 2012 b; Koornneef et al. 2007; Vente van et al. 2006; Liljedahl et al. 2004] y análisis específicos sobre tecnologías de producción de O₂ [Spallina et al. 2016; Chiesa et al. 2013; P. A. Armstrong et al. 2005; Christie et al. 2007; Matuszewski 2010; Rubin et al. 2007; Herzog 2016; Bhide et al. 1991;

[Alonso 2015; Fischer et al. 2016].

En base a toda esta información, se han elaborado distintas hojas de cálculos para las unidades principales del proceso, siguiendo la secuencia cronológica desarrollada en la sección 3.1.5.1.

3.1.5.1 Metodología empleada en el Análisis Económico

Como se ha mencionado anteriormente, la metodología desarrollada se basa en el cálculo secuencial de una serie de parámetros económicos que, a continuación, se procede a describir:

Paso 1: Determinación de capital fijo (CF)

El capital fijo es toda inversión relacionada con el diseño y construcción de las instalaciones de la planta. Dado que el CF es el principal componente del coste total de inversión (más de 90%-CTI), no se tendrán en cuenta el resto de conceptos económicos (CA y CC) durante el desarrollo de cálculo de este trabajo [Villanueva 2015; Costes, n.d.].

El capital fijo de cada instalación es la suma de los costes de cada equipo (Bare erected Cost o BEC), teniendo en cuenta:

- Costes directos, asociados al montaje eléctrico y mecánico, obra civil, tuberías y cimentación.
- Costes indirectos, asociados a las contingencias del proceso, del proyecto y a los honorarios de ingeniería y oficina técnica.

En el cálculo de CF, se han tomado como datos de partida los balances de materia y energía obtenidos a partir de las simulaciones y los requerimientos específicos necesarios para cada tecnología. Así mismo, para cada equipo se ha seleccionado aquel modelo que mejor se ajuste a las principales variaciones asociadas a cada tecnología. Los resultados obtenidos han sido contrastados con la bibliografía consultada, presentado un alto grado de coincidencia con los resultados comparables de otros estudios. En la Tabla 3-22 se recoge el parámetro de cálculo seleccionado para cada equipo o unidad, así como las fuentes consultadas para el análisis.

Tabla 3–22 Resumen de equipos y parámetro de cálculo para la estimación de CTI

| Equipo/Unidad | Parámetro | Referencia |
|---|---|---|
| <u>Caldera LFC+ Ciclo agua-vapor</u> | | |
| Caldera, Conductos y chimenea | | (Chiesa et al. 2013; Koornneef, et al. 2007; Liljedahl et al. 2004; Z. Fan; S. Goidich; A. Robertson1 2006; Xiong et al. 2012; Xiong, et al. 2012 b |
| Manipulación e inyección de combustible | Potencia | |
| Manipulación y almacenamiento de cenizas | (450 MW _e) | |
| Ciclo completo de vapor | | |
| Economizador | | |
| <u>Auxiliares</u> | | |
| RGH | Área de contacto | |
| INT-2 | (m ²) | Atrens et al. 2011 |
| OP-2 | | |
| SOP-1 | | |
| SOP-2 | Caudal de gases | |
| SOP-rec | (m ³ /h) | Viguri 2010 |
| <u>Unidad SCR</u> | | |
| | Potencia (MWe) | Christie et al. 2007; Matuszewski 2010; Agency 2002 |
| | Concentración (ppm) | |
| <u>Unidad FM/HF</u> | | |
| | Área filtrante | (Turner et al. 1998) |
| <u>Unidad ITM</u> | | |
| Compresor Aire (COM _m) | Potencia (HP) | |
| Soplante (SOP _{-1m}) | Caudal Volumétrico (m ³ /s) | |
| Intercambiadores (INT-1 _m y INT-3 _m) | Área (m ²) | Cost of Individual Equipment 2005; |
| Turbina (TUR _m) | Potencia (kW) | Atrens et al. 2011; Xiong et al. 2012; |
| Economizador (ECO _m) | Área (m ²) | DIQUIMA 2006; Vente 2009; D. Li et al. 2004; Jain 1989 |
| Combustor (COMB _m) | Potencia (kW) | |
| Membrana (MEM) | Área efectiva total (m ²) | |
| Bomba (BV _m) | Caudal O ₂ permeado (kg O ₂ /h) | |

A continuación, se describe el método de cálculo utilizado para cada uno de los conceptos recogidos en la Tabla 3–19:

Caldera LFC + Ciclo agua-vapor

Para la estimación económica del grupo “Caldera LFC + Ciclo agua-vapor” se ha utilizado un método de escalado, realizando una linealización a

partir de la potencia bruta de la instalación y empleando un factor de escala de 0,6 [Chiesa et al. 2013; Christie et al. 2007; Z. Fan et al.2006; Liljedahl et al. 2004; Costes, n.d.].Concretamente, la información utilizada para este trabajo fue desarrollada y estimada por el Grupo Foster Wheeler y el Instituto de Investigación de Energía eléctrica (EPIR) [Z. Fan et al. 2006] y cuyos ítems se enumeran en la siguiente tabla:

Tabla 3–23 Ítem considerados durante la estimación económica de caldera LFC y ciclo agua-vapor

| Concepto | Ítem |
|---|--|
| Preparación y manipulación de combustible | Molienda y transporte Almacenamiento y manipulación |
| Sistemas de inerte | Almacenamiento y manipulación |
| Manipulación de cenizas | Transporte de cenizas desde caldera (cenizas Fondo/Hot aire/Eco) Transporte de cenizas desde FM o HF Acondicionamiento y almacenamiento de cenizas |
| Preparación y manipulación de sorbente | Molienda, Inyección y Secado Almacenamiento y manipulación |
| Ciclo agua-vapor | Turbinas |
| | Generador de turbinas de vapor, bomba de condensado, calentadores de agua, bomba de alimentación de la caldera, |
| | Condensador Torre de refrigeración Bomba de circulación de agua |
| | Transformador Cableado |
| Estructura y obra civil | Conmutación Estación |
| | Dimensiones y disposición de la planta Estructura del edificio de la caldera y diversas Estructura de las turbinas, cimientos Factores de ajuste de la carga del viento, de la zona sísmica Sistemas de control, auxiliares e instrumentación Monitoreo continuo de emisiones (CEM) |
| | Ciclo químico |
| | Sistema de desmineralización |
| | Tanques de agua desmineralizada y cruda Tratamiento de aguas residuales |
| Servicio de bombeo de agua | Ciclo de enfriamiento de agua |

Chimenea

Tamaño de chimenea, número de conducto y materiales

Auxiliares

En cuanto a la estimación económica de los intercambiadores "RGH, INT-2 y OP-2" se ha recurrido a la siguiente ecuación [Atrens et al. 2011; Viguri 2010; DIQUIMA 2006]:

$$C_c = \frac{I_{2016}}{I_{2001}} \cdot (B_1 + B_2 \cdot F_M \cdot F_p) \cdot F_s \cdot C_{Hx}^o \quad \text{Ec 3-10}$$

Donde:

- I_{2001} , I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 2001 y 2016.
- B_1, B_2 : Constantes con valor a 0,96 y 1,21 respectivamente.
- F_m : Factor de corrección de material igual a 2,9.
- F_s : Factor corrección de tubería, control, etc, con valor a 1,7.
- F_p : Factor corrección de presión cuyo valor se obtiene de la siguiente manera:

$$F_p = \begin{cases} 1 & P < 10 \text{ bar} \\ 0,939 \cdot P^{0,04759} & 50 < P \leq 100 \text{ bar} \\ 10^{(C_1 + C_2 \cdot \log P + [C_3 \cdot \log P]^2)} & P < 100 \text{ bar} \end{cases} \quad \text{Ec3-11}$$

- C_{Hx}^o : Coste base de referencia del equipo calculado con la siguiente ecuación:

$$C_{Hx}^o = \begin{cases} 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log A + K_3 (\log A)^2)} & A < 10.000 \text{ m}^2 \\ \frac{A}{10.000} \cdot 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log 10.000 + K_3 (\log 10.000)^2)} & A \geq 10.000 \text{ m}^2 \end{cases} \quad \text{Ec 3-12}$$

Donde:

- A : Área de contacto en el intercambiador [m^2].
- K_1, K_2, K_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 4, -0,23 y 0,05 respectivamente.

Con respecto a la determinación de coste de los sistemas de impulsión "SOP-1, SOP-2 y SOP-rec", se ha utilizado la ecuación Ec 3-13.

$$C_{soplantes} = \frac{I_{2016}}{I_{2001}} \cdot C_{soplante}^o \cdot F_s \cdot 2,8 \quad \text{Ec 3-13}$$

Donde:

- I_{2001} , I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 2001 y 2016.
- F_s : Factor corrección de tubería, control, etc, con valor a 2.
- $C_{soplantes}^o$: Coste base de referencia del equipo calculado con la siguiente ecuación:

$$C_C^o = \begin{cases} \frac{V}{100} \cdot 10^{(R_1+R_2 \cdot \log 100+R_3[\cdot \log 100]^2)} si V \geq 100 \\ 10^{(R_1+R_2 \cdot V+R_3[\cdot \log V]^2)} si V < 100 \end{cases} \quad \text{Ec 3-14}$$

Donde:

- V : Caudal volumétrico a impulsa [m^3/s].
- R_1 , R_2 , R_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 4, -0,35 y 0,45 respectivamente.

Sistema de control de NOx (Unidad SCR)

El coste de inversión de la unidad de control de NO_x se ha realizado en base al método de cálculo desarrollado por The Cadmus Group, Bechtel Poer, Inc y Saic en el informe de la EPA [Mussatti, Ravi, and Hemmer 2002]. La ecuación del coste incluye el efecto de los parámetros específicos de diseño de la unidad SCR por medio de unos factores de ajuste, los cuales tienen en cuenta el volumen del catalizador, altura del reactor y caudal de amoniaco (Ec 3-14).

$$C_{SCR} = Q_B \left[\frac{\$3.380}{MMBTU} + f(h_{SCR}) + f(NH_{3,rate}) + f(new) + f(bypass) \right] \cdot \left(\frac{3.500}{Q_B} \right)^{0,35} + f(vol_{catalizador}) \quad \text{Ec 3-15}$$

Donde:

- C_{SCR} es el coste de la unidad SCR en 1998 (año Base de Coste).
- Q_B es el tamaño de la caldera en MMBtu/hr.
- $f(h_{SCR})$, $f(NH_{3,rate})$, $f(new)$, $f(bypass)$ y $f(vol_{catalizador})$ son los factores de ajustes que se calculan por medio de las ecuaciones listadas en la base bibliográfica [Mussatti, Ravi, and Hemmer 2002].

Sistema de control de partículas (Unidad FM o unidad HF)

Para el caso de la unidad de control de partículas, ya sea mediante filtro de mangas o por la tecnología HF, se ha seguido el procedimiento de cálculo desarrollado en el informe de la EPA [Turner *et al.* 1998]. En dicho informe, la inversión de esta unidad es suma del coste de la estructura, los elementos filtrantes, su aislamiento, el sistema de fijación y los equipos auxiliares para una correcta filtración.

En base a todo lo anterior, se ha elaborado una hoja de datos donde, gracias a las ecuaciones listadas por la bibliografía [Turner *et al.* 1998], se ha calculado cada uno de los parámetros económicos necesarios para determinar la inversión de ambos sistemas de control de partículas. Toda la información requerida para dichos cálculos, al igual que en el balance energético, ha necesitado una búsqueda bibliográfica para ajustarse a los últimos avances de estas tecnologías [Lee *et al.* 2015; Heidenreich *et al.* 2013; Lupion *et al.* 2013; Risnes 2002; Ito *et al.* 1997].

Sistema de generación de comburente (Unidad ITM)

Para calcular la inversión implícita de la unidad ITM, se precisa de la determinación de los gastos asociados a los equipos que componen cada configuración. A continuación, se describe el método de cálculo utilizado para cada uno de los equipos recogidos en la Tabla 3-19:

Compresor Multietapa (COM_m)

El coste del compresor Multietapa necesario para conseguir la presión de entrada en el lado de alimentación de la membrana se ha calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{COMm} = \frac{I_{2016}}{I_{2005}} \cdot C_{diseño}^o \cdot F_d \quad 3-16$$

Donde:

- I_{2005} , I_{2016} : Índices CEPSE (chemical engineering plant cost index) en los años 2005 y 2016.
- F_d : Factor de corrección de material = 1 [(Viguri 2010)Viguri, 2010].

- $C_{ref, 2005}$: Coste base de referencia calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{diseño}^o = C_{ref,2005} \cdot \left(\frac{HP_{diseño}}{HP_{ref}}\right)^f \quad \text{Ec 3-17}$$

Donde:

- HP_{ref} , $HP_{diseño}$: Potencia consumida del equipo referencia y del equipo a diseñar [HP].
- f : factor de escala igual a 0,77 [Viguri, 2010].
- $C_{ref,2005}$: Precio del compresor Multietapa tomado como referencia en el año 2005 [\$] calculado a partir de la siguiente fórmula:

$$C_{ref,2005} = 7900 \cdot (HP_{ref})^{0,62} [\text{\$}] \quad \text{Ec 3-18}$$

Soplantes e intercambiadores

Para estimar el coste de estos equipos auxiliares se han utilizado las ecuaciones Ec 3-10 y Ec 3-13.

Turbina (TUR_m)

En el caso de la turbina se ha calculado su coste de inversión a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{TURm} = \frac{I_{2016}}{I_{2008}} \cdot C_{TURm}^o \quad \text{Ec 3-19}$$

Donde:

- I_{2008} , I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 2008 y 2016.
- C_{tur}^o : Coste base calculado a partir de la siguiente ecuación teniendo en cuenta los kW producidos por este equipo:

$$C_{TURm}^o = 3644.3 \cdot W^{0,7} - 61.3 \cdot W^{0,95} \quad \text{Ec 3-20}$$

Combustor (COMB-1)

Para el cálculo del coste del Combustor se ha utilizado la siguiente ecuación:

$$C_F = \frac{I_{2016}}{I_{2006}} \cdot F_p \cdot C_F^o \quad \text{Ec 3-21}$$

Donde:

- I_{2006}, I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 2006 y 2016.
- F_p : Factor corrección de presión, que este caso, es igual a 1.
- C_w^o : Coste base calculado a partir de la siguiente ecuación teniendo en cuenta los kW producidos por este equipo y una serie de parámetros:

$$C_F^o = 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log w + K_3 \cdot |\log w|^2)} \quad 100 < w \text{ [kW]} < 100.000 \quad \text{Ec 3-22}$$

Donde:

- W : kW producidos por el equipo [kW].
- K_1, K_2, K_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 7,349, -1,167 y 0,203 respectivamente.

Bomba de vacío (BV-001)

El coste necesario para la bomba de vacío se ha calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{VB} = 4.200(60 \cdot G_{O_2,permeado} \cdot R \cdot \frac{T_e}{P_e})^{0,55} \quad \text{Ec 3-23}$$

Donde:

- $G_{O_2,permeado}$: Caudal total de oxígeno permeado (kmol/s).
- R : Constante de los gases ideales igual a 8,314(kJ/kmol·k).
- T_e : Temperatura a la entrada (K).
- P_e : presión a la entrada (kPa).

Economizador (ECO-ITM)

El coste referente al economizar se ha calculado atendiendo a la ecuación:

$$C_{eco} = \frac{I_{2016}}{I_{2009}} \cdot F_p \cdot F_{bm} C_F^o \quad \text{Ec 3-24}$$

Donde:

- I_{2009}, I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 2009 y 2016.
- F_p : Factor corrección de presión, que este caso, es igual a 1.
- F_{bm} : Factor de corrección de material igual a 2,9.

- C_{econ}^o : Coste base de referencia del equipo calculado con la siguiente ecuación:

$$C_{econ}^o = \begin{cases} 10^{(K_1+K_2 \cdot \log A + K_3(\log A)^2)} & A < 10.000 \text{ m}^2 \\ \frac{A}{10.000} \cdot 10^{(K_1+K_2 \cdot \log 10.000 + K_3(\log 10.000)^2)} & A \geq 10.000 \text{ m}^2 \end{cases} \quad \text{Ec 3-25}$$

Donde:

- A: Área de contacto en el economizador [m^2].
- K_1 , K_2 , K_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 4, 0,3698 y 0,0025 respectivamente.

Membrana

El coste de este equipo es, quizás, donde hay más incertidumbre de cálculo, puesto que su estado actual de desarrollo se encuentra a escala de laboratorio, capaz de trabajar con valores muy por debajo a las cantidades requeridas a escala industrial. Según bibliografía, su estimación económica se puede realizar por escalado en base al grado de permeabilidad (jO_2) o en base al área efectiva necesaria para conseguir el oxígeno permeado deseado [P.A. Armstrong 2014; Castillo 2011b; Carbo et al. 2009; Atrens et al. 2011; Ito et al. 1997; Jain 1989; Matson et al. 1986; Smith et al. 2001; Robertson 2006]. De las dos alternativas, se ha tomado como base de cálculo el área efectiva puesto que es un parámetro que se ve afectado por la configuración ITM seleccionada y ha sido resultado de la fase de modelización. Todo ello, se resume a partir de las siguientes ecuaciones

$$C_{memb} = \frac{I_{2016}}{I_{1988}} \cdot C_{diseño}^o = \frac{I_{2016}}{I_{1988}} \cdot C_{diseño}^o \cdot A_{eff} \quad \text{Ec 3-26}$$

Donde:

- I_{1988} , I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 1988 y 2016.
- C_{ref}^o coste de referencia para la configuración i en el año 1988 que contempla al sistema completo de unidad ITM y que, en base a la referencia es igual a $75\$/\text{m}^2_{membrana}$.
- A_{eff} es el área efectiva de la configuración i necesaria en la unidad ITM calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$A_{eff_{confi}} = GO_{2,permeado} (\text{mol/s}) / J_{O_2,diseño conf,i} \quad \text{Ec 3-27}$$

- $G_{O_2\text{permeado } i}$: Caudal de oxígeno permeado a través de ITM en la configuración i .
- $J_{O_2\text{diseño}}$: Flujo de oxígeno permeado calculado a partir de la ecuación de Wagner (sección 2.2.2 para su definición) durante la modelización.

Una vez conocida el área efectiva de la unidad ITM y, con objeto de estudiar la viabilidad de fabricación e implantación, se ha realizado un diseño conceptual de cada configuración ITM estudiada en este trabajo. Atendiendo al trabajo realizado por Vente et al en 2005, la unidad ITM esta confinada en una serie de módulos, donde las membranas adoptan geometría tubular (Figura 3-12), por presentar mejores problemas durante la fabricación y sellado [Vente van et al. 2006].

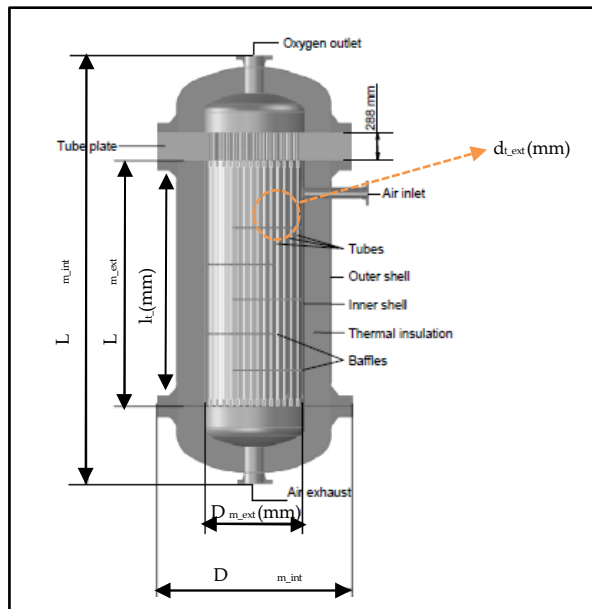


Figura 3-14 Diseño conceptual de un módulo de geometría tubular [Vente van et al. 2006]

A continuación, se presenta la Tabla 3–21 donde se describe, de manera resumida, el diseño conceptual de la unidad ITM para cada caso estudiado

Tabla 3–24 Diseño conceptual de la unidad ITM de geometría tubular para cada configuración estudiada basado en el procedimiento de cálculo de *Vente van et al. 2006*

| Pasos realizados para el diseño conceptual | | |
|--|--|---------------------|
| Paso1: Fijar las suposiciones de ciertos parámetros partiendo de una geometría tubular [Engels et al. 2010; Vente van et al. 2006; Drioli, Curcio, and Fontanovana, n.d.] | | |
| Diámetro externo de los tubos fabricados de material ITM: | d _{tubo} (19 mm) | |
| Longitud de los tubos fabricados de material ITM: | l _{tubo} (2550 mm) | |
| Relación entre la longitud interna del módulo (L _{m int}) y el diámetro interno del módulo (D _{m int}): | R (2,55) | |
| Espesor de los tubos fabricados de material ITM: | d _{mem} (0,6 mm) | |
| Densidad de empaque en el interior del módulo: | A _{int} (350 m ² /m ³) | |
| Densidad de empaque porcentual con disposición hexagonal de los tubos: | Φ _{hexagonal} (90,7 %) | |
| Paso 2: Determinación de Geometría de módulos (N _t , D _{m int} , L _{m int} , D _{m ext} , L _{m ext}) resolviendo un sistema de tres ecuaciones | | |
| Ecuaciones: | $A_{int} = \frac{4 \cdot n_t \cdot d_t \cdot l_t}{D_{m int}^2 \cdot L_{m int}}; \Phi_{hexagonal} = n_t \frac{d_t^2}{D_{m int}^2}; L_{int} = R \cdot D_{m int}$ | |
| D _{m int} y L _{m int} : Diámetro y longitud interna del módulo | D _{m ext} y L _{m ext} : Diámetro y longitud interna del módulo | |
| n: Número de tubos fabricados de material ITM repartidos de manera hexagonal en cada módulo | | |
| Paso 3: Determinación del área cada tubo (A _t), módulo (A _m), así como el número de módulos (N _m) necesarios para satisfacer el área efectiva [Vente, 2005] | | |
| $A_m (m^2) = A_t \cdot n_t$ | $A_t (m^2) = \pi \cdot d_t \cdot l_t$ | $N_m = A_{eff}/A_m$ |

Paso 2: Determinación de la inversión total (CTI)

En base a la información presentada por el DOE [Agency 2002], el capital total de inversión se determina por medio de unos cálculos secuenciales (Tabla 3–22) que parten de la suma del coste de los equipos o unidades principales más auxiliares (resultado del Paso anterior).

Tabla 3–25 Resumen bases metodológica para determinar costes CTI [Agency 2002]

| Concepto | Parámetro económico | Factor |
|------------|--|-------------------|
| 1 | Coste de equipos principales | - |
| 2 | Coste de Equipo Auxiliares | - |
| A | Coste de los equipos más sus auxiliares | Suma (1+2) |
| 3 | Instrumentación | 0,1·A |
| 4 | Impuesto sobre la venta | 0,03·A |
| 5 | Trasportación | 0,05·A |
| B | Costes del equipo adquirido | 1,18·A |
| 6 | Cimientos y soportes | 0,04·B |
| 7 | Manejo | 0,5·B |
| 8 | Sistema eléctrico | 0,08·B |
| 9 | Tuberías | 0,01·B |
| 10 | Aislamientos para sistema de conductos | 0,07·B |
| 11 | Pintura | 0,04·B |
| DC | Costo de la instalación directa | 0,74·B |
| 12 | Ingeniería | 0,01·B |
| 13 | Gastos de construcción y de campo | 0,2·B |
| 14 | Honorarios del contratista | 0,1·B |
| 15 | Inicio de obra | 0,01·B |
| 16 | Prueba de rendimiento | 0,01·B |
| 17 | Contingencia | 0,03·B |
| IC | Costo Indirecto Total | 0,26·B |
| CTI | Inversión total de la instalación | DC+IC |

Paso 3: Determinación de la anualización del coste de inversión (CTI_a):

Para la determinación de los costes de producción de energía eléctrica y de captura, es necesario anualizar la inversión requerida a lo largo de la vida útil de la planta. Este resultado permite comparar y operar costes de inversión con coste fijos y variables de operación y mantenimiento. A fin de

homogeneizar el proceso de análisis, se han considerado tecnologías con similares riesgos de inversión, con una vida útil de 20 años, periodo de construcción de 3 años y una tasa de interés del 7% anual. La ecuación utilizada para realizar la anualización del coste de inversión es la indicada como ecuación Ec 3-26:

$$CTI_a = \frac{CTI}{\frac{(1+i)^n - 1}{i(1+i)^n}} \quad \text{Ec 3-28}$$

Paso 4: Determinación de Costes total de producción anuales (CTP)

Como se observa en la Tabla 3–26, los costes anuales contemplan una serie de conceptos económicos, los cuales se clasifican entre Costes directos anuales (CDA) y Costes indirecto anuales (ICA). En cuanto al método de cálculo, resaltar que en algunos conceptos como la mano de obra y el mantenimiento se ha aplicado un criterio más o menos estricto en base a dos categorías (tecnología consolidada o tecnología emergentes). En el caso de una tecnología consolidada, como son las áreas de ciclo termodinámico, caldera LFC, auxiliares, unidad SCR y unidad FM, el método de cálculo será menos estricto. En cambio, en unidades como la Unidad ITM o la unidad de filtración en caliente al ser tecnologías de segunda generación y estar en fase de desarrollo, se aplicará un criterio más estricto puesto que se entiende que, en un primer momento, ambas tecnologías serían más complejas de manejar y operar.

En cuanto a los costes variables, el método de cálculo se ha sectorizado por unidades, ya que no todos los conceptos mostrados en la Tabla 3–23 se consumen en todas las secciones de la instalación. De cualquier manera, el coste de cada uno de los consumibles se determinará de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$CV_{consumible,ix} = P_{consumible,ix} \cdot PC_{ix} \cdot \text{Factor de capacidad} \quad \text{Ec 3-29}$$

Donde:

- $CV_{consumible,ix}$ (\$/a) es el coste variable anual del consumible i de la unidad x . Dicha la unidad x puede ser zona caldera, ciclo termodinámico, unidad ITM, unidad SCR o unidad de filtración de partículas.
- PC_{ix} es el parámetro de cálculo del consumible i de la unidad x . Su unidad dependerá del consumible y de cómo se exprese el precio de

dicho consumible.

- $P_{\text{consumible, ix}}$ es el precio del consumible i de la unidad x anual. Su unidad queda resumida en la Tabla 3–26.
- Se ha supuesto un factor de capacidad igual al 85 %.

Tabla 3–26 Resumen bases metodológica de costes anuales [Agency 2002]

| Costes anuales directos (CDA) | | | | | |
|---------------------------------------|---------------------|-------------------------|--|-----------------------|-------|
| | Conceptos | h/turno | Turnos | \$/h | |
| Costes Fijos (CFA) | Mano de obra | Operarios | 2* | 3 | 17,26 |
| | | Supervisor | 0,15·Coperador (15% de las horas del operador) | | |
| | Mantenimiento | Mano de obra | 1,00** | 3,00 | 17,74 |
| | | Materiales | 1·Coperador (100% del coste de mano de obra) | | |
| | Partes de repuestos | | Depende de la unidad que se esté analizando económicamente | | |
| | Ítem | Precio (\$/unidad) | Ítem | Precio (\$/unidad) | |
| Costes Variables Consumibles | Carbón (FUEL) | 100 \$/t carbón | Auxiliares Ciclo | 1\$/ 1.000 GAL | |
| | Caliza | 10 \$/t caliza | Gas Natural | 0,06\$/m ³ | |
| | Agua | 0,038 \$/m ³ | Otros consumibles | 6\$/MMBtu | |
| | Amoniaco | 0,122 \$/ lb amoniaco | Reposición Catalizador | 290\$/ft ² | |
| Costes Variables Depósito de Residuos | Fly and Bottom Ash | 8,00 \$/t cenizas | Residuos | | |
| Costes anuales indirectos (ICA) | | | | | |
| Concepto | | | Coste | | |
| Gastos generales | | | 60% CFA | | |
| Cargos administrativos | | | 2% CTI | | |
| Impuestos sobre la propiedad | | | 1% CTI | | |
| Aseguradora | | | 1% CTI | | |
| Coste total de producción anual (CTP) | | | | CDA+ICA | |

Paso 5: Parámetros de análisis económico (LCOE, Coste CO₂ capturado y Coste CO₂ evitado:

Con objeto de facilitar la comparativa entre los casos de estudio seleccionados y, en base a la bibliografía consultada, se han definido tres parámetros clave, los cuales se describen a continuación:

Levelized cost of electricity (LCOE)

Coste de la electricidad expresado en dólares actuales (2016) por kilovatio hora neto. Para calcular este parámetro se ha empleado la Ecuación Ec 3-28 [Christie et al. 2007; Coal 2010; Veatch 2004]:

$$LCOE_p (M\$/MWh) = \frac{(CTI_a) + (CDA) + (ICA)}{0,85 \cdot P_{neta} \cdot 360 \cdot 24} \quad Ec\ 3-30$$

Donde:

- El numerador se corresponde a la suma de los costes anualizados de inversión y todos los costes anuales (fijos y variables) (M\$/a).
- El denominador se calcula como el producto del balance de potencia, obtenido a partir de la simulación y modelado de cada equipo y la potencia del ciclo (863 MW_{be}), y el factor de capacidad de la planta (85%).

Coste CO₂ capturado

El coste por tonelada de CO₂ capturado se calcula a partir de la Ecuación Ec3-31 [Christie et al. 2007; Coal 2010; Veatch 2004]:

$$Coste_{CO_2\ capturado} [$/ton] = \frac{(LCOE_{with\ removal} - LCOE_{w/o\ removal}) [$/MWh]}{CO_2\ removed [ton/MWh]} \quad Ec3-31$$

El cálculo de este parámetro requiere la definición de un caso de referencia sin captura, el cual se ha escalado a partir de la información de una instalación de similares características del caso base definido para esta actividad [Chiesa, 2013].

La ecuación Ec3-31 recoge la relación entre la diferencia de costes por megavatio hora entre las alternativas con captura y el caso de referencia sin

captura y las toneladas de CO₂ capturado específicas (por megavatio hora neto producido). El balance de CO₂ capturado ha sido obtenido a partir de la simulación de cada caso.

Paralelamente y, con vista a comprobar si las alternativas evaluadas en este trabajo resultan más ventajosas frente al sistema convencional existente, se ha realizado los mismos cálculos para un proceso de oxidación dotado de un sistema comburente vía ASU (Caso Base).

Coste CO_{2, evitado}

El coste por tonelada de CO₂ evitado se calcula a partir de la ecuación Ec3-32 [Christie et al. 2007; Coal 2010; Veatch 2004]:

$$\text{Coste } CO_{2, \text{evitado}} \left[\frac{\$}{\text{ton}} \right] = \frac{\left(LCOE_{\text{with removal}} - LCOE_{\text{w/o removal}} \right) [\$/\text{MWh}]}{\left(\text{Emissions}_{\text{w/o removal}} - \text{Emissions}_{\text{with removal}} \right) [\text{ton}/\text{MWh}]} \quad \text{Ec3-32}$$

Esta ecuación recoge el cociente entre la diferencia de costes por megavatio hora entre las alternativas con captura y el caso de referencia sin captura y las toneladas de CO₂ específicas (por megavatio hora neto producido) que no son emitidas al implementar cada tecnología. El balance de CO₂ evitado ha sido obtenido a partir de la simulación de cada caso.

3.2 Programa experimental

Como parte complementaria al estudio técnico-económico presentado en el apartado 3.1, se ha elaborado un programa de investigación experimental orientado a desarrollar una herramienta que permita analizar y evaluar el comportamiento de materiales ITM en las condiciones de proceso a las que, finalmente, deberán enfrentarse en operación. Es necesario contextualizar que, dado el estado de avance de los materiales utilizado en esta investigación, el estudio de la permeabilidad y conductividad se han dejado fuera del alcance de este trabajo, con vista a realizarlos en una unidad de ensayos de mayor escala, tras la obtención de resultados y conclusiones de esta Tesis Doctoral.

Bajo esta premisa, la metodología llevada a cabo durante el estudio experimental sigue la secuencia cronológica presentada en la Figura 3-15, cuyos puntos clave quedan descritos en las siguientes secciones.

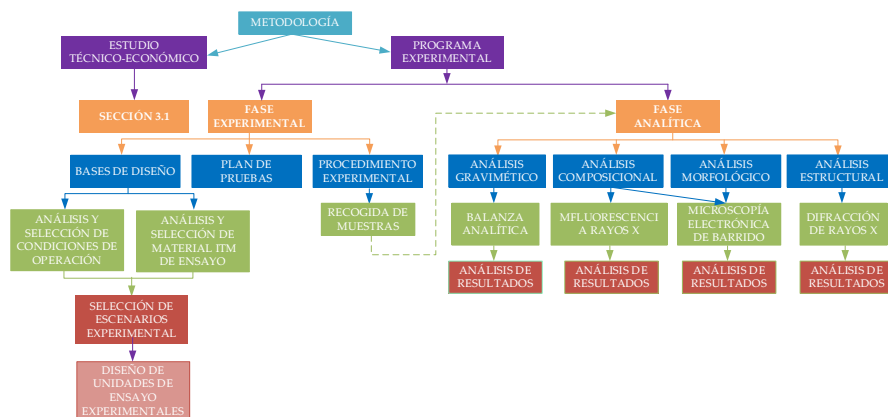


Figura 3–15 Metodología desarrollada durante el programa experimental

Analizando la Figura 3-15, el programa experimental propuesto se ha planificado en dos bloques:

- Fase Experimental: primera parte del programa donde se describe el conjunto de tareas que engloban a los ensayos experimentales, desde la selección de bases de partida (condiciones de operación, materiales ITM objeto de estudios y escenarios), el diseño y montaje de dispositivos de medidas hasta, finalmente, el desarrollo de un plan de pruebas siguiendo un procedimiento experimental que garantiza la máxima repetitividad durante la realización de ensayos.
- Fase Analítica: segundo bloque donde se describen las técnicas de caracterización que permiten evaluar el comportamiento de los materiales ITM antes y después de cada ensayo experimental. En este sentido, este trabajo se ha centrado en analizar la estabilidad química de los materiales utilizando técnicas de análisis gravimétrico, composicional, estructural y morfológico.

3.2.1 Fase experimental

En base a los últimos avances en la oxidación y al estado actual de la tecnología ITM, la idea principal de este trabajo experimental es obtener suficiente información para seleccionar aquellos materiales ITM que, al presentar buena estabilidad química, son aptos para pasar a una fase experimental a mayor escala.

La consecución de esta idea obliga a desarrollar y acondicionar una serie de escenarios experimentales que permitan:

- Caracterizar el efecto de las diferentes atmósferas sobre los distintos materiales ITM, con objeto de identificar el material menos sensible a la degradación al contacto con atmósferas compatibles con la generada por la operación en modo 4-end en un proceso de oxidación.
- Establecer las condiciones específicas de operación para cada uno de los testigos ITM, caracterizando los posibles problemas de degradación que puedan surgir con cada uno de ellos a lo largo de la operación.

Ambos objetivos específicos serán evaluados tras la realización de la fase analítica (3.2.2), donde mediante distintas técnicas de caracterización es posible detectar las diferencias, en cuanto a estabilidad química, entre un mismo material bajo distintas condiciones atmosféricas de oxidación o entre distintas muestras bajo una misma condición atmosférica específica.

3.2.1.1 Bases de diseño

A continuación, se presentan las bases de partida fijadas que delimitarán las pruebas experimentales:

3.2.1.1.1 Análisis y selección de Materiales ITM

Como se ha mencionado en el sub-apartado 1.2, este trabajo de investigación se enmarca dentro de las actividades del proyecto AvantO₂_II, en colaboración con Inabensa (líder del proyecto) y el instituto de tecnología química (ITQ) de la universidad politécnica de Valencia (responsable del desarrollo de los materiales para la fabricación de las membranas en el

proyecto). Bajo esta premisa y, una vez estudiado la naturaleza y composición de los materiales ITM comúnmente empleados (sección 2.2.4), se preselecciona una serie de materiales, de los cuales el ITQ de Valencia envía un total de 8 tipos de muestras, cuya composición y nomenclatura se recoge en la Tabla 3–27.

Tabla 3–27 Lista de muestras empleadas durante el programa experimental

| Código | Nombre Testigo | Código | Nombre Testigo |
|--------|----------------|--------|----------------|
| ITM_1 | LSFC | ITM_5 | CGO-FCO-B3 |
| ITM_2 | FNC-CG | ITM_6 | 60NFO-40CTO-F |
| ITM_3 | CGO-Co | ITM_7 | NFO |
| ITM_4 | 8YSZ | ITM_8 | 40NFO-60CTO-F |

3.2.1.1.2 Análisis de las condiciones de operación

A la hora de fijar las condiciones de operación en el plan de pruebas se ha tenido en consideración dos aspectos: en primer lugar, se ha realizado una búsqueda bibliográfica para analizar y evaluar qué aspectos operacionales han considerado otros trabajos similares a esta investigación (Tablas 3–28 y 3–29); seguidamente, se ha analizado las especies gaseosas presentes en un proceso de oxidación reproduciendo las bases de partida fijadas durante el estudio técnico-económico (composición gaseosa procede de una caldera de lecho fluido circulante en modo oxidación que utiliza carbón antracítico como combustibles).

Tabla 3–28 Aspectos operacionales bibliográficos sobre materiales ITM

| Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | | Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | |
|-------------------------|-----------------|---|--------------------|---------------------|-----------------|---|--------------------|
| | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) | | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) |
| Ramasamy, 2017 | 200 | Mezcla CO ₂ /H ₂ O/O ₂ /SO ₂ (0-100/0-2,5/0- 5/0-250ppm) | - | Zhang,2015 | 130 | Mezcla CO ₂ /He (0-10/100-90) | 75-150 |
| Franke, 2016 | - | 0-600 ppm NO | 25-50 | Chen, 2014 | - | Mezcla CO ₂ /N ₂ (80 / 20) | 100 |
| González, 2016 | - | 100 % Ar | - | Gaudillere, 2014 | 150 | 100% Ar o CO ₂ | 300-500 |
| Ramanchandra, 2016 | - | 100 % H ₂ | 200 | Balaguer, 2013 | 76 | 100% Ar o CO ₂ | - |
| García-Fayos, 2015 | 24-100 | Mezcla Ar/CO ₂ (0-100/0-100) | - | He, 2013 a | - | Mezcla He/ O ₂ / SO ₂ 30 / 5/ 15 | 5 |
| García-Fayos, 2015 a | 1 | Mezcla CO ₂ / 250 ppm SO ₂ Mezcla 100 % Ar o CO ₂ | 300 | Nemilallah, 2013 | - | Mezcla CH ₄ /CO ₂ (2,5-90 / 97,5-10) | - |

Tabla 3–29 Aspectos operacionales bibliográficos sobre de trabajos utilizados para estudiar el comportamiento de materiales ITM (cont.)

| Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | | Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | |
|--------------------|--------------|--|------------------|----------------|--------------|--|-----------------|
| | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) | | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) |
| Serra, 2013 | - | 100 % Ar | 300-750 | Meng, 2009 | - | 100 % He | 15 - 60 |
| García-Fayos, 2012 | - | 100 % Ar | 300-750 | Bose, 2009 | - | 100 % He o Ar | 2500 |
| Jolomi, 2012 | - | 100 % He o Ar 100 % CO ₂ | - | Doz, 2009 | - | 100% Ar | 20,8 - 334 |
| Kirchen, 2012 | - | Mezcla CO ₂ /CH ₄ | 465-500/ 0-35 | Ellet, 2009 | 20 - 100 | Mezcla O ₂ /N ₂ /CO ₂ /H ₂ O 1-43 / 8-99 / 10 - 67 / 0 - 20 | 1.000 |
| Tan, 2012 | 100 | 100 % CO ₂ | 100-200 | Sunarso, 2008 | - | 100 % He o Ar | - |
| Rutkowski, 2012 | - | Mezcla CO ₂ /He (0-12/100-88) | - | Tan, 2008 | 0,33 | - | 15,2-51,9 |
| Balaguer, 2011 | 0,1 | 100% Ar Mezcla Ar /CH ₄ | 200 | Zang, 2008 | - | 100 % He | 20 - 260 |
| Baumam, 2011 | - | 100% Ar | 400 | Alan, 2007 | 1,3 – 192 | 100 % He | 9 – 172 |
| Lobera, 2011 | - | Mezcla CO ₂ /Ar Mezcla CH ₄ /Ar | 100 | Sundkinst,2007 | - | Mezcla CO ₂ /O ₂ (72-86/14-28) | - |
| Xing, 2011 | <4 | 100 % CO ₂ | 50 | Yen,2006 | - | Mezcla CH ₄ /O ₂ 70/30 | 100 |
| Engels, 2010 | - | 100 % He | 10 - 100 | Lee, 2003 | - | Mezcla O ₂ /He | 100 |

Atendiendo a la información mostrada en las Tabla 3–28 y 3–29, la mayoría de los estudios consultados utilizan Ar o He como gas de arrastre

para el proceso de separación de oxígeno a través de membranas ITM. Entorno al 36 % de la bibliografía consultada contempla CO₂ puro o mezclado con Ar o He o H₂ y tan sólo tres publicaciones experimentan, en muy bajas concentraciones, con SO₂ o NO.

Si, al mismo tiempo, se analiza las condiciones operacionales de un proceso de oxicomustión dentro de una caldera de lecho fluido circulante, los constituyentes presentes en la composición gaseosa son; CO₂, H₂O, O₂, N₂ (Constituyentes mayoritarios en concentración del orden de unidades porcentuales); NO_x, SO₂, SO₃, HCl, y CO (Constituyentes minoritarios en concentraciones del orden de las ppmv) y elementos trazas (elementos presentes en la Tabla 3–30 con una concentración del orden de los µg / Nm³) [Scheffknecht 2017; Hanloa et al. 2015; Hu 2011; Sekine et al. 2008; T. F. Wall 2007].

Tabla 3–30: Trazas en gases de combustión de carbón [Vejahati et al. 2010]

| Elemento | µg/MJ | Elemento | µg/MJ | Elemento | µg/MJ |
|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| As | 15-100 | Mg | 70-450 | Se | 7-50 |
| Cd | 2-25 | Mo | 15-150 | Sn | 10-50 |
| Cr | 80-500 | Ni | 90-600 | Tl | 10-40 |
| Cu | 60-200 | Pb | 50-300 | V | 20-300 |
| Hg* | 10-35 | Sb | 10-50 | Zn | 70-500 |

- Salvo este elemento, no se dispone de estudios que hagan referencia a cómo pueden verse modificadas estas emisiones en un proceso de oxicomustión respecto a los valores registrados en una combustión convencional [Mitsui et al. 2011].

Atendiendo a todo lo anterior, llama la atención que ningún estudio previo a este trabajo analiza el efecto de todas las sustancias presentes en una corriente de oxicomustión sobre los materiales ITM. En consecuencia, estas evidencias hacen que la línea de investigación de este trabajo se centre en realizar ensayos experimentales que contemplen una composición de gases de oxicomustión, dotando de carácter innovador al trabajo realizado. Bajo esta premisa, se ha decidido fijar varios escenarios, cuyas principales diferencias radican en la composición gaseosa presente en el experimento, su ubicación y

las características específicas de cada uno. Dichos escenarios quedan descritos en la sección 3.2.1.1.3.

3.2.1.1.3 Selección de los escenarios de investigación

Partiendo de los supuestos anteriores, es necesario aclarar que durante la fase experimental surge la posibilidad de utilizar varias localizaciones:

- Planta de ensayos a nivel de laboratorio: escenario ubicado en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ETSI) de Sevilla en el que, partiendo desde cero, se puede diseñar una planta de ensayos capaz de generar una atmósfera artificial, controlada y cuya composición contemplaría los gases mayoritarios y algunos minoritarios de un proceso de oxidación libre de partículas. Este escenario es la primera alternativa barajada para esta Tesis doctoral puesto que permite un diseño cómodo y de fácil acceso para evaluar el comportamiento de los materiales ITM. Las principales características para esta primera alternativa quedan descritas en la sección 3.2.1.1.3.1.
- Planta Piloto de 1,5 MW: instalación ubicada también en la ETSI capaz de operar en modo convencional, oxidación total y oxidación con aire enriquecido. Constructivamente, la planta está dividida en dos secciones: zona de combustión donde se dispone de una caldera de combustible Diesel con 300 Nm³/h de caudal y capaz de generar una composición gaseosa con un rango de CO₂ desde el 15%v/v hasta el 60 %v/v; y zona de captura de CO₂ cuyo proceso responde básicamente a la concepción clásica de un sistema cíclico de absorción química con regeneración.

Dada la capacidad para generar una corriente de gases en unas condiciones reales de oxidación, esta planta piloto cumple los requisitos para que sea una buena candidata como escenario. No obstante, esta instalación se ha reservado para implantar una unidad de separación ITM a escala semi-industrial que, actualmente, se encuentra en vías de desarrollo y que permitirá un estudio pormenorizados de los materiales ensayados con éxitos en este Tesis doctoral.

- Planta piloto de 30 MW: instalación seleccionada Constructivamente, esta

instalación está dotada de un proceso de oxidación capaz de quemar carbón en una caldera LFC; seguido de un sistema de tratamiento de final de línea (De-NOx + FM) más una unidad de compresión y purificación de CO₂.

Esta localización resulta ser atractiva ya que permite la caracterización del material ITM con gases reales (mayoritarios, minoritarios y trazas), permitiendo así contrastar los resultados obtenidos, con los ensayos realizados en el escenario 1. Los trabajos llevados a cabo en estas instalaciones aportan como valor añadido a la realización de ensayos en una caldera de LFC capaz de operar en condiciones de oxidación. Además, este escenario guarda gran similitud con el Caso 1 del estudio técnico-económico. La descripción de esta segunda unidad de ensayo se describe en la 3.2.1.1.3.2.

3.2.1.1.3.1 Diseño de la unidad de ensayo (UE1) para el Escenario 1 (Escala laboratorio)

En el caso del primer escenario se ha desarrollado una planta a escala laboratorio cuya versatilidad permite la realización de ensayos en diferentes condiciones de temperatura, presión y composición de gases. Dicha instalación responde al esquema representado en la Figura 3-16.

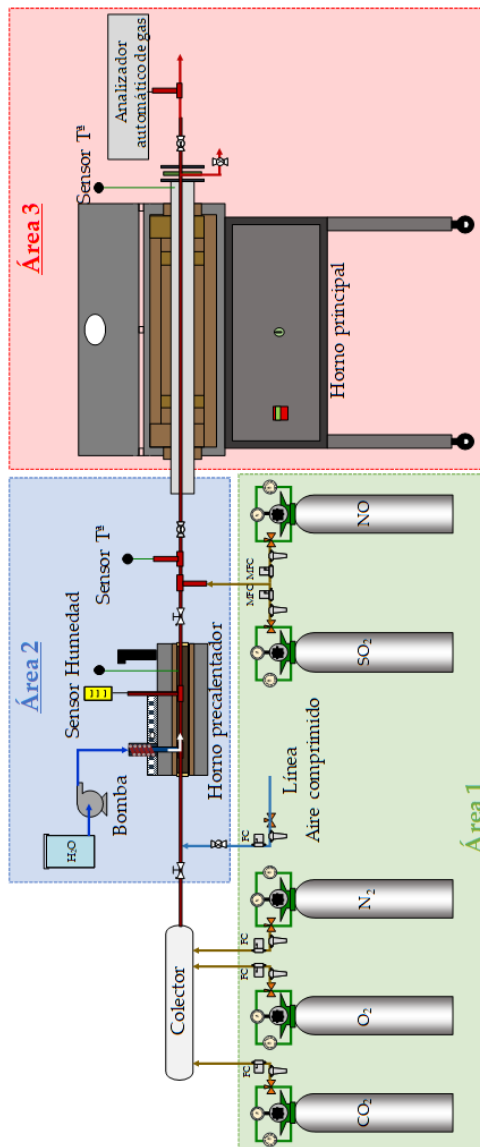


Figura 3-16 Diagrama de la instalación UE1 para el Escenario 1 [Diseño y elaboración propia]

Las bases de diseño utilizadas para los principales parámetros constructivos y de operación han sido:

- Composición de la corriente gaseosa generada: se considerará exclusivamente componentes mayoritarios más algunos minoritarios (NO y SO₂) cuya horquilla de valores ha sido fruto de realizar un balance de materia tras la oxicomustión de un carbón antracítico bajo los supuestos de: 4 % v/v de oxígeno a la salida de la caldera; 100% de pureza de oxígeno como comburente; y transformación total del S contenido en el carbón en SO₂. En la Tabla 3-31 se recogen los valores límites de composición propuestos durante el diseño de la planta de ensayos.

Tabla 3-31 Valores límites de composiciones durante el diseño de la planta de ensayos

| Gases de combustión | CO ₂ (%) | H ₂ O (%) | O ₂ (%) | N ₂ (%) | SO ₂ (%) | NO _x (ppm _v) |
|---------------------|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------------------------------|
| Mínimo | 50 | 10 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| Máximo | 80 | 50 | 5 | 1 | 6 | 1.500 |

- Temperatura. El otro parámetro fundamental tenido en cuenta durante el diseño y la construcción de la planta experimental, ha sido la temperatura. En base al estudio realizado durante el desarrollo de la sección 2.2.3 (Conceptos y condiciones de operación), este parámetro puede oscilar entre los 700 y 900°C.

Como se observa en la Figura 3-16, la instalación cuenta con tres grandes áreas, cuyas características generales son:

- Área I. Zona de generación de las diferentes composiciones gaseosas a partir de botellas presurizadas desde la zona de almacenamiento. Los gases utilizados para la generación de la atmósfera artificial empleada en los ensayos se clasifican en: mayoritarios (CO₂, O₂ y N₂) y minoritarios (SO₂ y NO) que, por cuestiones de afino en el control de composición, se incorporan tras el sistema de precalentamiento y humidificación.

- Área II. Zona de dosificación de vapor de agua a la corriente gaseosa mediante un sistema de inyección y horno precalentador de dos cuerpos con temperatura regulable.
- Área III. Zona de operación con membranas. La planta dispone de un segundo horno dotado de circuito de entrada y salida de gases con válvulas de cierre en los extremos, lo cual permite hacer ensayos tanto en continuo, con gases pasantes, como en discontinuo, a modo de autoclave con atmósfera controlada. Este horno está diseñado para de alcanzar temperaturas por encima de 1.000 °C.

1. Construcción y descripción de equipos e instrumentación

Apartado donde se describe cada una de las secciones que componen la instalación de ensayos diseñada para el Escenario 1 de este trabajo.

1.1 Construcción

Como ya se ha mencionado, la planta de ensayos se ubica en las instalaciones de Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla, concretamente, en el edificio de los laboratorios L4 primera planta (L4, P1), exceptuando la zona de almacenamiento de gases. Dicha área, por cuestiones de seguridad, se localiza en una caseta de acero galvanizado, situada en el patio exterior de este mismo edificio (Figura 3-17 y planos de implantación adjuntados en el Anexo II (Planos)).



Figura 3-17 Caseta de gases más centrales descompresoras de la instalación UE1

Los gases procedentes de esta instalación son dirigidos hacia el sistema de generación de mezcla de gases ubicado en el interior del laboratorio (L4, P1). Cada línea procedente de la correspondiente botella se conecta al panel de control por medio de los distintos puntos de servicio. El panel está fabricado en acero inoxidable e incluye controladores máxicos, valvulería y filtros requeridos para su correcto funcionamiento (Figura 3-18).

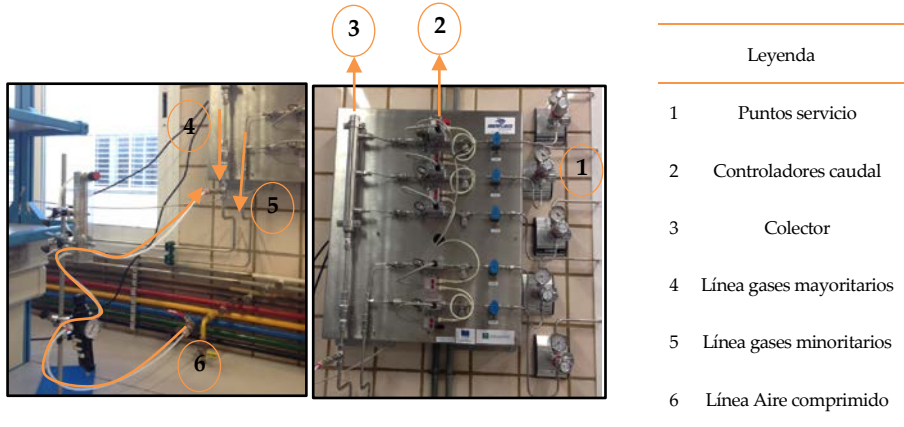


Figura 3–18 Perspectivas del Panel de control de la instalación UE1

A la salida del panel, el sistema se divide en dos líneas:

- Línea principal: tramo donde gases mayoritarios pasan a un colector y se mezclan. Una vez generada la mezcla de gases, esta es dirigida hacia el horno precalentador (**UE1-H-001**) donde se realiza la inyección de vapor de agua y un precalentamiento de la mezcla de mayoritarios más humedad. Previo a la entrada de dicho horno se ha dotado de un picaje que permite la inyección de aire comprimido en el sistema. Dicho picaje cuenta con una válvula de corte, un filtro de partículas y un rotámetro con objeto de controlar el caudal deseado de aire (Figura 3-16). Para minimizar las pérdidas de calor de este sistema, se ha usado como aislante coquilla de lana de vidrio en las conducciones de entrada y salida del equipo (Figura 3-19).



Figura 3-19 Entradas al horno precalentador (UE1-H-001)

Tras la inyección de vapor de agua y precalentamiento (Figura 3-20), se realiza la mezcla con los minoritarios, generándose así la corriente gaseosa problema, con su composición definitiva para la realización del ensayo en la zona III.



Figura 3-20 Sistema de generación de vapor de agua (Tubería con resistencia blindada, panel de control de humedad, bomba peristáltica) desde dos perspectivas de la instalación UE1

- Línea secundaria: tramo en el que se introducen los compuestos minoritarios al sistema. Está conectada a la línea principal en el conducto que une los 2 hornos de la instalación (Figura 3-21). Como este tramo se considera punto frío, se ha instalado una resistencia blindada y se ha recubierto todo el tramo de aislante térmico.



Figura 3-21 Tramo de conexión entre hornos y línea de gases minoritarios de la instalación UE1



Figura 3-22 Vista general de UE1-H-002

A la salida del segundo horno (UE1-H-002), la instalación cuenta con un sistema de refrigeración por agua para la evacuación en condiciones de seguridad de los gases residuales. Además, en la zona de evacuación de gases se ha incluido una purga de condensados y un picaje toma de muestra de gases. Una vez refrigerada, la corriente gaseosa es expulsada al exterior a

través de una campana extractora (Figura 3-23).

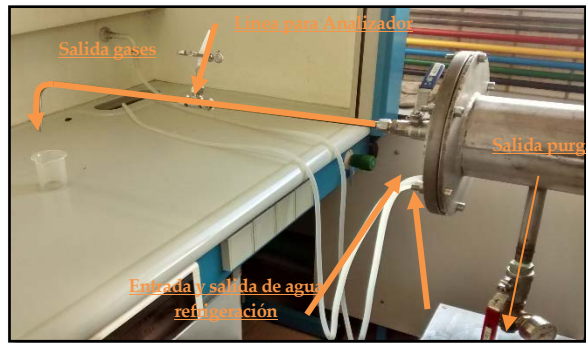


Figura 3-23 Perspectivas de la salida de UE1-H-002

1.II Descripción de equipos e instrumentación

En este sub-apartado se describen y especifican las características técnicas de los equipos principales referidos para la construcción del primer escenario de este trabajo. Posteriormente, se detalla la instrumentación de la planta experimental.

1.II.i Equipos:

Horno precalentador (UE1-H-001)

La misión principal de este equipo es precalentar la corriente de gases mayoritarios. Las características principales son:

- Presenta una carcasa (Figura 3-23) de dimensiones 527x259x318 mm. Internamente este equipo tiene dos cuerpos de calentamiento independientes hasta 300 °C cada uno, cubiertos por una estructura de material refractario 100 mm de diámetro. El control de temperatura del sistema se realiza mediante un panel de mandos con dos controladores West 6100 con alarma de seguridad contra sobrecalentamientos.

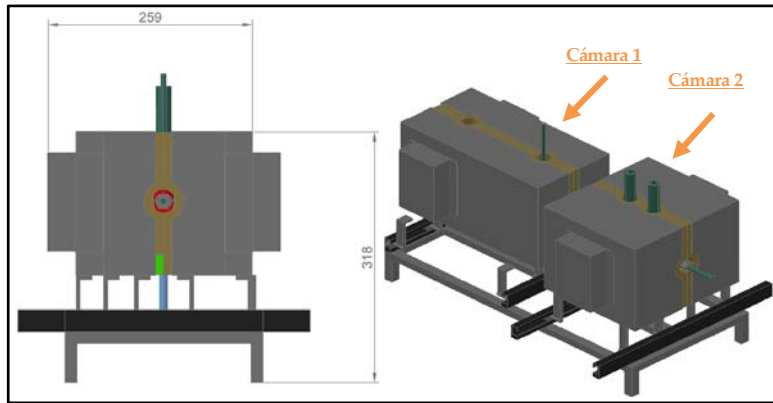


Figura 3-24 Perspectivas de UE1-H-001 para instalación de ensayos para el Escenario 1 [Elaborado por Atercan]

Como se observa en la Figura 3-25, la posición de estas cámaras es regulable por medio de un sistema de desplazamiento compuesto por guías y ruedas. Todas las partes del horno son desmontables.

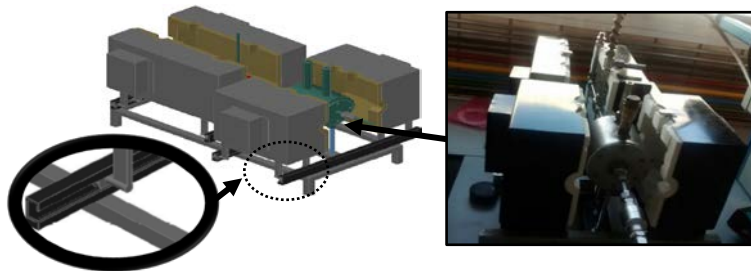


Figura 3-25 Diseño por ordenador y fotografía de las Cámaras de calentamiento de UE1-H-001 [Elaborado por Atercan]

- El equipo cuenta con cuatro picajes, uno para la extracción de una muestra para análisis composicional (AA); otro para la inyección de vapor de agua; y dos para la medición de temperatura y humedad respectivamente. Tanto a la entrada como a la salida principal, el horno cuenta con válvulas antirretorno (Figura 3-26) que evitan el retroceso de

la corriente de proceso.

Por otro lado, el banco de soporte del equipo dispone de un sistema de regulación de altura para su instalación, siendo todas las partes del horno desmontables.



Figura 3-26 Diseño por ordenador y fotografía de detalles internos de las Cámaras de calentamiento de UE1-H-001 [Elaborado por Atercan]

Horno principal (UE1-H-002)

Este equipo permite mantener las condiciones de composición de gases y de temperatura adecuados a cada tipo de atmósfera programada en el plan de pruebas. Para ello, este equipo cuenta con:

- Una carcasa (Figura 3-27) de 834x633x392 mm, cuyo interior dispone de recinto cilíndrico cerámico de 114,3 mm de diámetro externo y tapones refractarios.

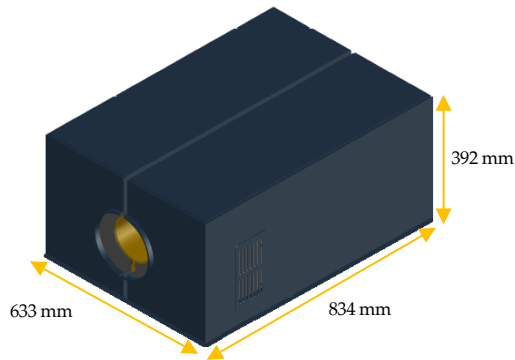


Figura 3–27 Carcasa exterior del horno UE1-H-002 [Elaborado por Atercan]

- Internamente dispone de una mufla tubular de acero refractario AISI 310 con una longitud total de 1100 mm. El primer extremo incluye una tapa soldada al horno con orificio roscado para entrada de gases reactivos. El segundo extremo acaba en una brida dotada de sistema de refrigeración con líquido y un orificio roscado por donde salen los gases. Además, se ha instalado una purga para la evacuación de posibles condensados. La entrada de los gases se realiza a través del conducto de entrada, situado en la parte frontal y el extremo interior al horno incorpora una boquilla con orificios para distribuir uniformemente los gases.
- Como se muestra en la Figura 3-28, el equipo cuenta con una estructura de soporte independiente y con ruedas de desplazamiento en la que se monta un panel de control que incluye: controlador eurotherm 2416 de 4 programas y varios segmentos para rampas, mantenimiento y finalización de proceso; y sistema de alarma de seguridad contra sobrecalentamiento.

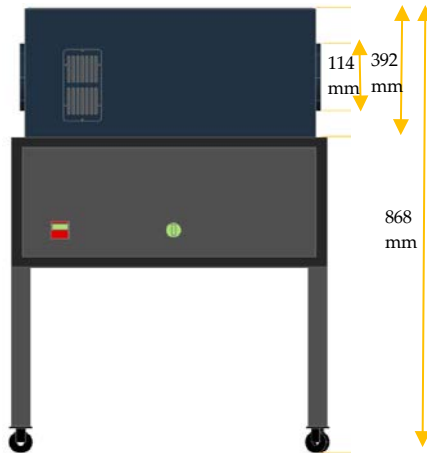


Figura 3-28 Soporte estructural donde va apoyado el horno UE1-H-002
[Elaborado por Atercan]

Bomba peristáltica (UE1-B-001)

Equipo auxiliar utilizado para impulsar agua destilada desde un depósito hasta el sistema de generación de vapor de agua (UE1-CA-001). Se ha seleccionado una bomba peristáltica de la marca Kronos (Figura 3-28), cuyas principales características son:

- Campo de trabajo oscila entre los 2 L/h hasta 2 mL/h con una presión nominal de hasta 3 bar.
- El medio de dosificación se consigue por medio de la compresión del rotor sobre el tubing, lo cual evita la necesidad de manguera y asegura una manipulación suave de los medios de medida.
- Equipo multifuncional con 6 configuraciones diferentes (Figura 3-29), en función a las necesidades del proceso.

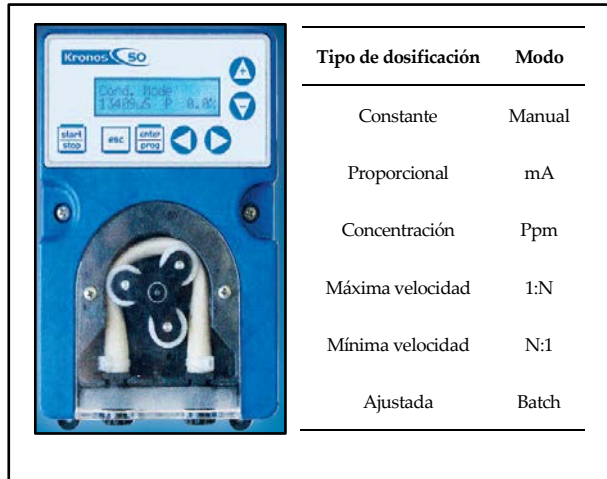


Figura 3–29 Imagen de Bomba peristáltica (UE1-B-001) y modo de operación

Filtros de partículas (F-001 ÷ F-006)

Con objeto de proteger los diferentes equipos de medida e impulsión de la instalación, se ha incluido un total de 5 filtros de partículas aguas arriba de los instrumentos. En concreto, se ha seleccionado:

- 1 filtro de la marca T HOKE de AISI 316 con juntas de teflón y conexión ¼ in OD rácor de compresión Gyrolok.
- 4 filtros de la marca T HOKE de material AISI 316 con juntas de teflón y conexión 1/8 in OD rácor de compresión Gyrolok.
- Por otro lado, se ha incluido un sexto filtro en la línea de aire comprimido, además de su correspondiente sistema de valvulería.

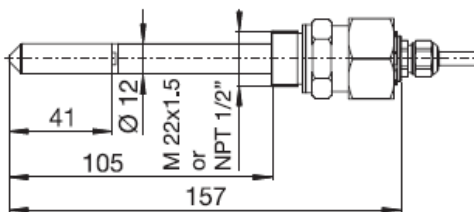
Higrómetro (UE1-HR-001)

Analizador de la marca JUMO encargado de medir el contenido de humedad presente en la mezcla de gases circulante y cuyas características

principales se adjuntan en la Tabla 3-32:

Tabla 3-32 Características principales de UE1-HR-001

| Rango de medidas | | |
|---|---|------------------------|
| Humedad relativa (%): 0 - 100 | Temperatura (°C): -70 - 180 | Presión (bar): 0 - 100 |
| Características | | |
| Carcasa resistente a la corrosión | Capacidad de medida en presencia de CO ₂ , O ₂ y N ₂ | |
| Limitaciones con respecto al contenido de gases ácidos en el gas de proceso. | Kit de montaje mediante conexión roscada macho de 22 x 1,5 | |
| Display LCD gráfico con retroiluminación y cuya conexión eléctrica es mediante cables M 20x 1,5 | | |



Sistema de generación de vapor (UE1-CA-001)

El propósito de este sistema es generar el vapor de agua necesario para obtener la mezcla de gases en la corriente principal con el contenido en humedad correspondiente a cada ensayo en las pruebas experimentales (Figura 3-16). Este sistema está compuesto por:

- Tubo de acero inoxidable AISI 316 de 12 mm de diámetro y 120 mm de longitud.
- Resistencia blindada inoxidable, marca TOPE, con termopar tipo J incluido. Como restricción técnica, este equipo no puede rebasar los 600 °C.
- Con vistas a reducir las pérdidas de calor, todo el sistema está aislado con lana de vidrio.

- Para el control del calentamiento, el sistema cuenta con dos controladores de temperatura, uno para la temperatura de proceso y el otro como seguridad para disparar una señal de alarma que salvaguarde a la resistencia blindada (planos de Anexo II).

Soporte de muestreo (SM-001)

Para la adecuada sujeción y manejo de las muestras en el interior del horno principal, es necesario utilizar un porta-cápsulas. Dado que físicamente los testigos ITM tienen una geometría desigual e inferior a 1 cm de diámetro, estas se colocan individualmente en crisoles, previamente enumerados y distribuidos en el interior del mencionado porta-cápsulas, tal como se muestra en la Figura 3-30.



Figura 3–30 Sistema de sujeción de muestras en el interior de UE1-H-002

I.II.ii INSTRUMENTACIÓN

Para finalizar con esta sección, en la Tabla 3–33 se suministra el listado de todos los instrumentos de la planta de ensayos utilizada en el Escenario 1, especificando su localización y una breve descripción.

Tabla 3–33 Lista de instrumentación utilizada en el Escenario 1

| Centrales descompresoras para CO₂, O₂, N₂, SO₂, NO | | | | | |
|---|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| Sistema de suministro de gases localizado en Área I y equipado con purga de gas interna en alta presión El conjunto, montado en base de acero inoxidable, consta de un regulador de presión, dos manómetros y válvula para el gas de purga. La presión de salida oscila entre 2,5 y 14 bar. | | | | | |
| Calentador botella SO₂ | | | | | |
| Manta calefactora ubicada en Área I destinada para cilindros de gas de 230 x 1.600 mm con termostato de control regulable 0/40 °C y 3.000 mm de cable de alimentación, de 230 V. 350 W nominales. | | | | | |
| Medidores / Controladores máscico Bronkhorst HI-TEC para CO₂, O₂, N₂, SO₂, NO | | | | | |
| Controladores máscicos de gases con cuerpo de AISI 316 y juntas vitón ubicados en Área I. Cuenta con una precisión de +/- 0,8 % de la lectura, rango de temperaturas de 0 – 70 °C y con una presión máxima de trabajo de 64 bar. | | | | | |
| Rango de medida(NmL/min) | Rango O ₂ | Rango N ₂ | Rango CO ₂ | Rango SO ₂ | Rango NO |
| | 7,2 a 360 | 1,2 a 60 | 0,104 a 5,2 | 1,2 a 60 | 0,3 a 15 |
| Sistema de válvulas | | | | | |
| Conjunto de válvulas ubicado a lo largo de la instalación cuyas características principales se adjunta en la lista de válvulas incluido en el Anexo III del presente informe. | | | | | |
| Analizador de gases | | | | | |
| Instrumento automático capaz de analizar de CO ₂ , O ₂ , N ₂ , SO ₂ y NO dotado de una Unidad de control y caja analizadora conectados mediante cable de bus de datos. Se puede ubicar tanto en el área II como en el III. | | | | | |
| Termopar Tipo K, tipo J y Pt100 | | | | | |
| Instrumentos localizados en Área II y III necesarios para controlar y medir las temperaturas en el interior de CA-001, H-001 y H-002. Las características principales se adjuntan en la lista de equipos incluido en el Anexo III del presente informe. | | | | | |

3.2.1.1.3.2 Diseño de la unidad de ensayo (UE2) para el Escenario 2 (Escala semi-industrial)

A tenor de lo expuesto en la sección 3.2.1.1.3 (Selección de los escenarios de investigación), se procede a describir la segunda unidad de ensayo del programa experimental. En este caso, el objetivo perseguido es desarrollar una herramienta que permita evaluar el comportamiento de materiales ITM en una atmosfera real de gases procedentes de caldera, resultado de un proceso de oxidación de una instalación piloto semi-industrial. Para ello, la unidad de ensayo desarrollada consiste en un tren de muestreo, cuya sonda de extracción de gases es insertada en el seno de la caldera, concretamente entre el sistema ciclónico y el economizador (línea secundaria de la Figura 3-31).

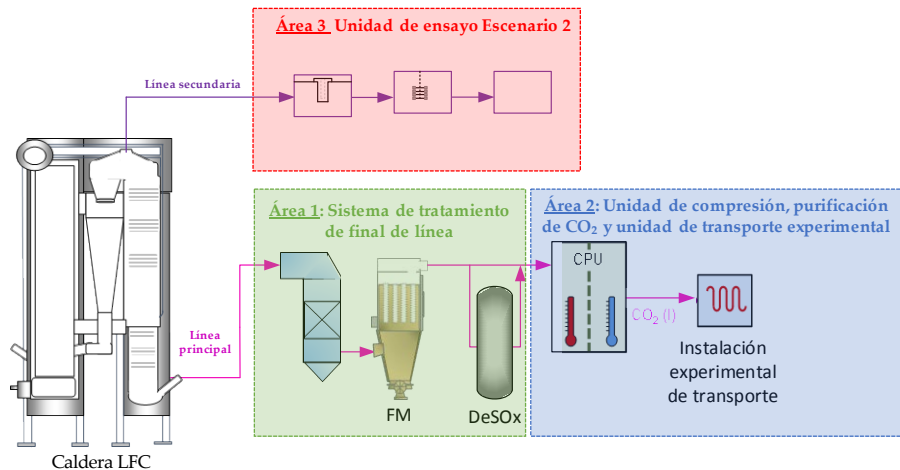


Figura 3–31 Diagrama del esquema de pruebas para el Escenario 2 [Elaboración propia]

Analizando el esquema presentado en la Figura 3-31 y, como ya se ha mencionado, esta unidad de ensayo sigue el esquema propuesto por el “Caso 1 del estudio técnico-económico”, es decir, el tren está dotado de un dispositivo experimental de filtración de partículas en caliente (HF) previo a la localización de las muestras ITM. Así mismo, para llevar a cabo los ensayos con la máxima representatividad de resultados, el tren debe realizar la

extracción y toma de muestras en condiciones adaptadas al flujo de gases de la caldera de LFC. Dicha extracción no sólo permite evaluar el comportamiento de las muestras ITM, sino que también es válido para:

- El estudio y caracterización de las partículas sólidas a alta temperatura recogidas en la zona de filtración del tren, lo cual permite evaluar el comportamiento de la materia mineral en la combustión del carbón, con vista a analizar índices empíricos operativos como los fenómenos de escoriación (slagging) y ensuciamiento (fouling).
- La determinación de la concentración de los componentes gaseosos tales como óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y contenido en humedad. Los datos obtenidos son contrastados en cada momento con los valores proporcionados por la propia instalación en ese punto de la misma.
- El estudio, mediante una segunda etapa de filtración a temperatura controlada, de la posible generación de partículas por condensación de componentes de la fase gaseosa.

1. Construcción y descripción del tren experimental

A continuación, se procede a detallar los distintos elementos que engloban la segunda unidad de ensayo de esta investigación.

1.1 Ubicación de foco de muestreo

La ubicación de la zona de toma de muestras y su geometría son aspectos clave que condicionan el diseño estructural del tren de muestreo en la instalación piloto. Concretamente, se utiliza un picaje instalado tras la zona de lecho donde transcurren las reacciones de combustión y desulfuración de la caldera de LFC. En la Figura 3-32 se presentan sendas fotografías de la localización del punto de toma muestras y zona de trabajo donde se ha ubicado el tren. Entre las especificaciones técnicas consideradas durante el diseño del equipo de trabajo están:

- Boca de muestreo, fabricado de AISI 310, con un diámetro de 2 ½ in NPT y altura de 1,50 m desde la plataforma de trabajo.
- Sellado entre la boca de muestreo y la línea de circulación del gas a lo largo del tren, dada la peculiaridad de operar a unas condiciones de muy

alta temperatura.



Figura 3–32 Punto de muestreo y zona de trabajo disponibles para el Escenario 2

I.II Equipos y materiales del tren de muestreo

Bajo la premisa de las consideraciones técnicas del emplazamiento y, atendiendo a los objetivos buscados, la Figura 3-33 presenta el esquema del tren experimental diseñado, cuyos integrantes se resumen en la Tabla 3–34. El funcionamiento de este tren está basado en los propuestos como método manual de referencia por la normativa EPA para la medición de emisiones de contaminantes en fuentes estacionaras: *EPA Method 8 “Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from stationary sources”* y *EPA Method 4 “Determination of Moisture Content in Stack Gases”* [EPA 1923; EPA, n.d.].

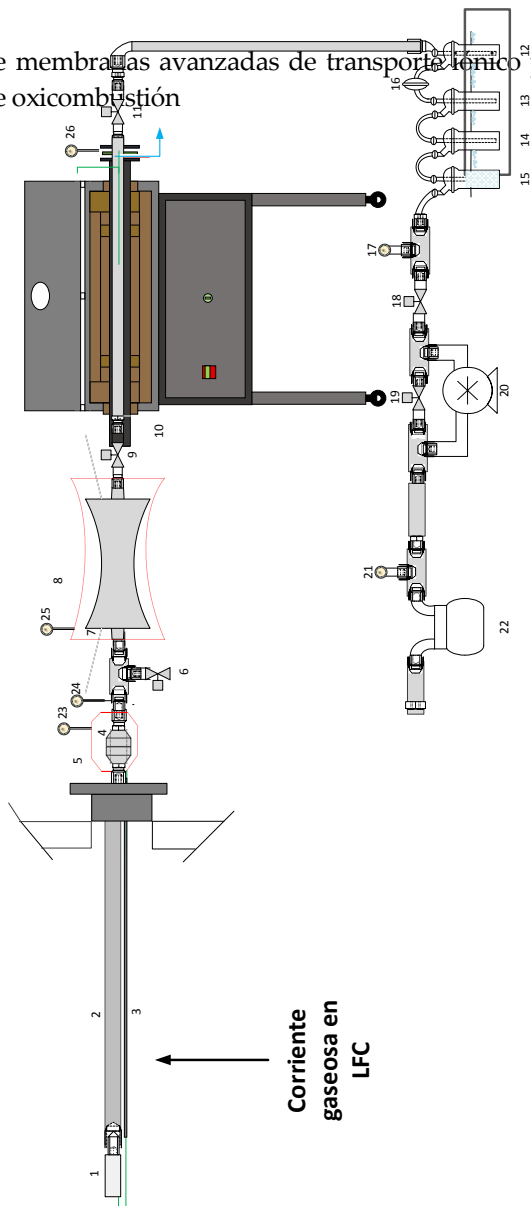


Figura 3-33 Esquema del tren experimental UE2

Tabla 3–34 Elementos integrantes del tren experimental de la segunda unidad de ensayo

| ITEM | SERVICIO | ITEM | SERVICIO |
|------------|---|----------------------------|--|
| 1 | Filtro para alta temperatura (1ª etapa de filtración) | 3, 19, 21, 23, 24, 25 y 26 | Termopares tipo K para control de temperatura a lo largo del tren |
| 2 | Sonda de muestreo | 5 y 8 | Zonas calefactadas para controlar la temperatura del gas a lo largo del tren |
| 4 | Filtro (2ª etapa de filtración) | 9 y 11 | Válvulas para la regulación de caudal de gas |
| 7 | Caudalímetro | 12, 13, 14 y 15 | Absorbedores |
| 6, 19 y 20 | Válvula de entrada de aire comprimido | 18 | Filtro para la determinación de SO ₂ y H ₂ SO ₄ |
| 10 | Horno tubular donde se colocan las muestras ITM para someterlos a las condiciones previstas durante los ensayos | 20 | Bomba de vacío |
| | | 22 | Contador de gas seco |

Para una mejor comprensión del papel que juegan los distintos elementos que componen el tren de muestreo y, previo a su definición individual, es conveniente dar una descripción del funcionamiento en su conjunto.

Una vez ensamblado el tren y, previo al inicio de cada prueba, la metodología de trabajo precisa de la realización de pruebas de estanqueidad que testifiquen la ausencia de fugas o infiltraciones en el recorrido del gas. Tras ello, se realiza una prueba de calentamiento con la que se asegura el correcto funcionamiento en las condiciones de la temperatura de consigna de la unidad de ensayo.

Seguidamente, se inicia el muestreo multiparamétrico para el que se ha diseñado el tren. Para ello, la adecuada manipulación de las válvulas y la

puesta en marcha de la bomba de aspiración (**UE2-B-001**) fuerzan el paso del gas problema desde la caldera LFC hacia el filtro (**UE2-F-001**), el cual se sitúa en la cabeza de la sonda en el interior de la propia caldera. En este primer dispositivo de filtración quedan retenidas las partículas sólidas a alta temperatura. Tras el paso por la sonda de extracción (**UE2-S-001**), el gas es conducido a un segundo filtro colocado en un Portafiltro calefactado (**UE2-PFP-001**). Una de las principales ventajas de este dispositivo es regular y controlar la temperatura de trabajo con objeto de estudiar el comportamiento térmico de las partículas retenidas [*UNE EN 13284:2002*]

Seguidamente, el gas libre de partículas pasa a través de un medidor de caudal (Venturi gas muestra calefactado, **UE2-VGC-001**) y llega al horno tubular (**UE2-H-001**) donde se encuentran depositadas las muestras ITM para someterlas al ensayo experimental. Es necesario puntualizar que el horno empleado para estos trabajos es el mismo que el horno principal del escenario 1 (**UE1-H-002**), pues su diseño permite el cambio de escenarios siempre y cuando se incluya una zona de acondicionamiento previo. A su salida, el tren continúa con un sistema de absorbedores que permiten caracterizar la composición del gas extraído (SO_2 , SO_3 y humedad). Además, en paralelo a la medición de los citados parámetros, se ha completado la caracterización de la composición de los gases en caldera mediante la utilización de un analizador automático (**UE2-AA-001**).

Una vez finalizado el muestreo, se retira la sonda del punto de muestreo, se registran los datos y se lleva a cabo una nueva prueba de estanqueidad a modo de comprobación post muestreo.

En la Figura 3-34 se muestra una imagen del equipo experimental una vez instalado en el punto de muestreo durante la campaña de medidas del escenario 2.



Figura 3–34 Tren experimental implantado en el punto de medida de la segunda unidad de ensayo

I.II.i Equipos:

Portafiltro con filtro para alta temperatura (UE2-F-001)

Primer elemento filtrante capaz de retener partículas a la temperatura en la que se encuentra la caldera, evitando la obturación en la sonda de muestreo. Las características técnicas de este dispositivo se presentan en la Tabla 3–35.

Tabla 3–35: Datos técnicas UE2-F-001

| | | |
|--|---|-----------------------|
| Modelo: 0600 7616 | Marca: Testo | Tmáx: +1.000°C |
| Geometría: Longitud 105 mm, Ø 30 mm | Retención de partículas: Tamaño > 10 µm | |
| Material portafiltros: Inconel | Material filtro: Carburo de silicio poroso | |

Sonda de extracción (UE2-S-001)

Elemento que permite transferir el gas muestreado desde el interior de la caldera hasta la entrada del portafiltro (UE2-PFP-001), para la retención de partículas filtrables en UE2-F-002. Aunque en el mercado hay sondas isocinéticas disponibles para muestreos en conductos o chimenea, las condiciones específicas en la toma de muestras, obligan a diseñar una sonda específicamente que se adapte a la geometría y condiciones del emplazamiento del foco de muestreo.

En la Figura 3-35 se muestra una imagen de la sonda de extracción, previo a una prueba experimental, conectada al filtro de cabeza (UE2-F-001).



Figura 3–35 Imagen de la sonda de extracción de gases diseñada para la segunda unidad de ensayos

Las especificaciones técnicas impuestas para el diseño son:

- Línea de acero inoxidable 310 de diámetro schedule 40 y con 800mm de longitud.
- Termopar tipo K para la medida de temperatura del gas de muestra en el interior de la caldera.
- El anclaje de la sonda a la boca de muestreo se ha realizado incorporando una brida roscada. Para facilitar la manipulación de la sonda durante el

procedimiento de entrada y salida de caldera, esta lleva incorporada un asa que abarca el perímetro de la brida a una distancia de 50 mm de la misma.

- Finalmente, la sonda termina con una tapa soldada con taladro para soldadura de racor 5/8 in, para conexión del Portafiltro **UE2-PFP-001**.

Portafiltro para segunda etapa de filtración (UE2-PFP-001)

Dispositivo fabricado en acero inoxidable AISI 316 L para el alojamiento de filtros planos y circulares de diámetro de 47 mm (Figura 3-36). Durante los ensayos experimentales se han empleado filtros de microfibras de cuarzo Whatman 1854-047 de alta pureza (SiO_2) de uso habitual en el muestreo de aire en gases ácidos, chimeneas, conductor de humos y aerosoles y especialmente a temperatura hasta 500°C.



Figura 3-36 Imágenes de UE2-PFP-001 (a la izquierda) y filtro UE2-F-002 (a la derecha) utilizados para la segunda unidad de ensayos

Venturi de gas de muestra calefactable (UE2-VGC-001)

Equipo capaz de medir el caudal indirectamente mediante dispositivos de presión diferencial. Atendiendo a la Figura 3-37 las tomas de presión se localizan, una en la admisión y otra en la garganta. Para la obtención de las medidas de velocidad y caudal necesarias para el desarrollo de los muestreos, se han empleado medidores de presión diferencial tipo Magnehelic. Estos Magnehelic se encuentran ubicados en un panel de metacrilato para facilitar las lecturas durante la toma de muestras. Así mismo, el equipo se encuentra aislado térmicamente con coquilla de lana de vidrio. Los datos técnicos de

ambos equipos se presentan en Tabla 3–36:

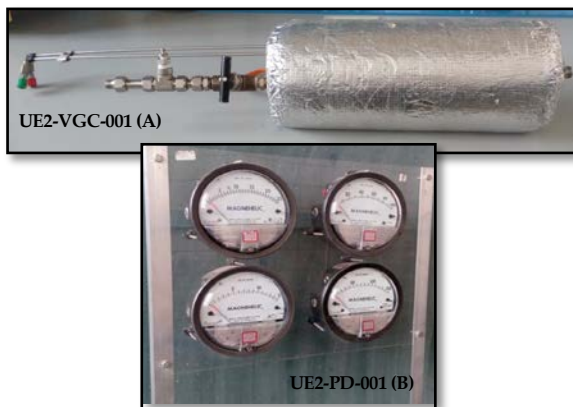
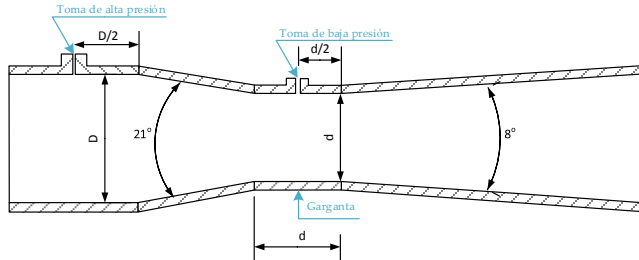


Figura 3–37 Venturi de gas calefactado con válvula de regulación de caudal implantado en el tren de muestreo (imagen A) y panel de medidores de presión diferencial tipo Magnehelic (Imagen B)

Tabla 3–36 Datos técnicos de UE2-VGC-001

| | | |
|--|---|--------------------------------------|
| Venturi tipo: Herschel | Material: Acero inoxidable 316 | Diámetro de entrada: 5/8 in |
| Sección entrada: Cono de convergencia con 21° de ángulo | Sección salida: Cono de divergencia con 8° de ángulo | Diámetro de garganta: 0,16 in |
| Factor β (Relación entre el diámetro de la restricción y el diámetro interno del conducto):0,3 | | |
| Rango de medida Magnehelic: 0 - 15 cmca, 0 - 25 mmca, 0 - 100 mmca y 0 - 150 cmca | | |



Unidades de control (UE2-UC-001 y UE2-UC-002)

Para un correcto funcionamiento durante los ensayos experimentales, el tren precisa de un estricto control de parámetros como la presión, temperatura y caudal de circulación gases muestreados. Para ello, se han utilizado dos unidades de control (UE2-UC-001 y UE2-UC-002), las cuales han sido elaboradas por personal cualificado perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Ambos dispositivos se muestran en la Figura 3-38.



Figura 3-38 Unidad de control para el accionamiento de la bomba de aspiración (Imagen de la izquierda) y unidad de control de temperaturas (Cara

A y B de las Imágenes de la derecha)

En el primer lugar, la unidad **UE2-UC-001** es la responsable del accionamiento de la bomba de aspiración y regulación del caudal de muestra extraído por ésta. Esta unidad cuenta con medidores de presión, válvulas de regulación de caudal y un contador de gas seco.


La segunda unidad de control está compuesta por dos controladores de temperatura PID, un medidor de temperatura y un interruptor selector de temperatura. Las principales funciones de este dispositivo son: Controlar el funcionamiento tanto del calefactado de la línea calefactada de **UE2-VGC-001** como **UE2-PFC-001**; y mostrar la temperatura en los distintos puntos de interés del tren de muestreo.

Analizador automático (UE2-AA-001)

Equipo empleado para determinar la composición de los gases ha sido el analizador automático de gases de combustión marca TESTO modelo 350. Se trata de un analizador multiparamétrico capaz de medir simultáneamente NO_x , CO_2 , O_2 , CO , SO_2 . Además, el equipo permite medir presión y temperatura ambiental y del propio conducto a través de una sonda. El equipo está compuesto: una unidad de control con pantalla a color y menús desplegados que muestra los valores medidos; y una caja analizadora, responsable de las mediciones en cuyo interior se disponen los sensores correspondientes para cada uno de los parámetros a medir. En la Tabla 3-37 se presenta el rango de medidas y resolución de cada uno de los parámetros registrados por el analizador automático. Como ocurrió en el caso del horno, el analizador automático de gases también ha sido utilizado en el escenario 1 con vista a garantizar un correcto funcionamiento durante los ensayos.

Tabla 3–37 Rangos de medidas, resolución de la caja analizadora e imagen del analizador automático TESTO 350 utilizado durante el programa experimental

| Parámetro | Rango de medición | Resolución |
|------------------|-------------------|------------|
| CO ₂ | 0–90 % v/v | 0,1 % v/v |
| O ₂ | 0–25 % v/v | 0,01 %v/v |
| CO | 0–10.000 ppm | 1 ppm |
| SO ₂ | 0–5.000 ppm | 1 ppm |
| NO | 0–4.000 ppm | 1 ppm |
| NO ₂ | 0–500 ppm | 1 ppm |
| Presión absoluta | 600–1.150 hPa | 1 hPa |
| Flujo | 0–40 m/s | 0,1 m/s |



3.2.1.2 Plan de pruebas

Para la consecución de los objetivos marcados en este trabajo de investigación, se ha desarrollado un plan de pruebas que contempla diferentes condiciones de operación coincidentes con los rangos esperables con el modo 4-end durante la integración entre el sistema ITM-OXI. En este contexto, las condiciones de operación adoptadas durante el plan de pruebas han sido resultado de la realización previa de una campaña de medidas ejecutada en el

escenario 2 (sección 3.2.1.1.3.2). Como fruto de esa campaña de medidas, se obtuvieron 4 condiciones de operación cuya composición se presenta en la Tabla 3–38.

Tabla 3–38 Condiciones reales de operación en una caldera de LFC durante una campaña de medidas previa al plan de pruebas

| Composición (b.s) | Prueba 1 | Prueba 2 | Prueba 3 | Prueba 4 |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|
| CO ₂ (%) | 83,5 | 83,2 | 84 | 80 |
| O ₂ (%) | 3,5 | 4,8 | 4,5 | 3,96 |
| CO (ppm) | 194 | 94,5 | 93 | 841 |
| SO ₂ (ppm) | 1.000 | 500 | 300 | 700 |
| NO _x (ppm) | 106 | 138 | 140 | 176 |
| Humedad (%) | 18,20 | 14,20 | 21 | 24,40 |

Bajo estas condiciones de operación, se ha planteado un total de 8 experimentos donde la principal variante es el contenido de SO₂ (1.000 ppm a 300 ppm) y la presencia o no de algunos elementos minoritarios y trazas en la composición gaseosa. En la Tabla 3–39 se recogen las condiciones de funcionamiento, así como los materiales que serán atacados durante los ensayos. Todos los ensayos se realizan a 900 °C con 7 horas de duración en modo discontinuo. Dicho de otro modo, una vez que los materiales entran en contacto con la atmósfera fijada en el plan de pruebas, se cierra la entrada y salida del horno **UE2-H-001** o **UE1-H-002**, creando una cámara estanca en su interior.

Tabla 3–39 Matriz de ensayos fijados durante el programa experimental

| Ensayo | Escenario | Elementos Mayoritarios (E. May) | | | Elementos Minoritarios (E. Min) | | | Presencia Elementos Traza | Código |
|--------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------|
| | | CO ₂ (%,b.s) | O ₂ (%,b.s) | H ₂ O (%) | SO ₂ (ppm,b.s) | NO _x (ppm,b.s) | Presencia de otros E. Min | | |
| 1 | 1 | 83,5 | 3,5 | 18,20 | 1.000 | 106 | No | No | E-1-L |
| 2 | 1 | 83,23 | 4,8 | 14,20 | 500 | 138 | No | No | E-2-L |
| 3 | 1 | 84 | 4,5 | 21 | 300 | 140 | No | No | E-3-L |
| 4 | 1 | 79,84 | 3,96 | 24,40 | 700 | 176 | No | No | E-4-L |
| 1* | 2 | 83,5 | 3,5 | 18,20 | 1.000 | 106 | Sí | Sí | E-1-P |
| 2* | 2 | 83,23 | 4,8 | 14,20 | 500 | 138 | Sí | Sí | E-2-P |
| 3* | 2 | 84 | 4,5 | 21 | 300 | 140 | Sí | Sí | E-3-P |
| 4* | 2 | 79,84 | 3,96 | 24,40 | 700 | 176 | Sí | Sí | E-4-P |
| Ensayo | Naturaleza de Muestras utilizadas | | | | | | | | |
| 1, 1* | LSFC | CGO-Co | 8YSZ | CGO-FCO-B3 | 6OFO-40CTO-F | FNC-CG | | | |
| 2, 2* | LSFC | CGO-Co | 8YSZ | NFO | 40NFO-60CTO-F | - | | | |
| 3, 3* | LSFC | CGO-Co | 8YSZ | NFO | 40NFO-60CTO-F | - | | | |

| | | | | | | |
|-----|------|--------|------|-----|---------------|---|
| 44* | LSFC | CGO-co | 8YSZ | NFO | 40NFO-60CTO-F | - |
|-----|------|--------|------|-----|---------------|---|

Analizando las condiciones atmosféricas fijadas en el plan de prueba, los cuatro primeros ensayos (1 al 4) se realizan en el Escenario 1 donde solamente se consideran elementos mayoritarios y algunos minoritarios (NO y SO₂). Con ello se pretende evaluar el comportamiento de los materiales ITM ante condiciones atmosféricas controladas, libres de partículas, con distinto porcentaje de SO₂. Seguidamente, el plan de prueba se considera 4 ensayos adicionales (1* al 4*) en los que el mismo grupo de materiales ITM se someten a unas condiciones atmosféricas reales como consecuencia de realiza un proceso de oxidación real en una caldera de LFC (Escenario 2). Con todo ello se pretende analizar si, ante la presencia de todas las especies químicas (mayoritarios, minoritarios y trazas) de una corriente gaseosa, en modo oxidación, aparece algún cambio adicional frente a los ensayos realizados en el escenario 1.

3.2.1.3 Procedimiento experimental

Una vez detalladas las unidades experimentales y fijado el plan de pruebas, el siguiente paso es describir el conjunto de operaciones que garantizan la máxima calidad y repetitividad durante la realización de ensayos y su posterior análisis. Para ello se ha desarrollado un procedimiento experimental dividido en tres secciones, clasificadas por orden cronológico al momento del ensayo (antes, durante y después de cada experimento). Cabe recordar que los últimos 4 ensayos (1* al 4*) se realizan con un tren de muestreo donde no sólo se evalúa el comportamiento de los testigos ITM, sino que también se realizan tareas complementarias capaces de proporcionar información valiosa para evaluar el correcto funcionamiento de la caldera LFC, contribuyendo al desarrollo de este tipo de instalación piloto.

3.2.1.3.1 Tareas preliminares a los ensayos experimentales

Previo a cualquier ensayo experimental es necesario seguir unas pautas que permitan llevar un control en la manipulación de muestras. Todo ello se resume en los siguientes pasos:

Recogida y recuento

Una vez recibido el material procedente de Valencia, se cuantifica el número de testigos de diferente naturaleza, con vista a estimar el total de muestras utilizadas en cada ensayo. En este sentido, es necesario disponer de al menos tres muestras por cada tipo de material (blanco, muestra para el escenario 1 y muestra para el escenario 2).

Identificación

A fin de identificar cada muestra hasta el momento de su utilización, es necesario fijar una codificación, cuya nomenclatura es la siguiente:

ITM-X-YYY (P/L)

Dónde:

- ITM es la naturaleza del material que está evaluando.
- X es número asignado a cada tipo de testigo, correspondiente a la lista presentada en la Tabla 3–27.
- YYY es el número de orden asignado a cada muestra del testigo X.
- P/L se corresponde a la localización donde tiene lugar el ensayo, asignando P a la instalación piloto semi-industrial y L a la instalación a escala laboratorio.

Pesada

Tras el recuento e identificación de muestras, el siguiente paso es determinar el peso de cada testigo. Para ello se realizan pesadas hasta pesada constante con una diferencia inferior a 0,0005 g en intervalos de al menos 6 horas. Finalmente, se anota el peso promedio de dichas pesadas y se trasvasan individualmente a una cápsula Petri para evitar cualquier fragmentación o contaminación durante su traslado.

Tareas Adicionales

Entre los trabajos adicionales previos a las medidas en el Escenario 2 están la identificación y manipulación de filtros. Atendiendo al número muestreo y condiciones de trabajo a lo largo del tren experimental, es

necesario un total de 4 filtros para el interior de la caldera y 4 filtros ubicados tras la sonda de extracción. En cuanto a la codificación de filtros se guarda una cierta similitud a la nomenclatura utilizada en los testigos ITM:

F-X-YYY

Dónde:

- F es la sigla asignada para los filtros.
- X es la naturaleza del tipo filtro teniendo en cuenta las condiciones de trabajo a las que se enfrenta, asignando la letra C para material Carburo de silicio y Q para un material de Cuarzo.
- YYY es el número de orden asignado a cada muestra del filtro X.

Adicionalmente, se ha realizado una serie de pautas que exigen los métodos manuales de referencia como: preparar las soluciones sorbentes utilizadas durante los muestreos; recuento, selección y adquisición de botes necesarios para el trasvase de muestras líquidas; y limpieza de todo el material con abundante agua destilada que evite la contaminación de muestras.

3.2.1.3.2 Tareas durante los ensayos experimentales

Al igual que en las tareas preliminares, un correcto procedimiento experimental exige seguir una serie de pautas durante los ensayos. Todo ello se resume en los siguientes puntos:

Preparación y colocación de muestras

En primer lugar, se registran los testigos que van a ser utilizados en el ensayo experimental, se introducen individualmente en crisoles y se fotografían. Seguidamente, se colocan en el porta-cápsulas (Figura 3-30), se ubican en el interior del horno (UE1-H-002 o UE2-H-001) y se cierra el equipo garantizando su estanqueidad.

Como tareas adicionales en el Escenario 2 se realiza lo siguiente:

- Colocación de los filtros en cabeza y cola y verificación de estanqueidad.
- Preparación de las soluciones absorbentes, trasvase de estas a los absorbedores y pesada de cada uno para posterior determinación del contenido en humedad del gas de muestra.

- Registro de temperatura y composición de la corriente gaseosa en el foco de muestreo, mediante instrumentación de campo de la propia instalación, para detectar el instante de los ensayos hábiles.
- Ensamblaje del tren de muestreo.
- Verificación de estanqueidad del tren ensamblado al completo y comienzo del experimento programado en la matriz de ensayos.

Para llevar un registro durante el trascurso de los ensayos, es necesario completar una hoja de campo (**Anexo III**) anotando condiciones de operación, material utilizado en el ensayo, observaciones y posibles incidencias.

Procedimiento de la realización del ensayo

En esta etapa del procedimiento experimental es donde se detecten ciertas diferencias entre la realización de ensayos en el laboratorio o en la instalación semi-piloto:

- Escenario 1 (Laboratorio, ensayos del 1 al 4): Cada ensayo experimental comienza con la correcta manipulación de las válvulas alojadas entre el Área I y II de la instalación. Atendiendo al plan de pruebas, el siguiente paso es manipular los controladores máxicos de cada componente gaseosos por medio de un software instalado en el ordenador que rige el funcionamiento general de la planta. Inicialmente, se fija el valor de los controladores de elementos mayoritarios, luego el sistema de humedad y finalmente, los controladores de SO₂ y NO_x. Una vez conseguida la composición deseada medida mediante el analizador automático, se cierran las válvulas de salida y entrada al horno **UE1-H-002**, dejando a las muestras en su interior en condiciones de estanqueidad permanente.
- Escenario 2 (Semi-piloto, ensayos del 1* al 4*): Una vez asegurado un periodo hábil de ensayo durante la operación de la instalación del escenario 2, comienza el muestreo siguiendo las pautas detalladas durante la descripción de la unidad UE-2. Aunque el muestreo tiene una duración de 7 horas donde los testigos ITM permanecen bajo una atmosfera regulada en el interior del horno (**UE2-H-001**) en condiciones de estanqueidad, los 30 primeros minutos del ensayo deben realizarse en continuo con el fin de conseguir medidas representativas en la carga de

partículas, contenido en humedad de los gases y muestras gaseosas retenidos en filtros y sorbentes líquidos, respectivamente.

3.2.1.3.3 Tareas una vez finalizado los ensayos experimentales

Transcurrido el tiempo previsto de operación, el siguiente paso es la recolección de muestras. Dada las condiciones extremas de temperatura en ambas instalaciones experimentales, la extracción de muestras se realiza en las condiciones adecuadas de temperatura una vez finalizado el ensayo. Finalmente, se procede a la recolección de muestras con extremo cuidado llevando los siguientes pasos:

- Extracción del porta-cápsulas del horno y recolección cada testigo en su cápsula Petri para garantizar un traslado seguro. En el caso de los filtros de partículas utilizados en UE-2, esta extracción debe realizarse en condiciones de laboratorio, para evitar pérdidas de partículas capturadas. En la Figura 3-38 se muestran imágenes de ambos filtros (F-C-001 y F-Q-001) en el momento de su recolección.

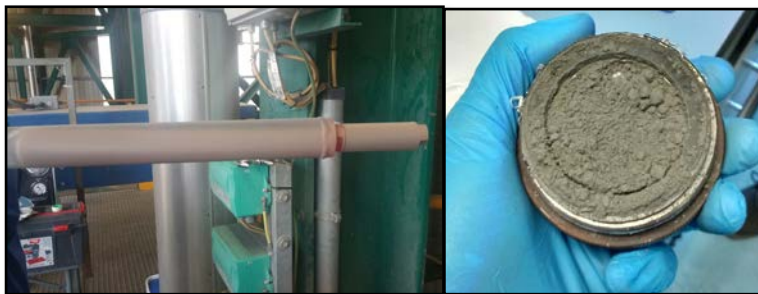


Figura 3-39 Fotografía de F-C-001 (a la izquierda) y F-Q-001 (a la derecha) para su recolección tras el ensayo 1 de la Campaña 1

- Fotografiar los testigos ITM utilizados en el experimento, con vista a visualizar posibles cambios físicos.

- En base a lo que proponen los métodos manuales de referencia utilizados como base de diseño de los procedimientos de muestreo, se procede a trasvasar las muestras líquidas y materia particulada en sus respectivos botes y cápsulas.
- Durante el almacenaje hasta el estudio de resultados todas las muestras deben permanecer a una temperatura inferior a 30 °C y evitar la vibración de muestras durante su transporte.
- Realizar la evaluación analítica de las muestras recolectadas tras los 8 ensayos experimentales y sus blancos, siguiendo las técnicas de caracterización descritas en la sección 3.2.2.

3.2.2 Fase analítica

Apartado donde se describen las técnicas analíticas utilizadas con el fin de tratar de comprender y justificar el comportamiento de los materiales ITM empleados durante los ensayos experimentales. Concretamente, estas técnicas otorgan conocimiento físico-químico desde un punto de vista gravimétrico, estructural, morfológico y composicional. Las características, fundamentos teóricos y equipos de cada una de las técnicas se describen a continuación.

3.2.2.1 Análisis Gravimétrico

Análisis que consiste en cuantificar la diferencia de pesada de las distintas muestras antes y después de cada ensayo. Este procedimiento debe realizarse hasta pesada constante o presentar una diferencia inferior a 0,0005 g en intervalos de 6 horas. El equipo utilizado, balanza analítica capaz de proporcionar hasta 4 cifras decimales significativas (Figura 3-39), debe ubicarse en una sala de balanzas donde las condiciones de temperatura y humedad estén controladas. Previo a la pesada, las muestras se colocan individualmente en un vidrio reloj y se introducen en un desecador durante 24 h [UNE 103-300-93; UNE 118006:2003].



Figura 3–40 Balanza analítica empleada

3.2.2.2 Análisis micro-estructural, elemental y morfológico

Entre las técnicas que se utilizan para la caracterización de materiales a nivel composicional, este trabajo ha utilizado: Difracción de rayos X, Microfluorescencia de Rayos X, Microscopía electrónica de barrido y EDAX. Dichos análisis se han realizado en las instalaciones del Centro de Investigación Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

Difracción de rayos X (DRX) [Serra 2004; González 2013; Araújo et al. 2012; Van 2008]

Técnica capaz de analizar las distintas fases cristalinas presentes en las muestras de forma semicuantitativa, así como la realización de estudios estructurales.

El análisis DRX constituye una parte de la llamada espectroscopía de rayos X (RX), que se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética con longitud de onda entre 0,1 y 10 nm. Para producir rayos X en difracción se aplica un voltaje entre un cátodo y un ánodo metálicos, ambos en el vacío. Cuando se calienta el cátodo se liberan electrones que, al chocar con el anticátodo, se emiten rayos X. El análisis puede llevarse a cabo por dos formas: emplear rayos X de espectro continuo dejando inmóvil la muestra y detectando las reflexiones en cierta región del espacio; o emplear radiación monocromática, rotando la muestra y detectando reflexiones en una posición fija o en una combinación de rotaciones y desplazamientos del detector.

Cuando el material es semicristalino, como es el caso, hay que tener en cuenta que las zonas que no presentan orden atómico de largo alcance (parte amorfa) no produce reflexiones en difracción. Ello se manifiesta en el difractograma como un máximo redondeado sobre el que aparecen las reflexiones de la parte cristalizada.

Además de determinar la fase cristalina de las muestras, la DRX permite calcular:

- Tamaño de cristalitas por medio de la ecuación Debye-Scherrer (Ec 4-1) y con ayuda de los difractogramas de cada uno de los testigos ITM

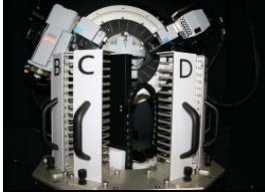
$$d_p = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ec 3-33})$$

Donde:

- o d_p es el tamaño de partícula cristalina en el ángulo de difracción θ .
 - o B es el ancho del pico o altura media del pico utilizado para determinar el tamaño de la partícula del ángulo de difracción θ .
 - o λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, que en este caso es igual a 1,5418 Å.
 - o k parámetro igual a 0,9.
 - o θ es el ángulo de difracción.
- Densidad específica, expresada en g/cm³, de las fases cristalinas mediante el Método Rietveld con el software TOPAS 5.0 y a partir del volumen de su celda unidad y del peso atómico de los elementos

Las medidas de difracción se han realizado en el Difractómetro marca Bruker (modelo D8 Advance A25) de anticátodo de Cu con opción de giro de muestras durante el análisis e intercambiador de muestras automático de 90 posiciones. Este equipo dispone de juego de rendijas incidentes, variable o fijas; rendijas soller; filtro de Ni en el haz difractado; y detector lineal. Las condiciones de trabajo en el equipo se muestran en la Tabla 3-40.

Tabla 3–40 Condiciones de medida del Difractómetro D8 Advance A 25 [U.S n.d.]


| | | | |
|--|---|---|---|
|  | Equipo: D8 Advance A 25 | Marca: Bruker | Detector: Lineal Lynxeye de Bruker |
| | Ángulo Inicial: 3, 00° 2 θ | Ángulo Final: 70, 00° 2 θ | Incremento de Ángulo: 0,015 ° 2 θ |
| | Tiempo de medida: 0,1 s/ 0,015 ° 2 θ | | |
| Óptica y rendijas: Bragg Brentano con configuración θ:θ. Has incidente; Rendija de 0,5°, Filtro de Niquel | | Tubo de Rayos X: Cobre, Kα1= 1,5406 Å; Kα2= 1,5444 Å: Excitación a 40 kV y 30 mA | |

Micro-fluorescencia de rayos X (μFRX) [U.S n.d.]

La Micro-fluorescencia de Rayos es una técnica de análisis elemental que permite examinar desde áreas de muestra muy pequeña y localizada hasta distribuciones espaciales de elementos de la superficie completa de la muestra (*mapping*). A diferencia de la Fluorescencia de RX convencional, la μFRX utiliza la óptica de RX para restringir el tamaño del haz de excitación o enfocararlo en un pequeño punto de la superficie de la muestra. Permite una resolución espacial para composición elemental de 10 μm.

El equipo utilizado para este trabajo es un Espectrómetro de fluorescencia de Rayos X marca Panalytical (modelo AXIOS) de tubo de Rh para el análisis elemental de muestras sólidas y líquidas. Cuenta con un sistema robotizado para el cambio de muestras, lo que permite programar un gran número de análisis. Así mismo, permite un análisis químico cualitativo y cuantitativo desde el O al U en un amplio rango de concentraciones desde componentes mayoritarios a trazas. Las condiciones de medida se muestran en la Tabla 3–41.

Tabla 3–41 Condiciones de medida del equipo utilizado para μ FRX
 [<http://investigacion.us.es/scisi/sgi>]

| | |
|---|---|
|  | Equipo: EAGLE III |
| | Marca: EDAX |
| | Tubo de Rayos X: Rodio excitado a un máximo de 0,4 kW |
| | Detector: De estado sólido Si(Li) |
| | Características: Espectrómetro de dispersión de energía. Videocámara de 10x y 100x. Capilar de 300 μ m |

Tanto el análisis DRX como la μ FRX son las dos técnicas utilizadas para no sólo evaluar el comportamiento de las muestras ITM, sino que también han permitido la caracterización de las muestras particulada, recogidas durante los ensayos en el escenario 2. A partir de la información sobre la fase cristalina y composición elemental de las cenizas, es posible complementar y reforzar la interpretación de los análisis sobre las muestras ITM.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) [(Ferreira 2015; González 2013)]

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite observar la superficie de objetos masivos con una resolución espacial de 1 a 3 nm, proporcionando información a nivel estructural. A priori, una muestra no precisa de ninguna condición especial para su observación en este equipo, tan sólo debe ser conductora eléctrica y ser establece ante condiciones de vacío y bombardeo con electrones que se dan en la cámara del microscopio. En el caso de que no fuese conductora, que no es el caso, se suele recubrir el material de un conductor eléctrico como es el caso de oro y es necesario operar a alto vacío (las condiciones de trabajo en la Tabla 3–37). Con ello, se produce un aumento de la señal de electrones secundarios, mejorando la calidad de la imagen. Sin embargo, bajo estas condiciones implican una técnica destructiva, impidiendo la realización de otro procedimiento analítico.

El equipo utilizado para el análisis morfológico es un microscopio electrónico de Barrido convencional JEOL 6460LV (Figura 3-41). Con esta

técnica se pretende analizar la presencia de cualquier elemento ajeno a su composición natural, así como observar si ha sufrido cambios en su aspecto físico a nivel microscópico.



Figura 3-41 Microscopio electrónico de barrido y porta-muestras con Muestras ITM soportadas en una placa de vidrio

Las partes fundamentales del equipo son:

- Cámara de vacío que contiene la muestra: el equipo es capaz de operar a bajo y alto vacío (condiciones de trabajo en la Tabla 3-42). En ambos casos, las muestras se colocan sobre un porta-muestras metálico conectado a tierra para asegurar neutralidad a pesar de la incidencia de un haz de electrones.
- Haz de electrones que “barre” la superficie de la muestra emitido por un filamento de Tungsteno.
- Detector de señales: el equipo dispone de tres tipos de detectores con funciones diferentes:
 - o E. Secundarios. Configuración Everhart-Thornley. Material destellante. Detector que se utiliza para realizar un análisis morfológico.
 - o E. Retrodispersados. Configuración Everhart-Thornley. Material semiconductor (unión P-N). Condiciones cuando se trabaja a bajo vacío, permitiendo un análisis composicional.
 - o Microanálisis (EDS). Si(Li). Oxford Instruments INCA x-sight. Modelo: 7573. Ventana: ATW2.

Tabla 3-42 Condiciones de trabajo de JEOL 6460V [*US_microscopía n.d.*]

| Modo | Alto Vacío | Bajo Vacío |
|------------------------------------|--|--|
| Resolución | 3 nm (a 30kV) | 4 nm (a 30kV) |
| Voltaje Aceleración | 0.3 - 30 kV (paso 100 V) | |
| Aumentos | 10X - 200.000X | |
| Cámara de vacío | 10-5 Pa | 10 a 270 Pa |
| Modos de Imagen | BSE (Electrones Retrodispersados) - Imagen composicional (BEC) - Imagen topográfica (BEW) - Imagen estereoscópica (BES) SEI (Electrones Secundarios) | BSE (Electrones Retrodispersados) - Imagen composicional (BEC) - Imagen topográfica (BEW) - Imagen estereoscópica (BES) |
| Posibilidades de movimiento | X: 0 a 125 mm // Y: 0 a 100 mm // Z: 5 a 80 mm T: -10° a 90° // R: 360° | |
| Requisitos de la muestra | Tamaño: 20mm x 20mm | |
| | Naturaleza: conductora | Naturaleza: Sin restricción |
| | Masa < 1 Kg | |
| Microanálisis | Análisis puntual | |
| | Análisis área | |
| Accesorios | Dedo Frío. Hasta -25°C | |
| | Portamuestras hasta 2 muestras | Portamuestras hasta 2 muestras |
| | Portamuestras hasta 7 muestras | |
| Software | Imagen | Windows 2000 |

Asociada a esta microscopía electrónica se encuentra la técnica de microanálisis elemental por sonda electrónica, que permite realizar un análisis químico elemental in-situ con resolución espacial de 1 μm en SEM. Concretamente, al incidir un haz de electrones del microscopio sobre las muestras, se producen colisiones electrón-electrón que provocan que parte de los electrones atómicos del material sean arrancados, dejando huecos en los niveles de los átomos excitados. Aquellos electrones que ocupan niveles menos ligados tienen la opción de ocupar el hueco y, lo hacen, liberando la energía correspondiente a la diferencia entre los niveles atómicos inicial y final. Al determinar esta energía, se identifica cada tipo de átomo.

Todas las condiciones del SEM se gestionan a través de un software específico y las imágenes se recogen para su posterior análisis. Como resultado del microanálisis se obtiene un espectro de la muestra (Figura 3-42),

proporcionando un análisis cualitativo de los constituyentes mayoritarios y minoritarios de pequeñas áreas (1 mm).

Es conveniente remarcar que los análisis composicionales mediante el EDAX se han utilizado: para comparar y validar los resultados obtenidos con la μ FRX; y como medida complementaria a los análisis morfológicos, permitiendo analizar la composición de secciones de la muestra donde se observan deposiciones o incrustaciones intrínsecas en la superficie de las muestras ITM.

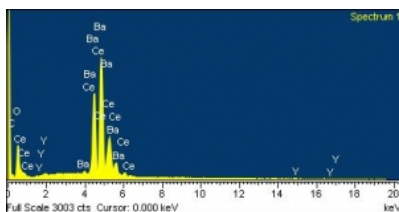


Figura 3–42 Espectro de muestra mediante análisis con SEM

CAPÍTULO 4
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se recoge un resumen global de los resultados obtenidos tras el proceso de investigación de esta Tesis Doctoral. En concreto, en la sección 4.1 se presenta todo lo referente a la evaluación técnico-económica de los casos presentados en el apartado 3.1.2.1, tras la realización de modelizaciones, balance termodinámico y balance económico. Con todo ello, se persigue determinar cuál es la integración OXY-ITM más prometedora en términos energéticos y económicos. Seguidamente, en la sección 4.2 se presentan los resultados obtenidos tras realización de los ensayos dispuestos en el programa experimental. Con esta información y, tras el desarrollo de técnicas de caracterización, es posible seleccionar que materiales ITM de los propuestos en esta Tesis Doctoral, son válidos para dar un salto de escala en su integración con el proceso de oxicomcombustión.

4.1 Resultados de la evaluación técnico-económica

Como se ha comentado previamente, una completa evaluación técnico-económica requiere la elaboración de un balance de potencia y un balance económico de todas las alternativas planteadas. En este sentido, a continuación, se presentan los resultados obtenidos en ambos análisis. Cabe mencionar, que todos los cálculos se han realizados en 6 hojas Excel cuyas ecuaciones, simplificaciones y suposiciones quedan desglosadas en la sección 3.1.

4.1.1 Resultados de balance de potencia

En la Tabla 4-1 se presentan los principales datos de funcionamiento obtenidos tras la realización de las modelizaciones de los casos estudiados. Seguidamente, en la Tabla 4-2 se muestra el balance de potencia del Caso Base y de todas las alternativas contempladas en el estudio, así como el balance del Caso referencia (Proceso de combustión convencional sin captura).

Tabla 4–1 Datos de funcionamiento de los casos de estudio 1, 2, 3 y 4 obtenidos durante la realización de las modelizaciones

| Item | Casos | | | |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Área Caldera LFC y Ciclo agua-vapor | | | | |
| Caudal (kg/s) agua alimentación a caldera | 666 | 666 | 666 | 666 |
| Caudal (kg/s) vapor vivo | 666 | 666 | 666 | 666 |
| Caudal (kg/s) vapor recalentado | 585 | 585 | 585 | 585 |
| Caudal (kg/s) corriente gaseosa tras la combustión | 2.518 | 808 | 1.875 | 1.877 |
| Caudal (kg/s) corriente gaseosa a salida caldera | 390 | 808 | 850 | 853 |
| Caudal (%) corriente gaseosa en recirculación | 64 | 32 | 29 | 29 |
| Caudal (t/h) CO ₂ producido | 746 | 783 | 751 | 751 |
| Eficacia de captura (%) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Unidad ITM | | | | |
| Caudal (kg/s) aire alimentado | 752 | 1.000 | 1.213 | 1.069 |
| Caudal (kg/s) oxígeno alimentado | 202 | 184 | 174 | 174 |
| Ratio de separación de oxígeno (%) | 70 | 70 | 70 | 70 |
| T _{mem} (°C) | 775 | 775 | 850 | 850 |
| Π_{feed_medio} | 1,58 | 1,58 | 8,77 | 8,56 |
| $\Pi_{permselectivo_medio}$ | 0,19 | 0,18 | 3,01 | 3,01 |
| Π_{medio} | 8,32 | 8,70 | 5,89 | 5,78 |
| JO ₂ (mol/cm ² ·s) | 1,19·10 ⁻⁰⁶ | 1,02·10 ⁻⁰⁶ | 1,33·10 ⁻⁰⁶ | 1,32·10 ⁻⁰⁶ |
| A _{efectiva} ITM (m ²) | 530.439 | 562.033 | 409.073 | 413.123 |
| A _t (m ²) | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| A _{módulo} (m ²) | 210 | 210 | 210 | 210 |
| n _t | 1410 | 1410 | 1410 | 1410 |
| n _m | 2.523 | 2.673 | 1.946 | 1.965 |
| Área _{específica} (m ² /kW _{ne}) | 0,69 | 0,85 | 0,62 | 0,64 |

Atendiendo a los aspectos geométricos de las unidades ITM presentes en las Tabla 4–1, se observa que el Caso 3 es la alternativa que necesita menor área efectiva y, por tanto, menor número de módulos ITM (1.946) y área específica (0,62 m²/kW_{ne}). Por el contrario, el Caso 2 es la opción que requiere un 27% más de área, lo que implica un mayor número de módulos (2.673) y área específica 0,85 m²/kW_{ne}).

Tabla 4–2 Balance de potencia de los casos de estudio 1, 2, 3 y 4 y casos referencia

| Casos | Balance de potencia | | | | | |
|--|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | Referencia | Base |
| Potencia bruta, kWe | 863.250 | 863.250 | 863.250 | 863.250 | 863.250 | 863.250 |
| Rendimiento global (%) | 38,4 | 38,4 | 38,4 | 38,4 | 38,4 | 38,4 |
| Zona/Unidad | Consumo, kWe | | | | | |
| Caldera LFC + Ciclo | 22.792 | 22.780 | 22.830 | 22.830 | 36.524 | 50.425 |
| Control de partículas (Fm/hot filter) | 5.611 | 798 | 1.087 | 1.087 | 937 | 1.087 |
| Control de No _x (SCR) | 2.020 | 2.084 | 2.021 | 2.027 | 2.296 | 2.027 |
| Unidad de separación de O ₂ Vía ITM | 61.764 | 172.885 | 172.195 | 193.420 | - | 158.422 |
| Consumo total de Auxiliares, kWe | 92.187 | 198.548 | 198.132 | 219.365 | 39.757 | 211.955 |
| Potencia neta, kWe | 771.063 | 664.702 | 665.118 | 643.885 | 823.493 | 651.295 |
| Rendimiento, real (%) | 34,3 | 29,6 | 29,6 | 28,6 | 36,6 | 29,0 |

Los resultados obtenidos (Tabla 4–2) reflejan el impacto que supone la implantación de cada una de las configuraciones propuestas sobre el rendimiento global (38,4 %). Como puede verse, el Caso 1 es la alternativa que presenta un rendimiento mayor, siendo un 5% superior al Caso Base, lo que supone una importante ventaja. En los Casos 2 y 3, se observa una leve mejoría en el rendimiento, siendo el Caso 4 la alternativa más desfavorable en términos termodinámicos.

Comparando la distribución de demanda energética (kW consumidos por un auxiliar *i* frente a los kW totales consumidos) entre las diferentes configuraciones (Figura 4-1), se observa lo siguiente:

- En los casos de oxidación (Caso Base y Casos estudiados), el sistema de separación de oxígeno es el principal responsable de la demanda energética en el proceso, ya sea mediante unidad ITM o tecnología ASU, siendo el Caso 1 la configuración que presenta un menor requerimiento energético.
- La zona de combustión (caldera LFC + ciclo agua-vapor) es el segundo demandante de energía, siendo el Caso Referencia la alternativa con mayor

requerimiento energético, tal como lo corroboran los estudios [Nsakala, 2004 a; Chiesa, 2013; Arias, 2014; Fan, 2006]. En el resto de casos, se observa que cuanto mayor es el requerimiento energético en el sistema de separación de oxígeno, menor es el requerimiento en la zona de combustión.

- En el sistema de control de NO_x se observan las mismas tendencias que en el equipo de combustión.
- Zona de control de partículas: auxiliar con una importante penalización energética en el Caso 1, cuya configuración contempla filtración en caliente, a diferencia del resto de alternativas que utilizan la tecnología FM.

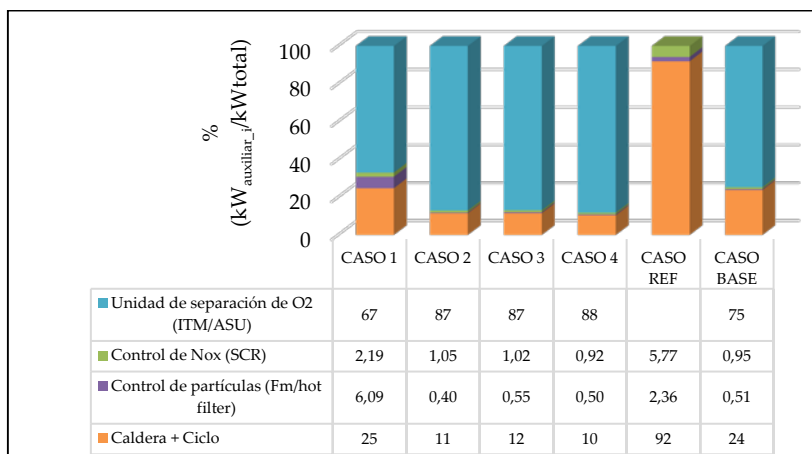


Figura 4–1 Comparación de consumo de auxiliares entre las distintas alternativas estudiadas

4.1.2 Resultados del balance económico

A continuación, se muestran los principales resultados tras la aplicación de la metodología económica [sección 3.1.5.1].

4.1.2.1 Costes de Inversión

En la Tabla 4–3 se resumen los principales costes asociados a la inversión de cada alternativa. Como se puede observar, el Caso 4 es la configuración ITM que requiere una menor inversión anual si se compara con el resto de alternativas.

Tabla 4–3 Resumen capital asociado a la inversión de cada alternativa

| Zona/Unidad | Caso 1 | Caso 2 | Caso 3 | Caso 4 | Caso Ref | Caso Base |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Grupo de combustión (caldera + ciclo) | 1.039 | 1.031 | 1.034 | 1.035 | 1.334 | 1.572 |
| SCR | 87 | 90 | 92 | 92 | 101 | 92 |
| FM/HF | 281 | 47 | 63 | 63 | 48 | 63 |
| ITM/ASU | 539 | 530 | 555 | 348 | - | 465 |
| CTI (M\$₂₀₁₆) | 1.946 | 1.698 | 1.744 | 1.538 | 1.482 | 2.192 |
| CTL (M\$/año₂₀₁₆) | 184 | 160 | 165 | 145 | 140 | 207 |

Si la información de capital asociado a la inversión de cada alternativa se representa gráficamente ($M\$_{Zona}$ i/ $M\$_{CTI}$ frente al caso de estudio), se observa lo siguiente (Figura 4-2):

- En todas las alternativas, el grupo de combustión es el concepto que requiere una mayor inversión, siendo el Caso Ref la alternativa que necesita un 37 % de inversión adicional con respecto al Caso 1.
- Con respecto a la unidad de separación de oxígeno, el Caso Base es la unidad que requiere una menor inversión (21%) seguido del Caso 4 (23%). Por el contrario, los Casos 2 y 3 son las alternativas que requiere una mayor inversión.
- En cuanto al control de NOx se observan valores muy próximos entre ellos, siendo el Caso Base y Caso 1 las configuraciones más baratas en este sentido.

- Con respecto al sistema de control de partículas, la configuración que requiere una mayor inversión en el Caso 1, presentando un 12 % de más con respecto al Caso Ref.

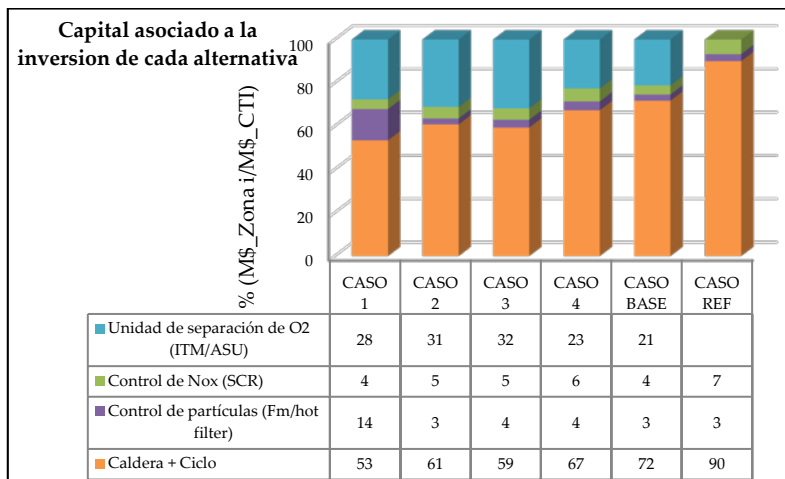


Figura 4-2 Comparación de coste total de inversión entre las distintas alternativas estudiadas

4.1.2.2 Coste total de producción (CTA)

En la Tabla 4-4 se resumen los principales costes asociados al coste total de producción para cada una de las alternativas estudiadas en este trabajo, los cuales se clasifican en Costes directos anuales (CDA) y Costes indirectos anuales (CIA).

Tabla 4–4 Costes total de producción (M\$_{2016}\$) para las alternativas estudiadas

| Costes Anuales directos (CDA) | | | | | | |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| Concepto | Caso 1 | Caso 2 | Caso 3 | Caso 4 | Caso Base | Caso Referencia |
| <u>C.F. operación y mantenimiento</u> | | | | | | |
| Mano de obra (operario y supervisor) | | | | | | |
| Mantenimiento (operario y supervisor) | 34,20 | 34,15 | 34,15 | 34,15 | 44,19 | 27,94 |
| Materiales | | | | | | |
| <u>C.V. Consumibles</u> | | | | | | |
| Caliza, Agua, Gas Natural, Amoniaco, Catalizador | 27,52 | 15,31 | 16,91 | 16,13 | 40,52 | 16,88 |
| Otros y Eliminación de cenizas | | | | | | |
| <u>C.F. Consumibles: Carbón</u> | 270,98 | 270,98 | 270,98 | 270,98 | 270,98 | 270,98 |
| CDA (M\$_{2016}\$) | 332,70 | 320,43 | 322,03 | 321,26 | 355,69 | 315,80 |
| Costes anuales indirectos (CIA) | | | | | | |
| Concepto | Caso 1 | Caso 2 | Caso 3 | Caso 4 | Caso Base | Caso Referencia |
| Gastos generales | | | | | | |
| Cargos administrativos | | | | | | |
| Impuestos sobre la propiedad | 98,35 | 88,41 | 90,26 | 82,02 | 114,21 | 75,41 |
| Aseguradora | | | | | | |
| CTA (M\$_{2016}\$) | 431 | 409 | 412 | 403 | 470 | 391 |

Analizando los resultados resumidos en la Tabla 4–4, se observa que el Caso 4 es la alternativa, bajo condiciones en oxidación, que requiere un menor coste

de producción anual, siendo el Caso Base la alternativa más cara (con una diferencia de un 14 % y 8).

4.1.2.3 Indicadores económicos

Para llevar a cabo una completa evaluación económica es necesario evaluar una serie de indicadores económicos (LCOE y coste de CO₂ capturado y evitado), los cuales se definieron en la sección 3.1.4.1.

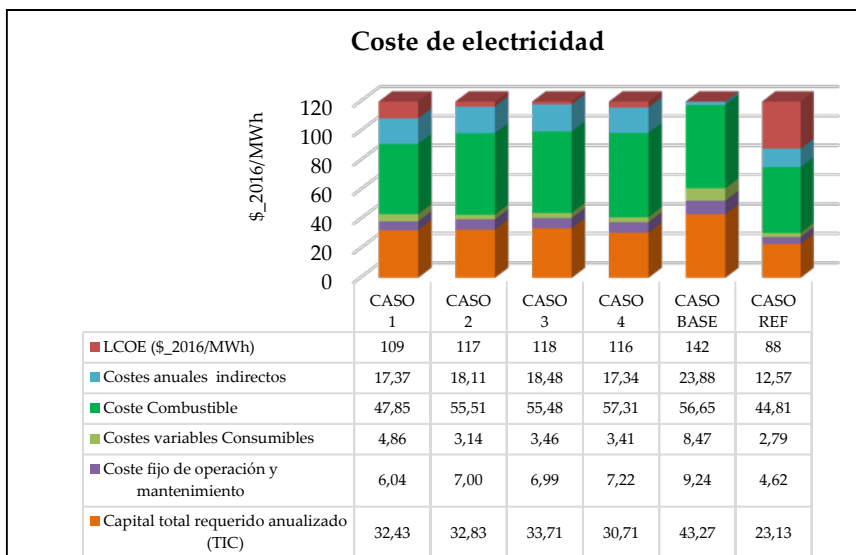


Figura 4-3 Coste de electricidad para los diferentes Casos estudiados

Analizando los resultados del indicador LCOE (Figura 4-3), se observa que el hecho de incluir un proceso de captura de CO₂ en modo oxidación con unidad ITM, como sistema de generación de oxígeno, frente al Caso Referencia supone un incremento de 21 a 54 \$/MWh. Si, al mismo tiempo, se comparan las distintas alternativas de obtención de oxígeno, se observa que el Caso 1 es la opción

más rentable, presentando una diferencia del 37,4 % frente al proceso de oxidación con tecnología ASU.

Del mismo modo, cuando se calcula los costes totales de eliminación asociados a todos los Casos (Figura 4-4), se observa que el Caso 1 (configuración 1 integradas a la oxidación dotado con filtración en caliente) supone una importante reducción económica frente al resto de configuraciones, siendo 30,28 \$₂₀₁₆/tCO₂ más barato frente a la tecnología ASU.

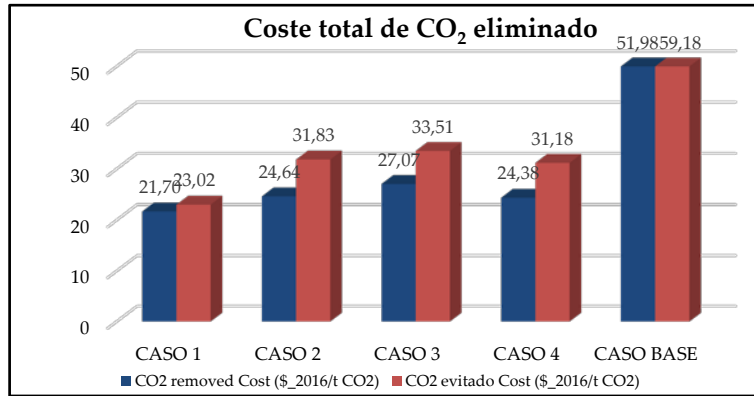


Figura 4-4 Coste CO_{2,evitado} para los diferentes Casos estudiados (\$/tCO₂)

Atendiendo a todas las observaciones realizadas durante la discusión en el balance de potencias y el balance económico, se puede concluir con las siguientes apreciaciones:

- Desde un punto de vista termodinámico, un sistema ITM integrado a un proceso de oxidación supone una mejora frente a la tecnología ASU, corroborando los estudios bibliográficos consultados [Gunasekaron, 2013; Markewitz, 2013; Repasky, 2013; Shreiber, 2013; Gambini, 2012; Castillo, 2011b; Foy, 2011; Quintrell, 2011; Standler, 2011; Tonziello, 2011; Pfaff, 2009; Foy, 2007].
- Dentro de las alternativas barajadas en este trabajo, el modo de operación con gas de arrastre en una unidad ITM resulta ser más eficaz frente al modo

a vacío, siendo el Caso 1 (*Proceso de oxidación con unidad ITM con gas de arrastre dotado de un sistema de filtración en caliente*) la mejor opción desde un punto de vista termodinámico.

- Adicionalmente, este trabajo ha demostrado que la tecnología ITM supone un ahorro próximo al 30 %, siendo del 36 % para el Caso 1 y del 26 % para el Caso 3, como así lo corroboran diferentes estudios bibliográficos consultado [*Chao, 2015; Chen, 2014; Chiesa, 2013; Figueroa, 2013; Jolomi, 2012; Hashim, 2011; Mancini, 2011a; Hurgers, 2009; Doe, 2007; Foy, 2007; Li, 2007*].
- Finalmente, de todas las alternativas evaluadas en este trabajo, se podría decir que el caso 1 es la alternativa que presenta mejores resultados técnico-económicos, por lo que los esfuerzos para futuros trabajos e investigaciones deben centrarse en la búsqueda de un material capaz de presentar estabilidad estructural y funcional ante la presencia de un gas arrastre. Así mismo, es conveniente analizar problemas asociados a su implantación y modo de operación.

4.2 Resultados de la experiencia experimental

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en los ensayos experimentales programados en el plan de pruebas. Estos ensayos fueron realizados con vista a desarrollar una herramienta que permita evaluar la estabilidad química de un grupo de muestras ITM bajo unas condiciones de oxidación generadas en dos escenarios distintos. Para ello, se ha utilizado una serie de técnicas analíticas de caracterización capaces de: realizar análisis gravimétrico, determinar la composición química vía microfluorescencia de rayos X (μ RX) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDAX); y realizar un análisis semi-cuantitativo porcentual, tamaño de poros y densidad específica de las fases cristalinas presentes en las muestras. En este contexto, en los sucesivos sub-apartados quedan expuestos los resultados obtenidos de cada una de las técnicas analíticas, así como la discusión de los mismos para, finalmente, seleccionar entre las muestras analizadas, los materiales ITM óptimos que, desde el punto de vista estructural, permitan un posible salto de escala.

4.2.1 Análisis Gravimétrico

El método de análisis gravimétrico consiste en cuantificar la diferencia de pesada de las distintas muestras ITM antes y después de cada ensayo. Con este método se pretende obtener información sobre la cantidad adsorbida en el interior de los materiales ITM y sobre los procesos de descomposición y eliminación de los mismos ante diferentes condiciones atmosféricas. En las Tablas 4-5, 4-6, 4-7 y 4-8 se muestran los resultados de las medidas realizadas tras el plan de pruebas, expresando la diferencia de pesada en valor absoluto porcentual.

Tabla 4-5 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 1 en ambos escenarios (Escala Laboratorio y Semi-piloto)

| E-1-P | | E-1-L | |
|---------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) | Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) |
| ITM-1-001 (P) | 5,42 | ITM-1-005 (L) | 0,37 |
| ITM_2-001 (P) | 7,84 | ITM-2-002 (L) | 0,78 |
| ITM_3-005 (P) | 0,18 | ITM-3-005 (L) | 0,15 |
| ITM_4-001 (P) | 0,26 | ITM-4-001 (L) | 0,01 |
| ITM_5-002 (P) | 3,20 | ITM-5-002 (L) | 0,04 |
| ITM_6-002 (P) | 3,23 | ITM-6-002 (L) | 2,06 |

Atendiendo a los resultados de la Tabla 4-5, todas las muestras ITM sufren pérdida de peso, aunque en la instalación semi-piloto se observa una mayor variación de pérdida de peso. Este hecho puede deberse a la presencia de especies químicas abrasivas no contempladas en el escenario 1 durante la prueba 1. Así mismo, al comparar el comportamiento entre las muestras sometidas al ensayo, ITM_3 e ITM_4 son testigos que presentan un menor porcentaje de pérdida de peso.

Tabla 4–6 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 2 en ambos escenarios (escala Laboratorio y Semi-piloto)

| E-2-P | | E-2-L | |
|---------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) | Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) |
| ITM_1-002 (P) | 2,05 | ITM_1-006 (L) | 8,22 |
| ITM_3-002 (P) | 0,98 | ITM_3-006 (L) | 0 |
| ITM_4-011 (P) | 0,23 | ITM_4-014 (L) | 0,01 |
| ITM_7-001 (P) | 2,73 | ITM_7-004 (L) | 2,37 |
| ITM_8-001 (P) | 2,78 | ITM_8-004 (L) | 1,24 |

Los resultados mostrados en la Tabla 4–6 revelan un comportamiento similar al ensayo 1, es decir, las pérdidas de peso son, por lo general, mayores cuando se opera en un escenario donde se contempla una atmósfera con gases procedentes de una oxcombustión real. Así mismo, los testigos ITM_3 e ITM_4 vuelven a presentar una mejor estabilidad frente al resto de membranas.

Tabla 4–7 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 3 en ambos escenarios (escala Laboratorio y Semi-piloto)

| E-3-P | | E-3-L | |
|---------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) | Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) |
| ITM_1-003 (P) | 3,81 | ITM_1-007 (L) | 0,12 |
| ITM_3-003 (P) | 0,12 | ITM_3-007 (L) | 0 |
| ITM_4-012 (P) | 0,23 | ITM_4-015 (L) | 0,08 |
| ITM_7-002 (P) | 1,63 | ITM_7-005 (L) | 0,47 |
| ITM_8-002 (P) | 1,52 | ITM_8-005 (L) | 2,3 |

A simple vista, los resultados presentados en la Tabla 4–7 indican que las muestras sometidas a ensayos en el escenario 1 sufren un menor % de pérdida de peso. Este hecho es, por lo general, menos acusado que en el Ensayo-2, puesto que la atmósfera generada presenta un menor porcentaje de SO₂ en la corriente gaseosa.

Tabla 4–8 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 3 en ambos escenarios (escala Laboratorio y Semi-piloto)

| E-4-P | | E-4-L | |
|-----------|--------------------------------|-----------|--------------------------------|
| Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) | Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) |
| ITM_1-004 | 0,45 | ITM_1-012 | 65,1 |
| ITM_3-004 | 0,04 | ITM_3-012 | 16 |
| ITM_4-013 | 0,11 | ITM_4-016 | 0,13 |
| ITM_7-003 | 2,46 | ITM_7-006 | 7,85 |
| ITM_8-003 | 1,81 | ITM_8-006 | 41,34 |

En el caso del ensayo 4, los elevados porcentajes de pérdida de peso durante las pruebas realizadas en el laboratorio se deben a problemas operativos durante la extracción de testigos del horno, por tanto, estos resultados no son concluyentes. Con respecto a los resultados en el escenario 2, se observa un comportamiento similar a las muestras sometidas a E-2-P.

En resumen, todas las muestras ITM han experimentado pérdida peso tras las 8 pruebas experimentales, siendo ITM_3 e ITM_4 las muestras con mejor comportamiento desde el punto de vista gravimétrico.

4.2.2 Análisis químico elemental

El análisis composicional de las muestras ITM se lleva a cabo mediante dos técnicas de caracterización (μ RX y EDAX), las cuales proporcionan un análisis cualitativo y semi-cuantitativo en la superficie de las muestras. Ambas técnicas permiten la comparativa composicional del efecto de las distintas atmósferas de trabajo sobre las muestras ITM, analizando si estas son susceptibles a problemas de sulfatación o a otro tipo de especies distintas al azufre presentes en la atmósfera fijada en el plan de pruebas.

El principal motivo de realizar el análisis químico con ambas técnicas es para validar los resultados con dos procedimientos analíticos distintos. En este sentido, este trabajo ha considerado a la micro-fluorescencia de Rayos X como técnica principal para la interpretación de resultados, pues su procedimiento analítico realizar un mapeo de toda la superficie de la muestra, proporcionando un valor más representativo en la composición. Los resultados a partir del EDAX servirán para la comparativa de resultados y como medida complementaria ante la detección de alteraciones morfológicas durante los análisis con el SEM.

A continuación, se resumen en las Tablas 4-9, 4-10, 4-11 y 4-12 los aspectos más relevantes en los distintos testigos tras someterlos a los diferentes ensayos experimentales. En este contexto, se ha distinguido entre % S, expresado en su forma oxidada como SO_3 , y % de elementos minoritarios, diferentes al azufre, absorbidos en la superficie de las membranas que no forman parte de la composición estructural de las mismas.

Tabla 4–9 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 1

| E-1-P | | | | | E-1-L | | | | |
|-----------|-------------------------------|------|------------|------|-----------|-------------------------------|------|------------|------|
| Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | | Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | |
| Técnica | EDAX | μRX | Técnica | μRX | Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX |
| ITM_1-001 | 26,96 | 27,2 | 0 | 0,24 | ITM_1-005 | 1,14 | 1,75 | 0 | 0,15 |
| ITM_2-001 | 0,72 | 0,85 | 16,47 | 0 | ITM_2-002 | 0 | 0,48 | 8,81 | 0 |
| ITM_3-005 | 0,56 | 0,4 | 2,5 | 0 | ITM_3-005 | 0 | 0 | 0,86 | 0 |
| ITM_4-001 | 0 | 0 | 0 | 0,56 | ITM_4-001 | 0 | 0 | 0,84 | 0,82 |
| ITM_5-002 | 0,29 | 0 | 3,27 | 9,16 | ITM_5-002 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ITM_6-002 | 0 | 0,64 | 1,51 | 1,6 | ITM_6-002 | 0 | 0,87 | 0 | 1,21 |

Nota * Se entiende por E.Min a los elementos minoritarios adsorbidos y presentes en la superficie de la

Analizando los resultados obtenidos a partir de la μRX mostrados en la Tabla 4–9, se observa que en la mayoría de las muestras, el porcentaje tanto de elementos minoritarios como de SO₃ es mayor en los ensayos realizados en la instalación semi-piloto. En este contexto, las muestras ITM_4 e ITM_3 son los testigos que se ven menos afectadas ante la presencia de SO₃. Por el contrario, muestra ITM_1 seguida de ITM_2 son los testigos que sufren una mayor adsorción de azufre durante el Ensayo 1, ya sea en la instalación semi-piloto como en el laboratorio.

Con respecto a la detección de otras especies adsorbidas en la superficie de la membrana que no forman parte de la composición estructural de la misma, se observa ITM_2 e ITM_5 experimentan una mayor alteración en su composición en ambos escenarios. Por el contrario, las muestras que sufren una menor alteración composicional son ITM_4 seguida de ITM_1 e ITM_6.

Tabla 4–10 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 2

| E-2-P | | | | | E-2-L | | | | |
|---------------|-------------------------------|------|------------|------|---------------|-------------------------------|------|------------|------|
| Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | | Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | |
| Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX | Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX |
| ITM_1-002 (P) | 15,67 | 20,9 | 0 | 0,1 | ITM_1-006 (L) | 0 | 0,74 | 0 | 0,21 |
| ITM_3-002 (P) | 0 | 0 | 1,56 | 0 | ITM_3-006 (L) | 0 | 0 | 1,6 | 1,14 |
| ITM_4-011 (P) | 0 | 0 | 0 | 0,36 | ITM_4-014 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,81 |
| ITM_7-001 (P) | 0 | 0 | 1,02 | 0,15 | ITM_7-004 (L) | 0 | 0 | 1,24 | 1,22 |
| ITM_8-001 (P) | 0 | 0,17 | 1,43 | 1,01 | ITM_8-004 (L) | 0 | 0,08 | 0,39 | 0,96 |

Nota * Se entiende por E.Min a los elementos minoritarios adsorbidos y presentes en la superficie de la

En el caso de los resultados obtenidos tras el ensayo 2 (Tabla 4–10), se observa que una disminución en el % de azufre en las condiciones de operación conlleva un menor porcentaje de azufre adsorbido en los materiales ITM, siendo inexistente en todos los casos con la excepción de ITM_1. Con respecto al porcentaje de elementos minoritarios distintos al azufre, se observa una leve disminución con respecto al ensayo anterior, no alcanzando en ningún caso el 1,5 % de elementos minoritarios. En este sentido, la muestra que, en ambos escenarios, presenta menores cambios en su composición química es ITM_4, siguiéndola ITM_3 e ITM_7.

Tabla 4–11 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 3

| E-3-P | | | | | E-3-L | | | | |
|---------------|-------------------------------|------|------------|------|---------------|-------------------------------|------|------------|------|
| Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | | Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | |
| Técnica | EDAX | μRX | Técnica | μRX | Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX |
| ITM_1-003 (P) | 18,55 | 19,8 | 2,38 | 0,85 | ITM_1-007 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,26 |
| ITM_3-003 (P) | 0 | 0,15 | 2,28 | 1,72 | ITM_3-007 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,73 |
| ITM_4-012 (P) | 0 | 0 | 0 | 0,31 | ITM_4-015 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,48 |
| ITM_7-002 (P) | 0 | 0 | 1,3 | 0,21 | ITM_7-005 (L) | 0 | 0 | 1,9 | 0,15 |
| ITM_8-002 (P) | 0 | 0 | 0 | 1,59 | ITM_8-005 (L) | 0 | 0,17 | 0,88 | 1,39 |

Nota * Se entiende por E.Min a los elementos minoritarios adsorbidos y presentes en la superficie de la

En el caso de los resultados obtenidos tras el Ensayo 3 (Tabla 4–11), se observa que el porcentaje de minoritarios se encuentra en órdenes de magnitud próximos a los obtenidos en el Ensayo 2.

Una comparativa del comportamiento de las muestras respecto a los anteriores ensayos, permite observar que, unas condiciones de operación con mayor porcentaje de azufre en la composición gaseosa, provocan una menor alteración composicional para ITM_4 e ITM_7.

Finalmente, el análisis químico realizado tras la prueba 4 (resumen en Tabla 4–12) indica que en unas condiciones más severas comparadas con los Ensayos 2 y 3, las muestras con excepción al testigo ITM_1 e ITM_8, no adsorben azufre superficialmente. Con respecto a los elementos minoritarios, se observa un incremento porcentual en la superficie de las muestras.

Tabla 4–12 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 4

| E-4-P | | | | | E-4-L | | | | |
|---------------|-------------------------------|------|------------|------|---------------|-------------------------------|------|------------|------|
| Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | | Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | |
| Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX | Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX |
| ITM_1-004 (P) | 22,58 | 22,9 | 0 | 0,07 | ITM_1-012 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,22 |
| ITM_3-004 (P) | 0 | 0 | 0,95 | 1,62 | ITM_3-012 (L) | 0 | 0 | 0,63 | 1,17 |
| ITM_4-013 (P) | 0 | 0 | 2,76 | 1,44 | ITM_4-016 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,29 |
| ITM_7-003 (P) | 0 | 0 | 3,04 | 0,13 | ITM_7-006 (L) | 0 | 0 | 1,16 | 1,17 |
| ITM_8-003 (P) | 0 | 0,5 | 1,1 | 5,21 | ITM_8-006 (L) | 0 | 0,87 | 2,21 | 3,01 |

Nota * Se entiende por E.Min a los elementos minoritarios adsorbidos y presentes en la superficie de la

A tenor de los resultados obtenidos en los ensayos experimentales, donde se han detectado, en mayor o menor medida, trazas de especies que no forman parte de la composición estructural de las muestras ITM, se hace necesario un análisis de la posible procedencia de estos contaminantes, distinguiendo entre los dos escenarios empleados en el plan de pruebas:

Escenario 1

Atendiendo a las características inherentes de la instalación diseñada para el Escenario 1, es necesario distinguir entre dos posibles focos de contaminación de las muestras:

- Por un lado, las atmósferas generadas en el plan de pruebas proceden de botellas individuales que contienen CO₂, O₂, N₂, SO₂ y NO. Aunque el posible origen de la contaminación pudiera ser las impurezas procedentes de estos gases, el certificado de calidad de todas las botellas utilizadas garantiza una pureza superior al 99,999% para el nitrógeno y oxígeno, 99,995 % para el

dióxido de carbono y 99,5 % para NO, SO₂, siendo el N₂, Ar, HC, H₂O o CO las posibles impurezas (del orden de ppm/v) presentes en el gas. De este modo, esta opción queda descartada.

- Por otro lado, la corrosión del porta-muestras, el cual está fabricado de Acero austenítico AISI 316 L podría ser el origen de las impurezas detectadas en la muestra. Teniendo en cuenta que la mezcla de gases generada en el laboratorio contiene gases ácidos, como SO₂ y NO en presencia de oxígeno y humedad, se generan las condiciones apropiadas para iniciar la corrosión del porta-muestras. La Tabla 4-13 muestra los elementos mayoritarios y minoritarios, en su fase oxidada, presentes en la composición química del acero AISI 316 L, frente a las especies contaminantes detectadas en las muestras ITM tras los ensayos de laboratorio.

Tabla 4-13 Comparativa cualitativa entre las especies químicas presentes en el acero e impurezas detectadas en las muestras ITM tras los ensayos en laboratorio

| ACERO AISI 316L | | ENSAYOS | | | |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Especies | | E-1-L | E-2-L | E-3-L | E-4-L |
| Mayoritarias | Cr ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ |
| | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ |
| | Ni ₂ O ₃ | Ni ₂ O ₃ | Ni ₂ O ₃ | Ni ₂ O ₃ | Ni ₂ O ₃ |
| | SiO ₂ | SiO ₂ | SiO ₂ | SiO ₂ | SiO ₂ |
| | SO ₃ | SO ₃ | SO ₃ | SO ₃ | SO ₃ |
| Minoritarias | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ |
| | Mn ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ |
| | Mo ₂ O ₃ | Mo ₂ O ₃ | Mo ₂ O ₃ | Mo ₂ O ₃ | Mo ₂ O ₃ |
| | CO ₂ | CO ₂ | CO ₂ | CO ₂ | CO ₂ |
| - | ZnO | ZnO | ZnO | ZnO | |
| - | ZrO ₂ | ZrO ₂ | ZrO ₂ | ZrO ₂ | |

Atendiendo a los valores mostrados en la Tabla 4-13, en todos los ensayos se

han detectado trazas de especies químicas que coinciden con los elementos constituyentes del acero utilizado para la construcción del porta-muestras. Concretamente, los análisis composicionales han detectado la aparición de SiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 más SO_3 que, al tratarse de un elemento minoritario en la composición del acero, su procedencia posiblemente sea de la composición gaseosa generada. Por tanto, estos resultados demuestran que las muestras ITM no sólo son susceptibles a la atmósfera a la que se ven expuestas, sino también al material utilizado para la construcción de las unidades de ensayo experimentales. En consecuencia, a la hora de una aplicación industrial de mayor escala para este tipo de materiales es necesaria la búsqueda de materiales que presenten estabilidad y compatibilidad química con las condiciones atmosféricas a las que se verán expuestos. En este sentido, se debería buscar materiales más resistentes a la corrosión como aceros austeníticos estabilizados con titanio (Ti), niobio (Nb) o tántalo (Ta) o aceros sometidos a “recocido brillante” [Bilmes, 2012; Tesina, 2006].

Escenario 2

En el caso de las pruebas en el Escenario 2, la única variante introducida en el plan de pruebas con respecto a los ensayos en el laboratorio, es la utilización de atmósferas con composición de gases procedentes de caldera. Como se ha podido comprobar en las Tablas 4-9, 4-10, 4-11 y 4-12, hay una mayor alteración composicional durante las pruebas en este escenario. Por tanto, es posible que estas condiciones provoquen la adición de contaminantes provenientes del propio gas, además de agravar la problemática generada por la corrosión del porta-muestras.

Para validar esta observación desde un punto de vista amplio, además de los análisis realizados a la fase gaseosa procedente de la instalación semi-piloto, se ha analizado la composición química de las cenizas recogidas en los filtros de cuarzo (F-Q-YYY) utilizados durante los ensayos, cuya información se ha obtenido de la técnica μFRX . Esta metodología permite comprobar, de manera cualitativa, que la presencia de nuevos contaminantes en la superficie de la membrana, es debida

exclusivamente a la composición de los gases a la que las muestras se ven expuestas. Todo ello, queda resumido en Tabla 4-13 y Figuras 4-5, 4-6 y 4-7 con vistas a facilitar la interpretación de resultados.

Tabla 4-14 Comparativa composicional resumida de cenizas y muestras ITM tras la realización de la primera campaña realizada en las instalaciones semi-piloto

| ENSAYO | E-1-P | | E-2-P | | E-3-P | | E-4-P | | |
|------------|--------------------------------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|-------|
| | Q-F-001 | ITM | Q-F-002 | ITM | Q-F-003 | ITM | Q-F-004 | ITM | |
| Óx. Ácido | Al ₂ O ₃ | 9,83 | 14,95 | 13,99 | 16,48 | | | | |
| | SiO ₂ | 17,22 | 1,85 | 24,94 | 10,8 | 23,93 | 12,3 | 28,75 | 1,46 |
| | TiO ₂ | 0,56 | | 0,71 | | 0,7 | | 0,9 | |
| | P ₂ O ₅ | 0,36 | | 0,49 | | 0,48 | | 0,52 | |
| | SO ₃ | 9,55 | 27,2 | 9,73 | 20,85 | 11,42 | 19,75 | 8,75 | 22,86 |
| Óx. Básico | CaO | 16,73 | 0,26 | 13,96 | 0,1 | 19,38 | 0,02 | 14,23 | 0,44 |
| | Fe ₂ O ₃ | 3,66 | 0,22 | 4,75 | 0,19 | 4,46 | 0,19 | 3,61 | 0 |
| | K ₂ O | 1,69 | | 2,12 | | 2,2 | | 2,71 | |
| | MgO | 1,40 | | 1,72 | | 1,6 | | 1,28 | |
| | Na ₂ O | 0,46 | | 0,61 | | 0,58 | | 0,69 | |
| | Mo ₂ O ₃ | 0,13 | | 0,01 | | 0,17 | | 1,28 | |
| | MnO | 0,05 | | 0,05 | | 0,05 | | 0,04 | |
| | BaO | 0,23 | | 0,34 | | 0,4 | | 0,49 | |
| Metales | ZnO | 0,05 | 0,07 | 0,08 | 0,1 | 0,04 | 0,21 | 0,06 | 0,17 |
| | Cr ₂ O ₃ | 0,01 | 0,17 | 0 | 0 | 0,06 | 0,64 | 0 | 0,33 |
| | Ni ₂ O ₃ | 0,10 | 0,08 | 0,09 | 0,07 | 0,1 | | 0,14 | 0,09 |
| | SrO | 0,02 | | 0,03 | | 0,04 | | 0,03 | |
| | V ₂ O ₅ | 0,42 | | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | |

Analizando los resultados mostrados en la Tabla 4-13, los analitos detectados en las muestras son también detectados en los análisis de cenizas. En este sentido, se observa que en las cuatro pruebas experimentales siempre aparecen las mismas especies químicas depositadas sobre las muestras, presentando un porcentaje en órdenes de magnitud próximos entre todos los ensayos. Desde un punto de vista cuantitativo se observa que, como contaminantes, los óxidos ácidos SiO_2 y SO_3 son predominantes en la composición química de las muestras, seguidos de óxidos básicos como CaO y Fe_2O_3 y óxidos metálicos (ZnO , Cr_2O_3 y Ni_2O_3).

Analizando la evolución composicional en los distintos ensayos experimentales representado en las Figuras 4-5, 4-6 y 4-7, se observa que cuanto mayor porcentaje de analitos detectados en las cenizas, tanto óxidos ácidos (SiO_2 y SO_3) como ácidos básicos (CaO y Fe_2O_3), menor es el porcentaje detectado en las muestras ITM ubicadas agua abajo del tren experimental.

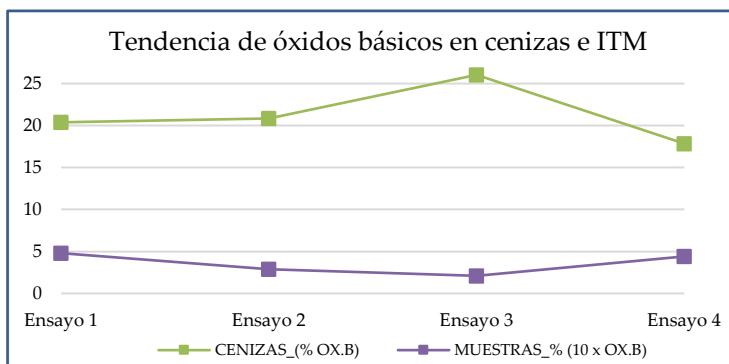


Figura 4-5 Tendencias de óxidos básicos presentes en cenizas e ITM durante las pruebas en el Escenario 2

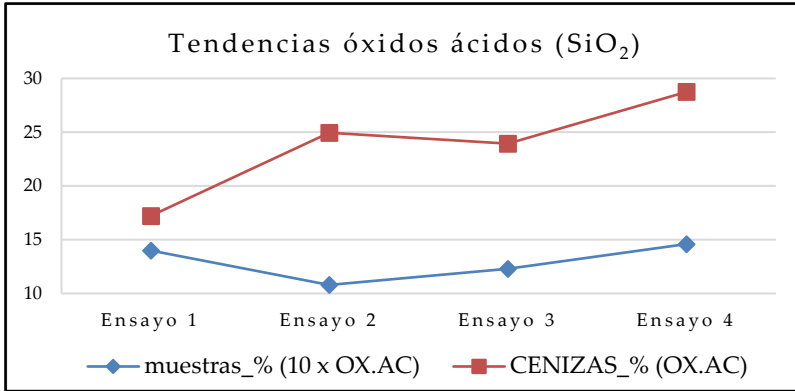


Figura 4-6 Evaluación de % de SiO₂ en cenizas e ITM durante las pruebas en el Escenario 2

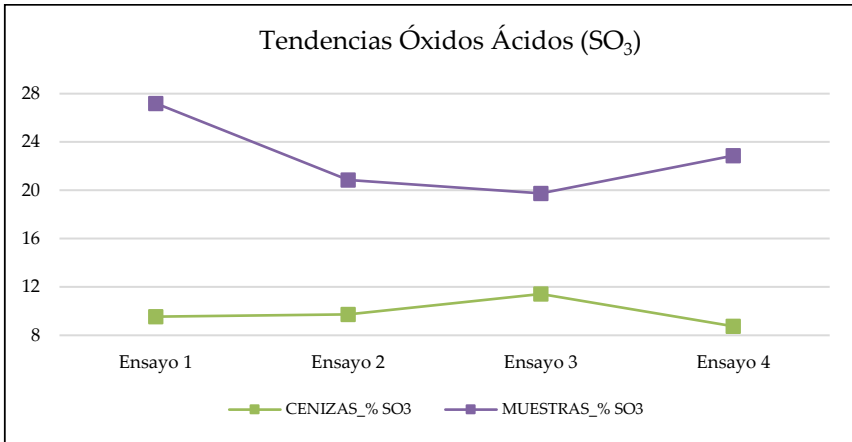


Figura 4-7 Evaluación de % de SO₃ en cenizas e ITM durante las pruebas en el Escenario 2

En resumen, atendiendo a todas las observaciones realizadas durante la discusión en el análisis composicional, es conveniente resaltar las siguientes apreciaciones:

- El análisis composicional de las muestras ITM sometidas a los 8 ensayos experimentales sigue, en su mayoría, la misma tendencia tanto en los ensayos en laboratorio como en la instalación semi-industrial. No obstante, la variación composicional de las muestras ITM es más acusada en atmósferas con gases en condiciones reales.
- Haciendo una comparativa de resultados entre las técnicas EDAX y μ RX, se observa que se encuentran en órdenes de magnitud próximos.
- Se observa que los principales analitos distintos a los constituyentes presentes en las muestras blancas son óxidos de silicio y azufre. Esta apreciación es importante resaltarla, puesto la mayoría de las investigaciones previas a este trabajo únicamente han evaluado la estabilidad química frente al CO_2 y SO_2 , sin centrarse en otras especies ácidas que podrían alternar la funcionalidad de las muestras ITM.
- Atendiendo a los resultados composicionales de todas las muestras y, haciendo un promedio de los valores obtenidos por las diferentes muestras, ITM_8 seguida de ITM_3, ITM_4 e ITM_7 son los testigos que sufren una menor alteración composicional en todos los ensayos experimentales, tanto en laboratorio como en la instalación semi-piloto.

4.2.3 Análisis estructural

Entre las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo, se ha llevado a cabo la difracción de rayos X (DRX) que permite el estudio de la estabilidad estructural de las muestras ITM mediante el análisis de la descomposición de las fases cristalinas y/o aparición de nuevas fases (carbonatos, sulfatos, silicatos, etc.) antes diferentes condiciones de operación. Así mismo, se ha determinado el tamaño de cristalito y densidad específica de las fases cristalinas principales para comprobar si ambos parámetros se ven alterados tras las pruebas experimentales.

En este sentido, se ha realizado una comparativa entre materiales ITM de la misma naturaleza distinguiendo entre muestras “Blanco” y muestras sometidas a pruebas en laboratorio y pruebas semi-piloto.

A continuación, se presentan la interpretación de resultados a partir de los difractogramas de cada una de las familias de muestras ITM, incluyendo el análisis

semi-cuantitativo de las especies cristalinas, el tamaño de poro y la densidad específica.

Muestra ITM_1 (LSFC)

Los resultados obtenidos tras la realización de la técnica DRX sobre las muestras ITM_1, se presentan en las Tablas 4–15 y 4–16 .

Tabla 4–15 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas presentes en la muestra “Blanco” y las muestras ITM_1 tras las pruebas en el laboratorio

| BLANCO ITM_1-000 (B) | E-1-L ITM_1-005 (L) | E-2-L ITM_1-006 (L) | E-3-L ITM_1-007 (L) | E-4-L ITM_1-012(L) |
|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Óx. Sr, La, Fe y Co 100 | Óx. Sr, La, Fe y Co 17 | Óx. Sr, La, Fe y Co 25 | Óx. Sr, La, Fe y Co 22 | Óx. Sr, La, Fe y Co 20 |
| Óx. Co, Sr y Fe - | Óx. Co, Sr y Fe 40 | Óx. de Co 13 | Óx. de Sr, Co y Fe 50 | Óx. Sr y Co 14 |
| Óx. Fe y Sr - | Óx. Fe y Sr 21 | Óx. Fe y Sr 30 | Óx. Sr y Co 12 | SrLa 50 |
| Óx. La, Co y Fe - | Óx. La, Co y Fe 8 | Sr 32 | Óx. Sr, La y Co 9 | Óx. Sr, Co y Zn 8 |
| Sulfuro de La - | Sulfuro de La 5 | Sulfuro de La y Co - | Sr 7 | Sulfuro de La 8 |
| SiO ₂ - | SiO ₂ 9 | SiO ₂ - | SiO ₂ - | SiO ₂ - |

Partiendo de un material ITM_1 cuya estructura presenta óxido de Co, Sr, La y Fe como fase cristalina, en la Tabla 4–15 se observan pequeñas alteraciones cuando las muestras se someten a las pruebas experimentales en el laboratorio. Con respecto a la presencia de impurezas, solamente se detecta sulfuro de La, entre un 5 y 8 %, en las condiciones de operación donde se ha fijado 1.000 y 700 ppm de SO₂, respectivamente. Así mismo, el análisis refleja un 9% de cuarzo en el Ensayo 1.

Tabla 4–16 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas presentes en las muestras ITM_1 tras la realización de las pruebas en la instalación semi-piloto

| E-1-P ITM_1-001 (P) | | E-2-P ITM_1-002 (P) | | E-3-P ITM_1-003(P) | | E-4-P ITM_1-004(P) | |
|------------------------|----|------------------------|----|------------------------|----|-----------------------|----|
| Sr | - | Sr | 10 | Sr | 17 | Sr | - |
| Co | 20 | Co | - | Co | 16 | Co | - |
| Fe | - | Fe | - | Fe | 15 | Fe | - |
| S | 12 | S | - | S | - | S | - |
| Óx. de Fe y Sr | 24 | Óx. de Fe y Sr | 10 | Óx. de Fe y Sr | 15 | Óx. de Fe y Co | 5 |
| Óx. de Co y Sr | 5 | Óx. de Co | 10 | Óx. de Co | 7 | Óx. de Co | - |
| Óx. de Co y La | 4 | Óx. de Sr, La, Fe | 15 | Óx. de Sr, Co y Fe | 9 | Óx. de Sr, Co y Fe | - |
| Óx. de Co, Sr, Fe y La | 3 | Sulfuro Sr y La | 16 | Óx. de Co, Sr, Fe y La | 9 | Óx. de Co, Fe y La | 4 |
| Sulfuro de Sr | 18 | Sulfato Fe hidratado | 8 | Óx. de Co, Sr, Fe | 7 | Óx. Sr, La, Fe y Co | 53 |
| Sulfuro de Fe | 9 | Sulfuro de Fe | 8 | Sulfuro de Fe | - | Sulfato Sr | 38 |
| Sulfuro Óxido de La | 5 | Sulfuro La | 5 | Sulfuro La | - | Sulfuro La | - |
| Hidruro La y Fe | - | Hidruro La y Fe | 2 | Hidruro La y Fe | - | Hidruro La y Fe | - |
| Hidróxido de Fe | - | Hidróxido de Fe | 16 | Hidróxido de Fe | 15 | Hidróxido de Fe | - |

En cuanto al comportamiento de las muestras ITM bajo unas condiciones atmosféricas con gases en condiciones reales, se observa nuevas formaciones de fases cristalinas si se comparan con la muestra “Blanco”. En cuanto a la presencia de impurezas, una exposición con baja concentración de azufre en la corriente gaseosa (Ensayo 3) implica que la muestra no presenta formación de fase cristalina de compuestos azufrados. Sin embargo, a medida que se incrementa el porcentaje de azufre en la composición gaseosa, el porcentaje de compuestos azufrados en la fase cristalina comienza a incrementar, pasando de 0 al 44%, mientras que el resto de especies en fase cristalina disminuye. Dicha observación se puede apreciar en la Figura 4–8. Así mismo, comparando los resultados de ambos escenarios, se observa que las muestras sometidas a pruebas en laboratorio no presentan hidruros ni hidróxidos.

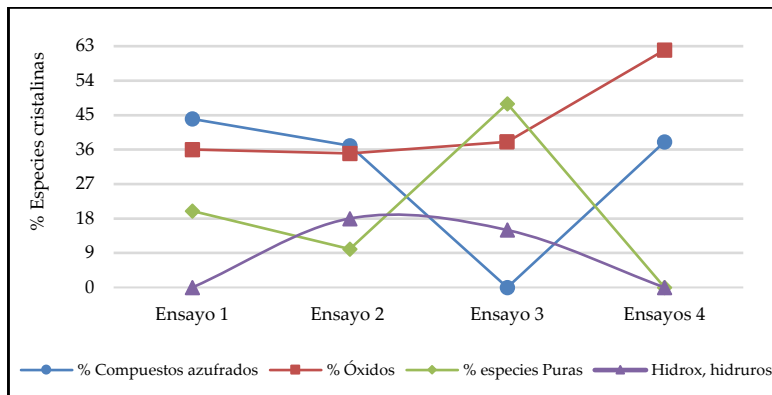


Figura 4–8 Evolución de la fase cristalina de ITM_1 tras la realización de los ensayos 1, 2, 3 y 4 en la instalación semi-piloto

A continuación, se presentan los valores de tamaño de cristalito en nm y de densidad específica en g/cm^3 de las fases principales en las muestras ITM_1. Como se observa en la Tabla 4–17, el hecho de que hayan nuevas fases cristalinas en la estructura de las muestras, conlleva alteraciones en el tamaño de cristales y en su densidad específica, siendo por lo general mucho menor cuanto más severas son las condiciones de operación.

Tabla 4–17 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_1

| Muestra | Ensayos | Fase | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
|-----------|---------|--------------------------------|------------------------|--|
| ITM_1-000 | BLANCO | Óx. Sr, La, Fe y Co | 410 | 5,576 |
| | | Óx. Co, Sr, Fe y La | 42 | 6,039 |
| ITM_1-005 | E-1-L | Óx. Co, Sr y Fe | 22,5 | 5,354 |
| | | Cuarzo (SiO ₂) | 46 | 2,630 |
| ITM_1-006 | E-2-L | Óx. Co, Sr, Fe y La | 10 | 6,042 |
| | | Compuesto de Sr y La | 122 | - |
| ITM_1-007 | E-3-L | Óx. Co, Sr, Fe y La | 84 | 5,986 |
| | | Óx. Co, Sr y Fe | 22,9 | 5,332 |
| ITM_1-012 | E-4-L | Óx. Sr, Cr y Fe | 110 | 6,410 |
| | | Sr | 100 | 2,506 |
| ITM_1-001 | E-1-P | Óx. Sr y Fe | 35,5 | 5,272 |
| | | Sulfuro de Sr | 120 | 3,626 |
| | | Co | 300 | 8,762 |
| ITM_1-002 | E-2-P | Óx. Sr, La y Fe | 34 | 5,699 |
| | | Sulfuro de Sr y La | 64 | 3,649 |
| ITM_1-003 | E-3-P | Óx. Sr, Cr y Fe | 20,1 | 5,184 |
| | | Sr | 190 | 2,514 |
| ITM_1-004 | E-4-P | Óx. Co, Sr, Fe y La | 74 | 5,784 |
| | | Celestina (SrSO ₄) | 52 | 3,9434 |

Muestras ITM_2 (FNC-CG)

En este caso, los resultados (Tabla 4–18) reflejan que ambas muestras son diferentes pero no se detecta la presenta impurezas o especies que no forme parte de la estructura básica de la muestra ITM_2. Con respecto al tamaño cristalino, se observa una importante disminución en ambos escenarios como consecuencia de la alteración en la estructura cristalina de la muestra. En cuanto a la densidad específica, se observa mayores alteraciones en este parámetro cuando la muestra es sometida a condiciones reales de operación (Escenario 2).

Tabla 4–18 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas, tamaño cristalino y densidad específica de la Fase principal de ITM_2

| Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas | | | | | | | | |
|--|---------|----------------------------|----------------|----------------|------|----------------|----|--------|
| Muestras | Ensayos | Óx. Fe y Ni (Trevorita) | Óx. Ce y Gd | Óx. Fe y Ce | FeNi | Óx. Gd y Fe | Ni | Óx. Gd |
| ITM_2-000 | BLANCO | 100 | - | - | - | - | - | - |
| ITM_2-001 | E-1-P | - | - | 54 | 22 | 12 | 7 | 5 |
| ITM_2-002 | E-1-L | 25 | 48 | - | - | 27 | - | - |

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|------------------|---------------------------|---|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_2-000 | BLANCO | Trevorita | 410 | 5,502 |
| ITM_2-001 | E-1-P | Óxido de Ce y Fe | 40 | 6,796 |
| | | FeNi | 68 | 8,228 |
| ITM_2-002 | E-1-L | Trevorita | 53 | 5,373 |

Muestras ITM_3 (CGO_Co)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos tras la realización de DRX para la muestra ITM_3.

Tabla 4–19 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas presentes en las muestras ITM-3 tras la realización de los 8 ensayos experimentales

| Especies cristalinas | BLANCO | E-1-P | E-2-P | E-3-P | E-4-P |
|----------------------|-----------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | ITM_3-000 | ITM_3-001 (P) | ITM_3-002 (P) | ITM_3-003 (P) | ITM_3-004 (P) |
| Óx. Ce, Gd y Co | 100 | - | - | - | - |
| Óx. Ce y Gd | - | 100 | 100 | 95 | 64 |
| Silicato de Ce y Gd | - | - | - | 5 | - |
| Óx. Co | - | - | - | - | 13 |
| Óx. Si | - | - | - | - | 13 |
| Fase Gd Co | - | - | - | - | 10 |
| Especies cristalinas | | E-1-L | E-2-L | E-3-L | E-4-L |
| | | ITM_3-005 (L) | ITM_3-006 (L) | ITM_3-007 (L) | ITM_3-012 (L) |
| Óx. Ce, Gd y Co | | 60 | 100 | 100 | 100 |
| Óx. Co | | 34 | - | - | - |
| Fase Gd Co | | 6 | - | - | - |

Partiendo de una muestra CGO_Co cuya estructura se compone por una fase cristalina de óxido de Ce, Gd y Co, el estudio de DRX en muestras sometidas a una atmósfera con gases reales detecta la presencia de silicatos u óxidos de sílice en dos de los 4 ensayos. Este hecho significa que la sílice no sólo se ha depositado superficialmente en la muestra, sino que aparece como nueva fase cristalina (5% de la estructura cristalina). Por otro lado, no se ha detectado compuesto azufrado en la estructura cristalina, por lo que el SO₃ sólo se deposita superficialmente sobre las muestras. Con respecto a las pruebas en laboratorio, los resultados indican que las muestras se caracterizan por tener fase principal de óxido de Ce y Gd, aunque hay diferencias en algunas fases por la presencia o no de Co.

Tabla 4–20 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_3

| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
|-----------|---------|----------------------|------------------------|--|
| ITM_3-000 | BLANCO | Óxido de Ce, Gd y Co | 840 | 7,191 |
| ITM_3-001 | E-1-P | Óxido de Ce y Gd | 312 | 7,203 |
| ITM_3-002 | E-2-P | Óxido de Co, Ce y Gd | 286 | 7,151 |
| ITM_3-003 | E-3-P | Óxido de Ce y Gd | 309 | 7,223 |
| ITM_3-004 | E-4-P | Óxido de Co, Ce y Gd | 390 | 7,149 |
| ITM_3-005 | E-1-L | Óxido de Co, Ce y Gd | 360 | 7,189 |
| ITM_3-006 | E-2-L | Óxido de Ce y Gd | 560 | 7,199 |
| ITM_3-007 | E-3-L | Óxido de Ce, Gd y Co | 760 | 6,888 |
| ITM_3-012 | E-4-L | Óxido de Ce y Gd | 410 | 7,203 |

En cuanto al tamaño cristalino de las fases principales (Tabla 4–20), se observa que cuanto más severas son las condiciones de operación a la ITM_3 se ve sometida, el tamaño cristalino tiende a disminuir. Como puede observarse en la Figura 4–9, los cambios del tamaño son más bruscos ante atmósferas reales. Con respecto a la densidad específica, por lo general, todas las muestras se mantienen en valores próximos.

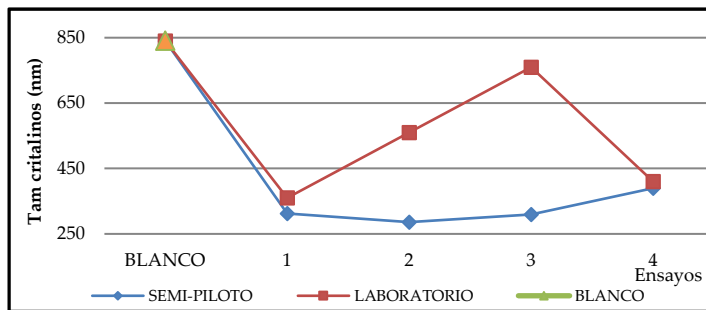


Figura 4–9 Evolución del tamaño cristalino de las fases principales de ITM_3

Muestras ITM_4 (8-YSZ)

En el caso de las muestras ITM_4, la interpretación de los difractogramas indica que las fases cristalinas encontradas corresponden a Óxido de Zirconio e Ytrio. Por tanto, estos resultados demuestran que en cualesquier de las condiciones de operación, ya sea en el laboratorio como en una instalación semi-piloto, la estructura cristalina de ITM_4 no se ve alterada y que, cualquier analito detectado en el análisis composicional, sólo se deposita superficialmente.

En cuanto al tamaño cristalino de las fases principales (Tabla 4-20), se observa que cuanto más severas son las condiciones de operación a la ITM_4 se ve sometida, el tamaño cristalino tiende a aumentar. Como puede observarse en la Figura 4-9, los cambios del tamaño son, prácticamente iguales, si se comparan los resultados en laboratorio y en la instalación semi-piloto. Con respecto a la densidad específica, por lo general, todas las muestras se mantienen en valores próximos entre ambos escenarios.

Tabla 4-21 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_4

| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
|-----------|---------|-----------------|------------------------|--|
| ITM_4-000 | BLANCO | Óxido de Zr e Y | 230 | - |
| ITM_4-010 | E-1-P | Óxido de Zr e Y | 660 | 5,915 |
| ITM_4-011 | E-2-P | Óxido de Zr e Y | 419 | 5,923 |
| ITM_4-012 | E-3-P | Óxido de Zr e Y | 362 | 5,921 |
| ITM_4-013 | E-4-P | Óxido de Zr e Y | 547 | 5,918 |
| ITM_4-001 | E-1-L | Óxido de Zr e Y | 618 | 5,915 |
| ITM_4-014 | E-2-L | Óxido de Zr e Y | 427 | 5,918 |
| ITM_4-015 | E-3-L | Óxido de Zr e Y | 331 | 5,924 |
| ITM_4-016 | E-4-L | Óxido de Zr e Y | 540 | 5,919 |

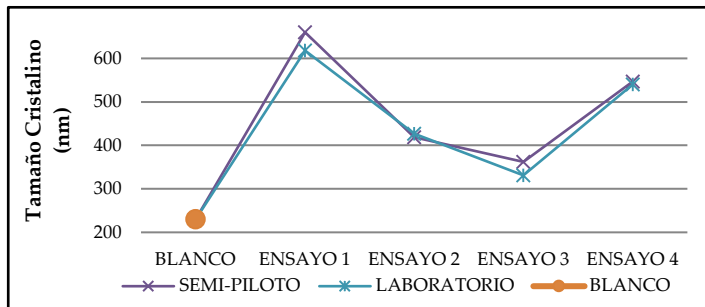


Figura 4-10 Evolución del tamaño cristalino de las fases principales cristalina de ITM_4

Muestras ITM_5 (CGO-FCO-B3)

A continuación, se presenta el difractograma de ITM_5 (Figura 4-16), tras la realización del Ensayo 1, junto con el análisis semi-cuantitativo como resultado de la interpretación de su difractograma.

Partiendo de una muestra “Blanco” cuya fase cristalina está compuesta por óxidos de Ce, Gd y Co, los difractogramas de ambas muestras indican que las muestras han sufrido cierta alteración en su estructura cristalina, observándose la formación de nuevas fases cristalinas como Silicato de Gd. Con respecto a la presencia de compuestos azufrados, el difractograma no muestra evidencia alguna. En cuanto a los otros dos parámetros, hay una tendencia a disminuir el tamaño cristalino y densidad específica, siendo el cambio más brusco en el Escenario 2.

Tabla 4–22 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas , tamaño cristalino y densidad específica de la Fase principal en ITM_5

| Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas | | | | | | |
|--|--------|-----------------|-------------|------|----------------|----|
| Muestra | Ensayo | Óx. Ce, Gd y Co | Óx. Gd y Fe | CoFe | Silicato de Gd | Gd |
| ITM_5-000 | BLANCO | 100 | - | - | - | - |
| ITM_5-001 (P) | E-1-P | 74 | 10 | 8 | 5 | 3 |
| ITM_5-002 (L) | E-1-L | 92 | 11 | - | 7 | - |

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|----------------------|------------------------|--|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_5-000 | BLANCO | Óxido de Ce, Gd y Co | 220 | 7,180 |
| ITM_5-001 (P) | E-1-P | Óxido de Ce, Gd y Co | 77 | 6,909 |
| ITM_5-002 (L) | E-1-L | Óxido de Ce, Gd y Co | 110 | 7,176 |

Muestras ITM_6 (60NFO-40CTO)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos tras la interpretación de difractogramas de la técnica DRX (Tabla 4–23) para la muestra “Blanco” y muestras sometidas a ensayo.

Tabla 4–23 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas , tamaño cristalino y densidad específica de la Fase principal en ITM_6

| Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas | | | | | | | | | |
|--|--------|----------------|----------------|-------------|----------------|----------------------|------|----|------|
| Muestra | Ensayo | Óx. de Ce y Tb | Óx. de Fe y Ni | Óx. Fe y Tb | Óx. de Fe y Ce | Siliciuro de Ce y Tb | FeNi | Ni | MgCe |
| ITM_6-000 | BLANCO | 21 | 38 | 21 | - | - | - | - | - |
| ITM_6-001 | E-1-P | 2 | - | 4 | 30 | 3 | 32 | 5 | 24 |
| ITM_6-002 | E-1-L | - | 32 | - | 65 | 3 | - | - | - |

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|------------------------------|------------------------|--|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_6-000 | BLANCO | Óxido de Ce y Tb | 250 | 73,517 |
| | | Óxido de Fe y Ni (Trevorita) | 140 | 54,484 |
| | | Óxido de Tb y Fe | 120 | 12,666 |
| ITM_6-001 (P) | E-1-P | Ce Mg | 31,9 | 4,634 |
| | | Si Fe Ni | - | 7,86 |
| ITM_6-002 (L) | E-1-L | Óxido de Ce y Fe | 27,7 | 6,622 |
| | | Óxido de Ni y Fe | 67 | 5,512 |

Atendiendo al análisis semi-cuantitativo presente en la Tabla 4–23, la muestra “Blanco” presenta Óxido de Ce y Tb, Óxido Fe y Ni además de Óxido de Fe y Tb como especies cristalinas en su estructura. En cambio, el análisis para las muestras sometidas a ensayos indica la formación de nuevas fases cristalinas. Concretamente, ambas muestras presentan un 3% de siliciuro de Ce y Tb en su estructura y, adicionalmente un 24% de MgCe en la prueba en el escenario 2. Un aspecto a destacar es que, ante unas condiciones elevadas de óxido de azufre, no se ha detectado especies azufradas en su fase cristalina.

En cuanto al efecto en el tamaño cristalino y densidad específica, los

resultados demuestran importantes alteraciones en ambos parámetros.

Muestras ITM_7 (NFO)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos tras la realización de la DRX para la muestra ITM_7.

Tabla 4-24 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas presentes en ITM_7

| E-2-P | | E-3-P | | E-4-P | | BLANCO | |
|--------------------|----|--------------------|-----|--------------------|----|-----------------------------|----|
| ITM_7-001 (P) | | ITM_7-002 (P) | | ITM_7-003 (P) | | ITM_7-000 | |
| FeNi | 40 | FeNi | - | FeNi | 43 | FeNi | - |
| Óx. Ni y Fe | 36 | Óx. Ni y Fe | 100 | Óx. Ni y Fe | 38 | Óx. Ni y Fe | 86 |
| Óx. Fe | 24 | Óx. de Fe | 0 | Óx. de Fe | 19 | Goethita (ox, hidrox de Fe) | 14 |
| E-2-L | | E-3-L | | E-4-L | | | |
| ITM_7-004 (L) | | ITM_7-005 (L) | | ITM_7-006 (L) | | | |
| FeNi | - | FeNi | 7 | FeNi | 8 | | |
| Óx. Ni y Fe | 44 | Óx. Ni y Fe | 30 | Siliuro de Ni y Fe | 30 | | |
| Óx. de Fe | 56 | Óx. Fe | 63 | Óx. Ce | 11 | | |
| CeMg | - | CeMg | - | CeMg | 38 | | |
| Ni | - | Ni | - | Ni | 8 | | |
| Siliuro de Ce y Ni | - | Siliuro de Ce y Ni | - | Siliuro de Ce y Ni | 4 | | |
| Óx. Ce y Ta | - | Óx. de Ce y Ta | - | Óx. Ce y Ta | 9 | | |

Atendiendo a la interpretación de los difractogramas resumidos en la Tabla 4-24, se observa que ante diferentes condiciones de operación la mayoría de las muestras se caracterizan por tener en su fase cristalina óxido de Ni y Fe, exceptuando la muestra ITM_7-006 (L). En este caso, la presencia de impureza es superior al 70 %, por lo que se presupone una posible contaminación durante la manipulación de dicha muestra.

En cuanto al tamaño cristalino y densidad específica, la Tabla 4-25 presenta los valores obtenidos para ITM_7. En este caso, se observan alteraciones en ambos parámetros, sin embargo, no hay ninguna tendencia clara cuando se analizan las condiciones de operación ni los escenarios.

Tabla 4–25 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_7

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|------------------------|------------------------|--|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_7-000 | BLANCO | Óxido de Fe y Ni | 300 | 5,429 |
| ITM_7-001 (P) | E-2-P | Trevorita | 19 | 5,300 |
| | | Óxido de Fe (Hematita) | 38 | 5,270 |
| ITM_7-002 (P) | E-3-P | Trevorita | 340 | 5,363 |
| ITM_7-003 (P) | E-4-P | Trevorita | 53 | 5,279 |
| | | Hematita | 37 | 5,269 |
| | | Ni Fe | 60 | 8,610 |
| ITM_7-004 (L) | E-2-L | Trevorita | 41 | 5,334 |
| | | Hematita | 87 | 5,237 |
| ITM_7-005 (L) | E-3-L | Trevorita | 31 | 5,317 |
| | | Hematita | 130 | 5,235 |
| ITM_7-006 (L) | E-4-L | Mg Ce | 27 | 4,640 |
| | | Si Fe Ni | 80 | 7,250 |
| | | Óxido de Ce | 70 | 7,280 |

Muestras ITM_8 (40NFO-60CTO)

Finalmente, se presentan los resultados obtenidos tras la realización de la DRX para la muestra ITM_8.

Tabla 4-26 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas presentes en ITM_8

| E-2-P ITM_8-001 (P) | | E-3-P ITM_8-002 (P) | | E-4-P ITM_8-003 (P) | | BLANCO ITM_8-000 | |
|------------------------|----|------------------------|----|------------------------|----|----------------------------|----|
| Óx. Fe y Ce | 65 | Óx. Fe y Ce | 70 | Óx. Fe y Ce | 39 | Óxido de Fe y Tb | 21 |
| Óx. Fe | 20 | Óx. Fe | 16 | Óx. Fe | 22 | Óx. Fe | - |
| Óx. Tb | 5 | Óx. Tb | 3 | Óx. Tb | 3 | Óx. Tb | - |
| FeNi | 5 | FeNi | 6 | Óx. Fe y Ni | 5 | Óx. de Fe y Ni (Trevorita) | - |
| Ni | 5 | Ni | 2 | Óx. Mg, Fe y Co | 5 | | - |
| Óx. Ce y Tb | | Óx. Ce y Tb | 3 | Siliciuro de Ni y Fe | 2 | Óx. Ce y Tb | 41 |
| Siliciuro de Ce y Tb | | Siliciuro de Ce y Tb | | Siliciuro de Ce y Mg | 4 | Siliciuro de Ce y Tb | - |
| MgCe | | MgCe | | Silicato de Fe y Mg | 20 | MgCe | - |
| E-2-L ITM_8-004 (L) | | E-3-L ITM_8-005 (L) | | E-4-L ITM_8-006 (L) | | | |
| Óx. de Fe y Ce | 40 | Óx. de Fe y Ce | 60 | Óx. de Fe y Ce | | | |
| Óx. de Fe | 13 | Óx. Ce | 7 | Óx. Ce | 10 | | |
| Óx. Tb | 3 | Óx. Tb | 3 | Ni | 7 | | |
| Óx. de Fe y Ni | 22 | Óx. Fe y Ni | 6 | Óx. Fe y Ni | | | |
| Óx. Ni | 13 | Óx. Ce y Mg | 5 | Óx. De Ce y Tb | 8 | | |
| Óx. de Ce y Tb | - | Óx Ce y Si | 2 | Siliuro de Fe y Ni | 28 | | |
| Siliciuro de Ce y Ni | - | Siliuro de Ce y Ni | 4 | Siliuro de Ce y Ni | 9 | | |
| MgCe | 9 | Óx. Mg | 13 | MgCe | 38 | | |

Atendiendo a la información obtenida de la técnica DRX para el escenario 2, se observa que en los Ensayos 2 y 3 (condiciones menos severas a las que se ve expuesta la muestra ITM_8) el análisis no detecta ninguna especie azufrada ni derivados del Silicio en la estructura cristalina del testigo, aunque su estructura cristalina difiere con el análisis semi-cuantitativo de la muestra "Blanco". En el caso del Ensayo 4, donde hay un incremento de SO₂ en las condiciones de operación, se detecta siliciuro y silicatos llegando a alcanzar un 26%.

Con respecto al comportamiento de las muestras bajo condiciones de laboratorio, las muestras ITM_8-004 (L) e ITM_8-005 (L) son semejantes, presentando principalmente óxidos de Ce y Fe en su fase cristalina, mientras en la muestra ITM_8-006 (L) aparece una fase de Ce y Mg y una fase de Si, Fe y Ni. Por

tanto, cuando se incrementa el %SO₂ el contenido de impurezas se incrementa y afecta a la fase cristalina de la muestra.

En cuanto al resto de parámetros, se observa que las muestras sufren una disminución tanto en el tamaño cristalino como en la densidad específica como consecuencia de las nuevas formaciones cristalinas cuando se someten a los distintos ensayos experimentales.

Tabla 4-27 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_8

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|------------------|------------------------|--|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_8-000 | BLANCO | Óxido de Ce y Tb | 320 | 7,323 |
| | | Óxido de Fe y Ni | 170 | 5,434 |
| ITM_8-001 (P) | E-2-P | Óxido de Ce y Fe | 55 | 6,488 |
| ITM_8-002 (P) | E-3-P | Óxido de Ce y Fe | 113 | 5,659 |
| ITM_8-003 (P) | E-4-P | Óxido de Ce y Fe | 380 | 6,584 |
| ITM_8-004 (L) | E-2-L | Óxido de Ce y Fe | 40,1 | 6,630 |
| ITM_8-005 (L) | E-3-L | Óxido de Ce y Fe | 83 | 6,635 |
| ITM_8-006 (L) | E-4-L | Ce Mg | 20 | 4,630 |

Tras las observaciones realizadas en cuanto al análisis estructural conviene resaltar las siguientes evidencias:

- Por lo general, la mayoría de las muestras sufren una disminución en el tamaño cristalino y densidad específica como consecuencia de las alteraciones en la fase cristalina.
- Se observa un mayor número de formaciones cristalinas en el escenario 2, aunque siguen la misma tendencia que a escala laboratorio.

- La presencia de impurezas en la estructura cristalina es inferior al porcentaje detectado en el análisis composicional.
- Ante las condiciones de operación propuestas en el plan de pruebas, la estructura cristalina de ITM_4 e ITM_2 no han presentado nuevas fases cristalinas con especies distintas a su estructura básica.
- Para el caso de ITM_3, ITM_5, ITM_6 e ITM_7 la fase cristalina no se ha visto afectada ante la presencia de azufre, pero sí ante SiO₂ (apareciendo con porcentaje inferior al 7% de la estructura cristalina para la gran mayoría de las muestras). En ITM_8, a medida que las condiciones de operación son más severas, el porcentaje de impurezas se incrementa en la fase cristalina. En TM_1, se observa que los compuestos azufrados generan nuevas fases cristalinas.
- La especie cristalina distinta a la estructura básica de las muestras y que más aparece en los difractogramas de muestras de distinta naturaleza es sílice o derivados del silicio. Dicha apreciación conviene resaltarla, puesto que podría afectar a la permeabilidad del oxígeno a través de la muestra. En este sentido, existen algunos trabajos de investigación que, bajo atmósferas artificiales, también han detectado este analito en la estructura de las muestras ITM [Wu, 2017; Ellet, 2009; Gil, 2006, Lee, 2003]. Según sus investigaciones, la sílice es considerada como una barrera de difusión que evite la permeación del oxígeno a través de la membrana. Concretamente, esta especie química produce una distorsión de la red cristalina, lo cual conduce a una disminución de la conductividad iónica y reducción de la movilidad del oxígeno a través de los huecos vacantes de la membrana. No obstante, existen discrepancias al respecto y algunos trabajos autores [Hrovat, 2003; Keiser, 1982] siguen afirmando que el comportamiento característico de la membrana es consecuencia de una distribución composicional no homogénea, independientemente de la presencia inherente de sílice en el material cerámico. Por tanto, el siguiente paso y futuros trabajos deben estar enfocados en estudiar la permeabilidad y conductividad de las muestras frente atmósferas reales y artificiales que permita validar las anteriores afirmaciones.

4.2.4 Análisis morfológico

Finalmente, se procede a realizar la caracterización morfológica de cada una de las muestras ITM mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM). Aunque el SEM permite ver forma, tamaño y aspecto del material a nivel microscópico, el objetivo principal que se persigue es detectar posibles cambios morfológicos u observar la presencia de deposiciones superficiales sobre los materiales ITM. Para ello, esta evaluación visual se ha realizado por familia de muestras distinguiendo entre las pruebas en la instalación semi-piloto y en el laboratorio, teniendo como base de referencia un blanco.

Así mismo, es importante recordar que esta técnica se ha realizado de manera paralela con el análisis composicional a través del EDAX, por lo que ante posibles anomalías morfológicas es posible estimar las trazas presentes.

Muestra ITM_1 (LSFC)

En las Tabla 4–28 y 4–25 se presenta el análisis morfológico de la muestra blanco y los testigos de la familia ITM_1 utilizados durante el plan de pruebas.

Tabla 4-28 Análisis morfológico de ITM-1

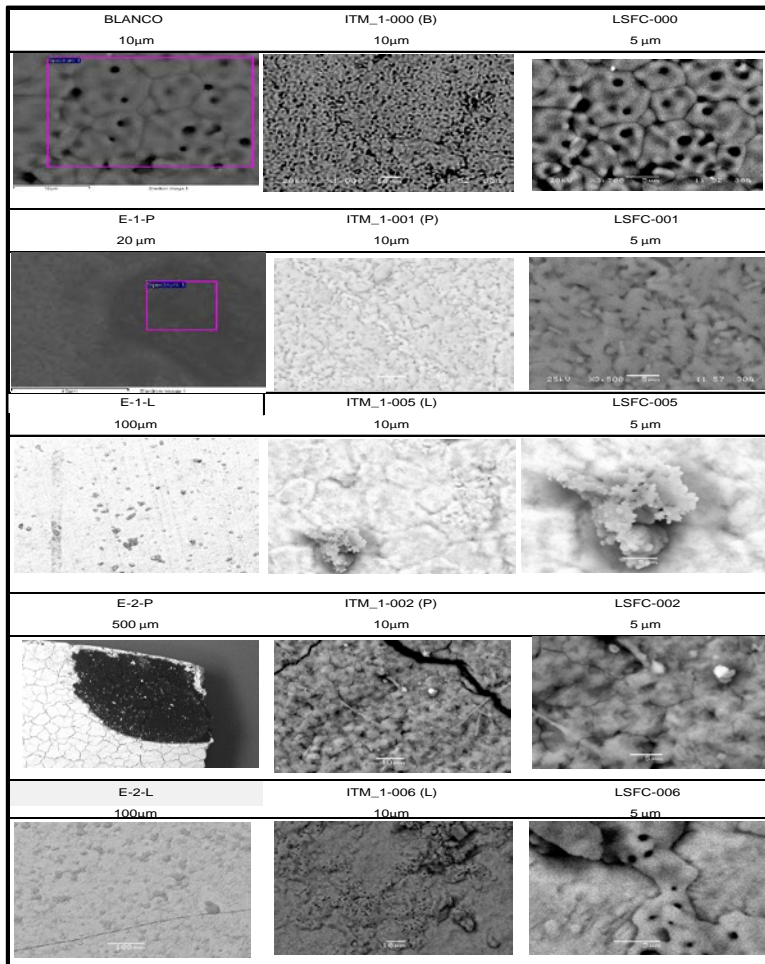
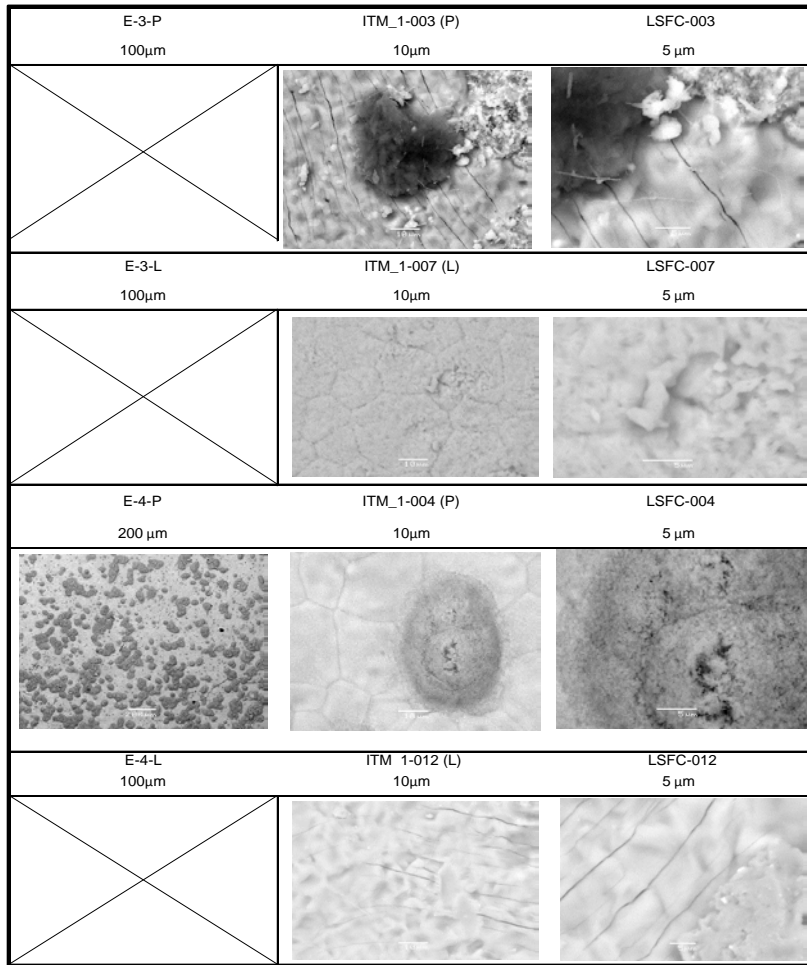


Tabla 4–29 Análisis morfológico de ITM-1 (cont.)



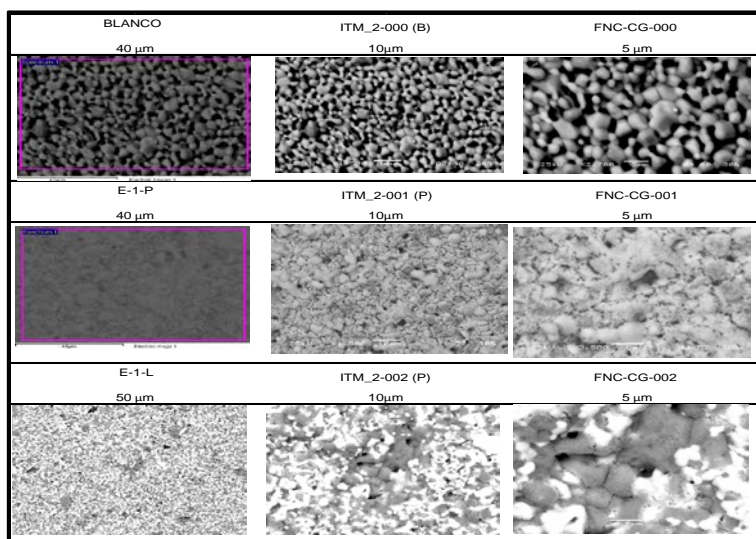
Atendiendo a las imágenes mostradas en las Tablas 4–28 y 4–29, la mayoría de las muestras presentan fracturas, deposiciones con una distribución heterogénea o incrustación intrínseca superficiales. Para conocer la naturaleza de estas anomalías, este equipo permite realizar un análisis composicional. En este sentido

y, aunque su análisis composicional se evaluó en el sub-apartado 4.2.2, todas las muestras ITM-1, con excepción de ITM_1-003 (P), presentaba carbono como elemento mayoritario con un porcentaje que oscila entre el 65% – 5% en las pruebas de la instalación semi-piloto y 14% - 5 % en las pruebas en laboratorio.

Muestra ITM_2 (FNC-CG)

La Tabla 4–30 muestra la imagen captada por el SEM de un blanco del testigo ITM_2 junto con las imágenes de este mismo tras someterlos al experimento 1 en el laboratorio y en la instalación semi-piloto. En este caso, no se aprecian importantes cambios morfológicos cuando se comparan con el blanco.

Tabla 4–30 Análisis morfológico de ITM_2



Muestra ITM_3 (CGO_Co)

En las Tablas 4–31 y 4–27 se presentan las imágenes de cada una de las muestras sometidas a ensayo junto con un blanco. Realizando una comparativa visual, la mayoría de las muestras presentan pequeñas secciones con deposiciones o incrustación intrínseca superficiales. Al igual que en ITM_1, el análisis composicional de esas áreas superficiales detecta carbono en todas las muestras,

excepto ITM_3-001 y ITM_3-002, alcanzando valores próximos al 55% en las pruebas en semi-piloto y un 5% en el caso de las pruebas de laboratorio. Así mismo, también se detectan trazas de otras impurezas como silicio, aluminio y calcio.

Dentro de la familia CGO_Co, se podría decir que ITM_3-001, ITM_3-006, ITM_3-007 son los testigos donde no se aprecia importantes cambios morfológicos.

Tabla 4-31 Análisis morfológico de ITM_3

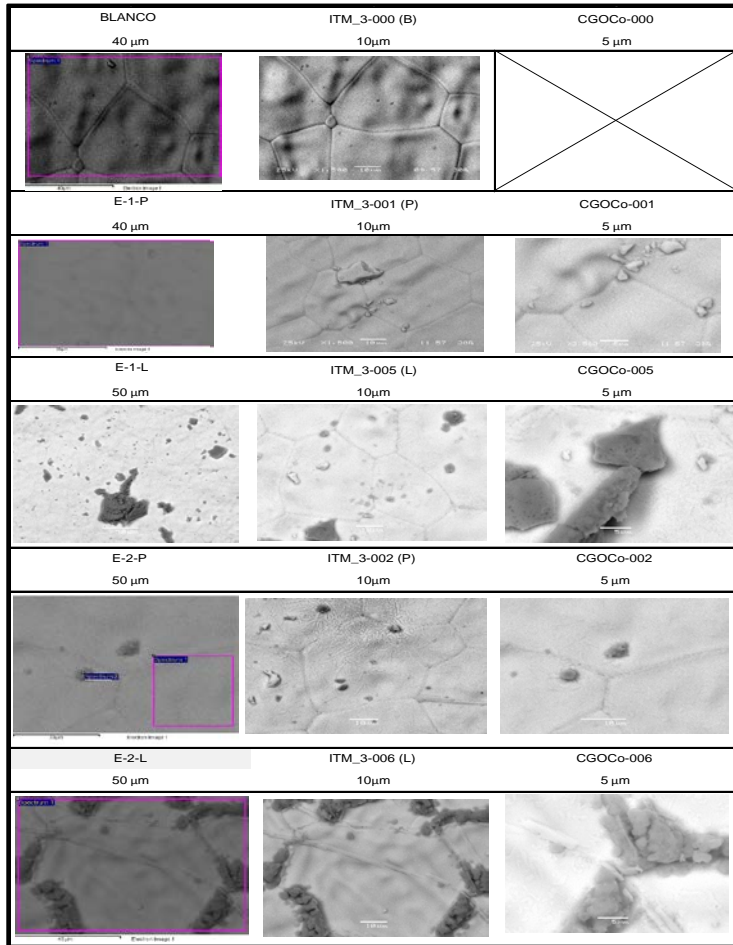
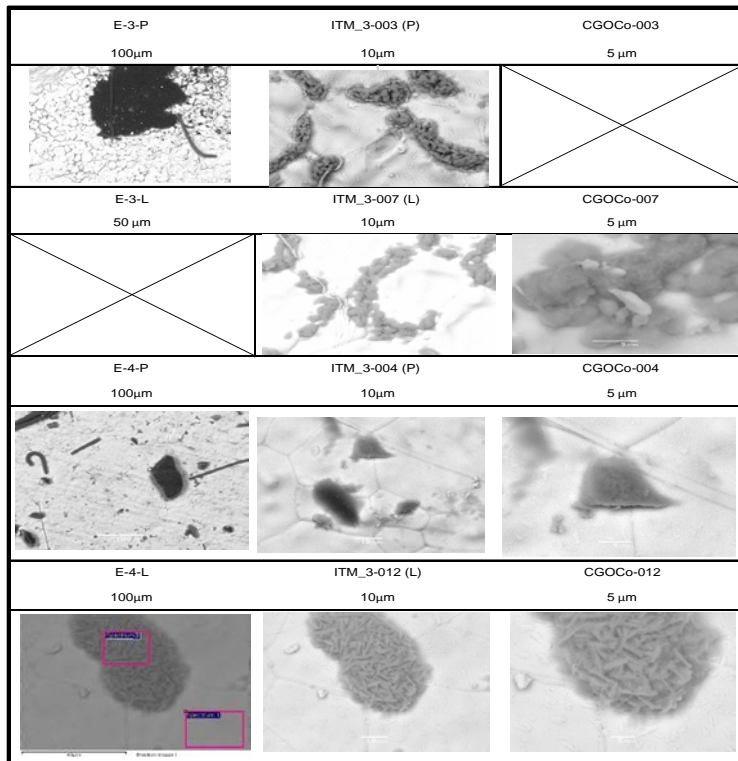


Tabla 4–32 Análisis morfológico de ITM_3 (cont.)



Muestra ITM_4 (8YSZ)

En las Tablas 4–33 y 4–34 se muestran las imágenes obtenidas del SEM tanto para el blanco como para las muestras sometidas a las 8 pruebas experimentales. En ellas, es posible distinguir ciertas imperfecciones morfológicas, como ocurre con ITM_4-010 (P) e ITM_4-012 (P), así como deposiciones superficiales distribuidas de manera heterogénea, como es el caso de ITM_4-001 (L), ITM_4-013 (P), ITM_4-014 (P), ITM_4-015 (L) e ITM_4-016 (L). Por tanto, la única muestra que no presenta importantes cambios morfológicos en ITM_4-011 (P).

Si se realiza un análisis composicional de estas zonas, en este caso, las

impurezas detectadas no difieren del análisis composicional mostrado en el sub-apartado 4.2.2.

Tabla 4–33 Análisis morfológico de ITM_4

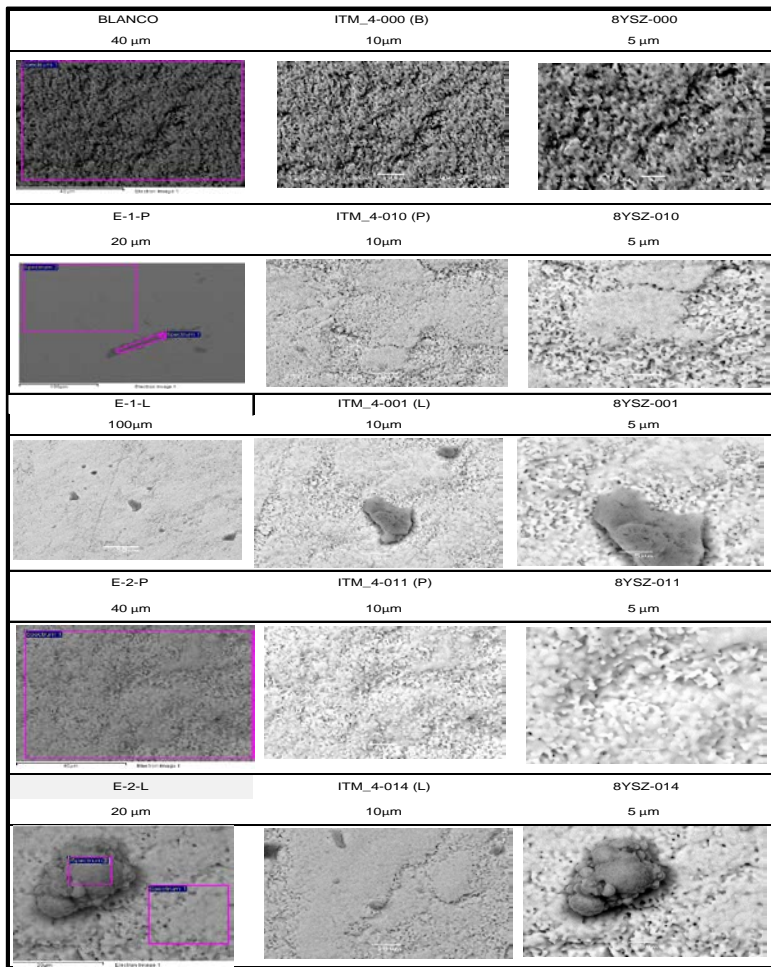
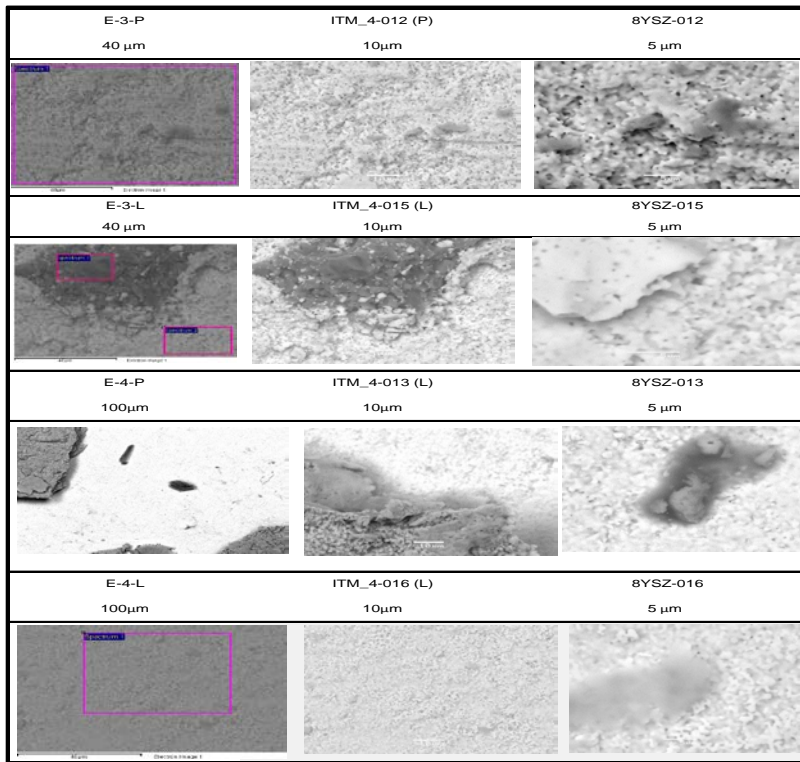


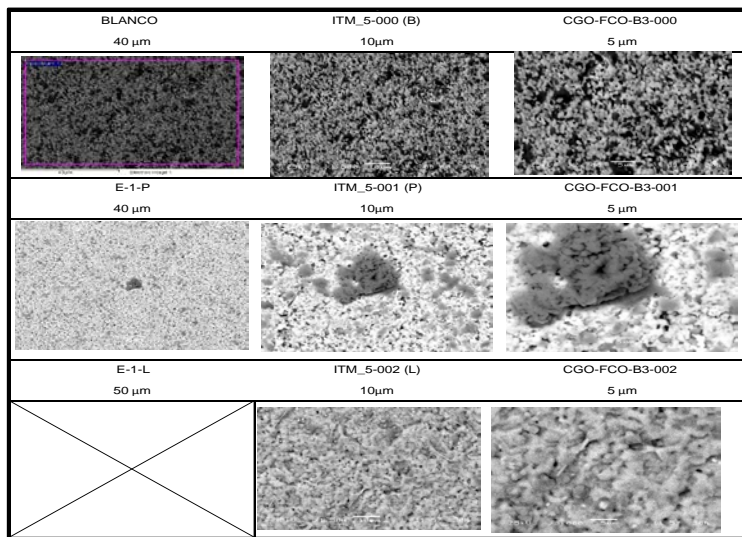
Tabla 4–34 Análisis morfológico de ITM_4 (cont.)



Muestra ITM_5 (CGO-FCO-B3)

La Tabla 4–35 presenta las imágenes obtenidas por el SEM antes y después del ensayo 1. Como puede observarse, no hay evidencias de cambios morfológicos en el ensayo en laboratorio, mientras que después del experimento en la instalación semi-piloto aparecen deposiciones donde el carbono, silicio son las principales impurezas a destacar.

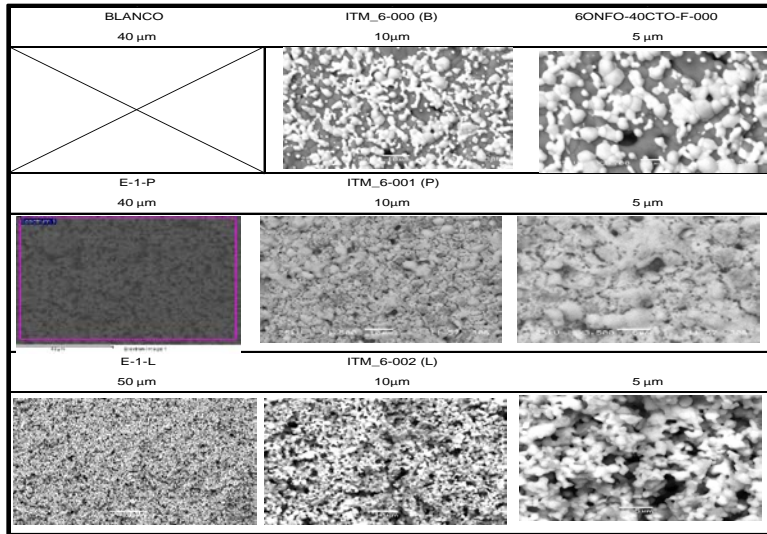
Tabla 4–35 Análisis morfológico de ITM_5



Muestra ITM_6 (60NFO-40CTO)

Atendiendo a las imágenes obtenidas por SEM para ITM_6 (Tabla 4–36), no se aprecian cambios morfológicos tras las pruebas experimentales 1.

Tabla 4–36 Análisis morfológico de ITM_6



Muestra ITM_7 (NFO)

A continuación, se presenta las imágenes captadas por el SEM (Tablas 4–37 y 4–38) para el análisis morfológico de la familia ITM_7 antes y después de las pruebas experimentales a las que se vieron sometidas. En el caso de las muestras utilizadas en los experimentos del Escenario 2, el análisis no manifiesta ninguna alteración morfológica si se comparan las imágenes con la morfología captada del blanco.

Sin embargo, las muestras sometidas a los experimentos en el laboratorio presentan deformaciones a nivel microscópico, posiblemente como consecuencia de la contaminación de resto de material del porta-muestras. Para corroborar esta conclusión se ha realizado un análisis composicional de esta sección, de cual las principales impurezas detectadas son silicio y aluminio en ITM_7-006 (L) y trazas de carbono en ITM_7-005 (L).

Tabla 4-37 Análisis morfológico de ITM_7

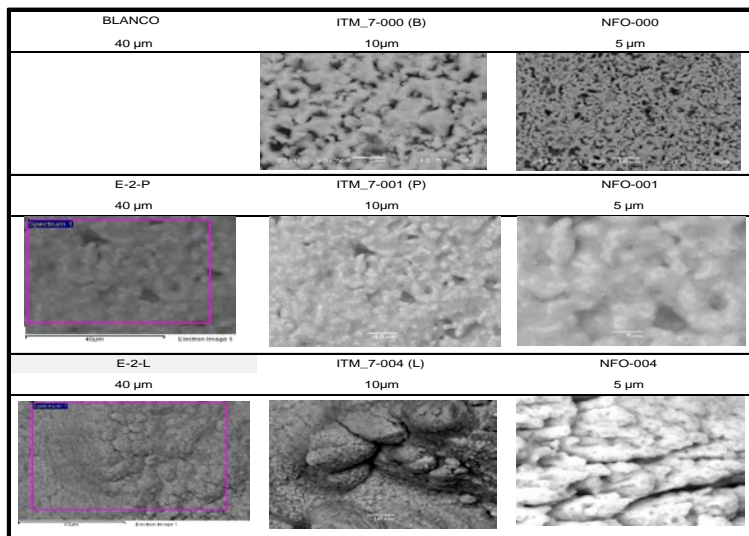
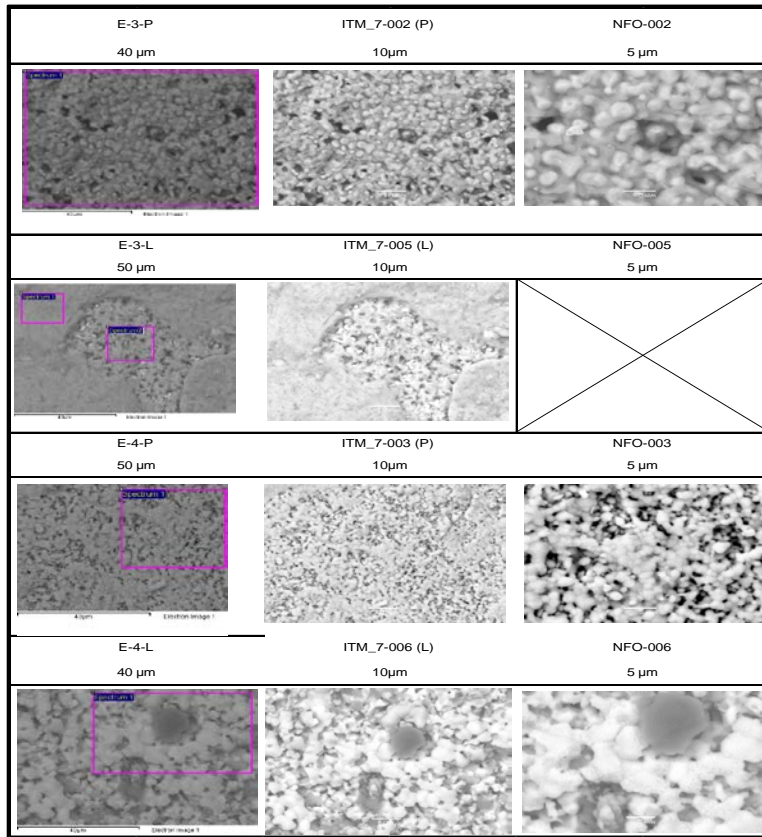


Tabla 4–38 Análisis morfológico de ITM_7 (cont.)



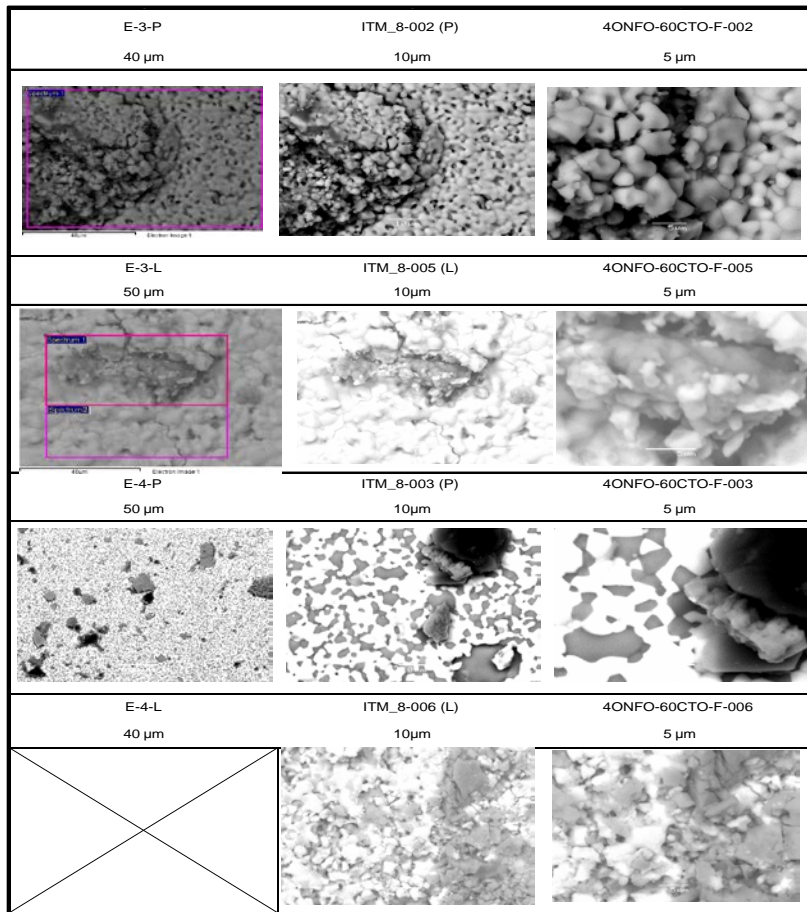
Muestra ITM_8 (40NFO-60CTO)

A partir del análisis resumido en las Tablas 4–39 y 4–40, se observa que la mayoría de las muestras ITM_8 no sufren cambios significativos a nivel morfológico, siendo ITM_8-002 (P) e ITM_8-003 (P) donde se aprecia cierta deformación.

Tabla 4-39 Análisis morfológico de ITM_8

| BLANCO 40 μm | ITM_8-000 (B) 10 μm | 4ONFO-60CTO-F-000 5 μm |
|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| | | |
| E-2-P 40 μm | ITM_8-001 (P) 10 μm | 4ONFO-60CTO-F-001 5 μm |
| | | |
| E-2-L 40 μm | ITM_8-004 (L) 10 μm | 4ONFO-60CTO-F-004 5 μm |
| | | |

Tabla 4-40 Análisis morfológico de ITM_8 (cont.)



Para finalizar con las apreciaciones a nivel morfológico, convendría puntualizar que, en la mayoría de las muestras exceptuado ITM_1, no se han observado importantes cambios morfológicos. Sin embargo, en algunas muestras se han observado deposiciones e incrustaciones superficiales.

Ante esta situación y, dado que las muestras ITM se encontrarán bajo estas condiciones de operación, convendría reforzar ciertos aspectos detectados para minimizar las posibles interferencias que puedan causar durante la permeación del oxígeno a través de las membranas. En este contexto morfológico, convendría reforzar las medidas de control de partículas, ubicadas aguas arriba de la unidad ITM puesto que las deposiciones depositadas eran de naturaleza carbonosa.

CAPÍTULO 2
ESTADO DEL ARTE

2 ESTADO DEL ARTE

Según lo expuesto en el apartado anterior, para una futura implantación de la tecnología de oxidación en grandes centrales térmicas, es crucial abaratar la producción de oxígeno a gran escala. Actualmente, el oxígeno comercial es producido mediante la destilación criogénica (ASU), adsorción a alta presión (PSA) o a vacío (VSA) o mediante separación con membranas poliméricas. Sin embargo, las cantidades de oxígeno requeridas junto con una elevada pureza (por encima de 99,5%) hacen que, por un lado, el proceso criogénico sea inviable debido a su elevada demanda energética y que, por el otro lado, los procesos de adsorción o de membranas poliméricas, sólo sean económicamente rentables siempre y cuando la pureza del oxígeno sea relativamente baja.

Ante esta situación tecnológica, muchos investigadores han planteado un enfoque alternativo para procesos industriales que requieren un suministro continuo de oxígeno puro mediante el uso de membranas selectivas [Dhavanesan et al. 2014; Donkelaar 2015; Da Costa et al. 2013; García 2012; Anderson et al. 2011; Mancini 2011; Haslbeck 2008; Stadler et al. 2011; Castillo 2011b, 2011a; Hashim, Mohamed, and Bhatia 2011; Engels et al. 2010; Carbo et al. 2009; Pfaff and Kather 2009; Foy 2007; Kluiters 2006; Allam et al. 2005; Bouwmeester and Burggraaf 1996]. Este concepto utiliza membranas de intercambio iónico ¹ (ITM) que, a partir del aire, producen oxígeno de alta pureza y, en algunos casos, oxidan simultáneamente un combustible dentro de la misma unidad. Entre los aspectos que motivan el uso de los sistemas ITM destaca su baja caída de presión a través de la unidad en comparación con los requisitos de trabajo de las unidades criogénicas [Mancini 2011; Bose 2009; Yantovski et al. 2004; Zeng et al. 2003]. A mismo, existen trabajos técnico-económicos [Dorris et al. 2016; Donkelaar 2015; Anderson et al. 2011; Mancini 2011; Ellett 2010], que predicen un coste de CO₂ evitado igual a 57 €/ t, lo que supone un 10% menos que el coste asociado a una planta basada en separación de oxígeno mediante la tecnología ASU . Sin embargo, los posibles beneficios no se percibirán hasta estudiar y abordar las implicaciones y limitaciones operacionales que comparen las diferentes alternativas de la

¹ Otros nombres alternativos que reciben estas unidades son membranas cerámicas de conducción iónica-electrónica (MIEC) o membranas de transporte de oxígeno (OTM) [Smith, 2001]

separación mediante membranas ITM bajo unas mismas condiciones de operación, junto con un estudio termodinámico minucioso que englobe a todo el proceso de generación eléctrica, con objeto de ver cuál es la mejor opción de integración entre ITM-oxidación.

En este sentido, este capítulo se centra en el estado actual de las tecnologías de membranas de intercambio iónico. Concretamente, en el apartado 2.1, se han analizado las distintas líneas de investigación, poniendo de manifiesto el impacto científico observado desde que fue desarrollado este tipo de material. Seguidamente, en el apartado 2.2 se ha estudiado el fundamento teórico de esta tecnología, analizando aspectos como su mecanismo de transporte, condiciones de operación, naturaleza, características y aspecto físico. Finalmente, en el apartado 2.3 se describen las principales aplicaciones donde las unidades ITM podrían intervenir en procesos industrial a gran escala, así como los proyectos e iniciativas internacionales más relevantes de los últimos años.

Así mismo, se ha procedido a la homogeneización de la información procedente de las diferentes fuentes bibliográficas consultadas, lo que ha facilitado la interpretación y comparación de características, propiedades y datos operacionales.

2.1 Introducción

En la actualidad, existen distintas vías de obtención de oxígeno, distinguiéndose entre procesos criogénicos (destilación criogénica) o no criogénicos (adsorción, membranas poliméricas y membranas de intercambio iónico) [As 2015; Alsultannty and Al-Shammari 2014; Hashim, Mohamed, and Bhatia 2011; Médecine et al. 2011; Smith and Klosek 2001]. Atendiendo a los parámetros comparativos de la Tabla 2-1, se podría decir que la adsorción y los sistemas poliméricos son los grandes candidatos para desafiar a los sistemas criogénicos, dada su sencillez operacional y su continuo desarrollo tecnológico en un estado semi-maduro. En cuanto a la puesta en marcha, estas tecnologías precisan de pocos minutos para reiniciar el proceso y alcanzar la pureza después de un apagado. No obstante, debido a su producción de oxígeno con relativa pureza, hacen que sean inviables para la línea en la que se centra esta Tesis Doctoral.

Tabla 2–1 Comparación de alternativas de producción de oxígeno desde la separación de aire [(Hashim, Mohamed, and Bhatia 2011; Häring 2008; Smith and Klosek 2001)]

| Proceso | Estado | Rango Económico (ϵ TPD ²) | Pureza Límite (%) | Puesta en marcha |
|--------------------------|---------------|--|----------------------|---------------------|
| Adsorción | Maduro | <150 | 95 | Minutos |
| Criogénico | Maduro | >20 | >99 | Horas |
| Membranas Poliméricas | Semi-maduro | <20 | \approx 40 | Minutos |
| ITM | En desarrollo | Indeterminado | >99 | Horas |

Por tanto, la tecnología entra en un estado en desarrollo, podría ser el mejor candidato para reemplazar a los sistemas criogénicos en el suministro de oxígeno en grandes cantidades y elevada pureza. Como se observa en la Figura 2-1, el interés por esta tecnología comienza a principios del siglo 21, momento en el que importantes empresas como, en colaboración con el Departamento de la Energía de los Estados Unidos (DOE), comienzan a desarrollar membranas de transporte iónico para la producción de gas de síntesis e hidrógeno a partir de gas natural [Carolan *et al.* 2001]. Este hecho queda reflejado con más de 50 patentes registradas durante los años 1993-2001. El creciente interés por esta tecnología alcanza su máximo histórico en la actualidad, siendo los periodos 2005-2007 y 2011-2016, los años de mayor intensidad de investigación.

² TPD: Tonelada de oxígeno por día

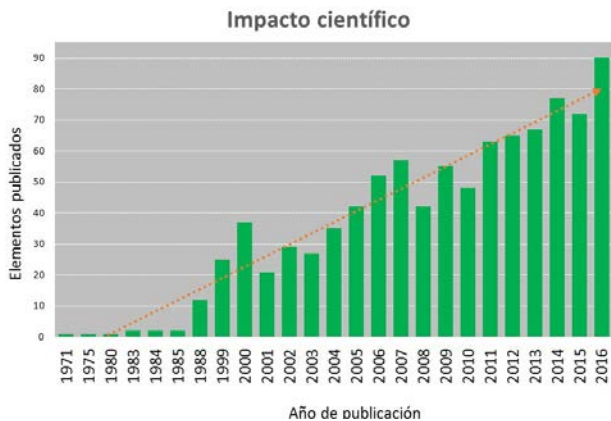


Figura 2-1 Representación de elementos publicados referentes a la tecnología de membranas de intercambio iónico en las últimas décadas [adaptado de “Web of Science - Please Sign In to Access Web of Science” n.d.]

Desde el punto de vista de las líneas de investigación tratadas en las publicaciones de las últimas décadas (Figura 2-2), el 28% se centra exclusivamente en el desarrollo de materiales aptos para la separación y obtención de oxígeno de elevada pureza en distintos rangos de temperatura. El 15 % de las referencias se dedica al análisis de aspectos teóricos y parámetros que afectan al grado de separación de oxígeno. Entre ellos, cabe destacar el espesor de la membrana, la temperatura de operación y el tipo de material utilizado para el desarrollo de las unidades ITM. Para estudiar el comportamiento de estos materiales, el 8% incluye técnicas de caracterización que permitan validarlos y un 13% describe las instalaciones experimentales a escala de laboratorio donde se especifica las condiciones de operación, la geometría adoptada, el tipo de sellado y el soporte utilizado durante las experiencias. Dentro de las cuestiones geométricas, un 10 % de las publicaciones analiza aspectos relacionados al diseño de unidades ITM y hace referencia al factor de escala desarrollado a lo largo de los años, indicando el número de módulos adoptado para una elevada demanda de oxígeno.

En cuanto a las aplicaciones, sólo un 3 % hace referencia a los distintos usos que las unidades ITM ofrecen a los procesos industriales. Dentro de las técnicas de oxidación, un 14 % de los investigadores plantea varias alternativas para la

integración con los sistemas ITM y un 6% realiza estudios de integración mediante modelizaciones por ordenador. Aunque, la mayoría de los científicos afirman una reducción de costes frente a la unidad ASU, sólo un 3 % de las referencias evalúan su integración en la oxicomustión desde un punto de vista económico.



Figura 2–2 Representación de elementos publicados referentes a la tecnología de membranas de intercambio iónico en las últimas décadas [Elaboración Propia]

En resumen, aunque existen numerosas investigaciones centradas en este tipo de tecnología, la mayoría de los científicos se limita a desarrollar y estudiar experimentalmente estos materiales en unas condiciones que no coinciden con las condiciones de operación de los sistemas propuestos. En este sentido, habría que reforzar y realizar investigaciones en cuanto al estudio de la estabilidad química de estos materiales en dichas condiciones, con vista a detectar y evitar posibles deformaciones del material o infiltraciones de especies indeseables a la hora de pasar a una escala superior.

Así mismo, cuando se baraja la posibilidad de la integración con el proceso oxicomustión, ya sea por medio de modelizaciones matemáticas o vía software, la mayoría de los científicos no realizan una comparación completa de todas las configuraciones existentes ni lo evalúan técnico-económicamente. Por tanto, para

seleccionar el proceso compuesto por unidad ITM más sistema oxidación, es vital realizar un estudio completo que evalúen todas las alternativas planteadas. Ello permitirá detectar las ventajas e inconvenientes de cada una, para luego, seleccionar la tecnológica ITM más atractivas y pasar una escala superior.

Por tanto, con el trabajo realizado en esta Tesis doctoral se pretende reforzar aquellos aspectos no planteados en investigaciones hasta la fecha. Para ello, previamente, se realizará un exhaustivo estudio dentro de las tecnologías de membrana de intercambio iónico (sección 2.2) así como las vías de integración en un proceso de oxidación (sección 2.3).

2.2 Tecnologías de membranas de intercambio iónico

2.2.1 Introducción

En 1999, A. H. calificó los procesos basados en membranas como un campo nuevo y prometedor en el área de los procesos industriales de separación [Hernández, 1999]. Según los datos bibliográficos, en el 2004 el mercado anual total de membranas y equipos de membrana, alcanzaron los 8.721 millones de dólares en todo el mundo, llegando a más de 12.400 millones de dólares en 2008 [Drioli, Curcio, and Fontananova, n.d.] Se podría decir, por tanto, que la industria de las membranas es un importante factor económico, pero conlleva un mercado extremadamente heterogéneo como consecuencia de la elevada variedad en materiales y aplicaciones.

Desde un punto de vista del material, las membranas se clasifican en orgánicas (o poliméricas), inorgánicas y biológicas (o bio-membranas). A nivel industrial, la gran mayoría son fabricadas a partir de materiales poliméricos como resultado de su fácil procesamiento para adoptar diferentes configuraciones y su amplia variedad de material polímeros [Ladewig and Al-Shaeli 2017; Macanás de Benito 2006]. Recientemente, las membranas inorgánicas, más concretamente, membranas cerámicas están registrando una tremenda atención debido a importantes ventajas (Tabla 2-2) frente a las membranas poliméricas [Ladewig and Al-Shaeli 2017; Hernandez 1999].

Tabla 2–2 Ventajas e inconvenientes de membranas inorgánicas [*Ladewig and Al-Shaeli 2017*]

| Ventajas | Inconvenientes |
|---|---|
| Estabilidad a largo plazo a elevadas temperaturas | Elevado coste de inversión |
| Resistencia a ambientes agresivos (por ejemplo degradación química, pH, etc.) | Fenómeno de fragilización (en el caso de las membranas densas de Pd) |
| Resistencia a elevadas caídas de presión | Sistemas con baja superficie de membrana por unidad de volumen |
| Resistencia a degradación microbiológica | Dificultad para lograr altas selectividades en membranas microporosas a gran escala |
| Fácil de limpieza tras ensuciamiento | Baja permeabilidad de las membranas (densas) altamente selectivas de hidrógeno a bajas temperaturas |
| Fácil activación catalítica | Dificultad en el sellado a altas temperaturas |

Respecto a las aplicaciones de las membranas cerámicas, su ventaja en cuanto a la estabilidad química, térmica y mecánica hace que sean adecuadas para procesos de Ultrafiltración o Microfiltración en campos de aplicación como: alimentación, biotecnología y aplicaciones farmacéuticas. Así mismo, este tipo de membranas han sido propuestas para procesos de separación de gases al presentar bajo requerimiento energético y capacidad de operación en condiciones extremas de temperatura y presión.

Dentro de las membranas cerámicas, la tecnología de materiales ITM se encuentra en fase de desarrollo e investigación con el propósito de ampliar y desplegar su campo de aplicación. El trabajo inicial se centró principalmente en el desarrollo de células de combustible de óxido sólido y sensores. Sin embargo, el interés por las membranas ITM como unidad de separación del oxígeno no surge hasta la década de los 80, cuando Air Products identificó una variedad de materiales cerámicos de conducción mixta (iónica-electrónica) como una tecnología barata, limpia y flexible que proporcionaba una elevada permeación del oxígeno

[Anderson et al. 2011; Ellett 2010; Li 2007; Van der Haar 2001].

2.2.2 Fundamento Teórico: Mecanismo de transporte del oxígeno

En una membrana de intercambio iónico, el mecanismo de transporte del oxígeno es propiciado por un proceso electroquímico. Partiendo de esta base, la capacidad de separación de este tipo de materiales radica en la existencia de una elevada concentración de vacantes de oxígeno en la red cristalina del material. La conductividad electrónica de los materiales ITM juega un papel importante, ya que estos materiales no precisan de electrodos ni de un circuito externo para mantener una neutralidad eléctrica. No obstante, para que el oxígeno pase a través de la membrana es necesario:

- Crear un gradiente de potencial químico o fuerza impulsora que, en este caso, es un gradiente de presión parcial de oxígeno desde la corriente de alimentación (zona de alto potencial químico de oxígeno) al otro lado de la membrana (corriente permeado o zona de bajo potencial químico de oxígeno).
- Los aniones de oxígeno deben tener la suficiente energía como para superar la barrera energética para saltar de un sitio de la red cristalina a otro, lo cual se consigue con elevadas temperaturas de operación [Anderson et al. 2011; Ellett 2010; Li 2007].

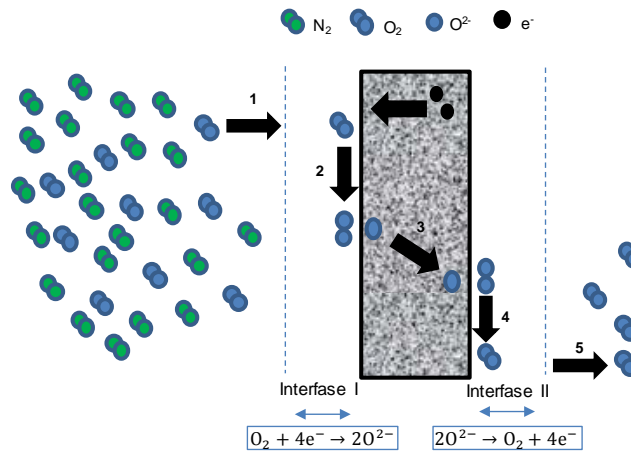


Figura 2–3 Esquema de la permeación del oxígeno a través de la membrana
[Adaptado de Da Costa et al. 2013]

Como se observa en la Figura 2–3, la membrana se divide en una zona central controlada por difusión másica (Wagner) y zonas de interfaces adyacentes, entre la fase gaseosa y la membrana, donde predominan las cinéticas superficiales. Esquemáticamente, el transporte de oxígeno ocurre mediante las siguientes cinco etapas progresivas [(Da Costa et al. 2013; A. Basiles et al. 2011; Fiaschi et al. 2005):

- **Etap 1 (Transporte desde el lado de alimentación):** La molécula del oxígeno es transportado desde la fase gaseosa a la superficie de la membrana por difusión.
- **Etap 2 (Disociación por reacción superficial en la interfase del lado de alimentación):** Las moléculas del oxígeno son adsorbidas en la superficie de la membrana donde, seguidamente, se disocian debido a la actividad catalítica del material cerámico.
- **Etap 3 (Transporte iónico):** Los iones del oxígeno se difunden a través de las redes cristalinas del material, impulsados por un gradiente de presión parcial de oxígeno a través de la membrana. Al mismo tiempo, los electrones se transportan en la dirección opuesta para mantener la neutralidad eléctrica de las membranas.
- **Etap 4 (Asociación por reacción superficial en la interfase del lado del permeado):** Los iones del oxígeno se recombinan en moléculas de oxígeno y se desorben desde la superficie de la membrana.
- **Etap 5 (Transporte del gas al lado permeado):** Las moléculas del oxígeno son transportadas a la corriente de permeado por difusión desde la superficie de la membrana.

Aunque la permeación de oxígeno está controlada por la difusión dentro del material y la cinética superficial en ambos lados, la mayoría de los estudios afirman que la resistencia entre la fase gaseosa y la membrana suele ser tan pequeña, que la difusión másica es el factor limitante para el flujo del oxígeno a través del material. Por tanto, el flujo de oxígeno permeado puede quedar descrito por la ecuación de Wagner (Ec 2–1) [Castillo 2011b; Bose 2009; Li 2007].

$$J_{O_2} = -\left(\frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e}\right) \frac{R \cdot T_{mem}}{16 \cdot d_{mem} \cdot F^2} \cdot \ln\left(\frac{P_{O_2, feed}}{P_{O_2, perm}}\right) \quad (\text{Ec 2-1})$$

Donde:

- J_{O_2} es el flujo de oxígeno a través de la membrana [$\text{mol/s}\cdot\text{m}^2$].
- F es la constante de Faraday [C/mol].
- d_{mem} es el espesor de la membrana [m].
- R es la constante de los gases ideales [$\text{J/mol}\cdot\text{K}$].
- T_{mem} es la temperatura absoluta de operación [K].
- $P_{O_2, feed}$, $P_{O_2, perm}$ son las presiones parciales del oxígeno en el lado de alimentación y en el lado permeado, respectivamente [bar].
- σ_i, σ_e , es la conductividad iónica y electrónica del material [S/m^2].

Analizando la ecuación Ec 2-1, se observa que existe una relación inversa entre el flujo de oxígeno y el espesor de la membrana, lo que pone de manifiesto la necesidad de diseñar membranas de película delgada que permitan maximizar el flujo de oxígeno, a la vez de reducir el área requerida de dicho material. Por contrapartida, las membranas de película delgada también deben que ser capaces de soportar las diferencias de presiones impuestas en ambos lados de la membrana para crear la fuerza impulsora de la presión parcial de O_2 . Si no es así, tendrían un coste adicional de cambio periódico. En este sentido, este parámetro fue evaluado por primera vez por Teraoka, quien propone utilizar membrana de película delgada sobre un soporte poroso que proporciona rigidez y reduce el riesgo de rotura [(A.F. Sammells, 2006]. Actualmente, la mayoría de los materiales ITM tienen un espesor característico entre 200-300 μm [Dhavanesan et al. 2014; Donkelaar 2015; Hunt 2015; M. Lipińska-Chwalek et al., 2013; Ellett, 2010].

Otra variable que juega un papel fundamental sobre el flujo de oxígeno permeado es la temperatura, siendo 800 – 900 $^{\circ}\text{C}$ valores típicos para este tipo de materiales. Como se observa en la ecuación de Wagner, la cantidad de oxígeno que atraviesa la membrana es proporcional a la temperatura de operación. Sin embargo, diferentes materiales ITM soportan diferente temperatura de funcionamiento

debido a sus propiedades físicas [Médicine et al., 2011]. Por tanto, resulta de gran interés estudiar aquellos materiales (Figura 2-4) que sean capaces de soportar grandes temperaturas sin sufrir fracturas mecánicas. En este sentido, se realizará un estudio bibliográfico en la sección 2.2.4 sobre los materiales que, a fecha de hoy, se están investigando para este tipo de aplicación industrial.

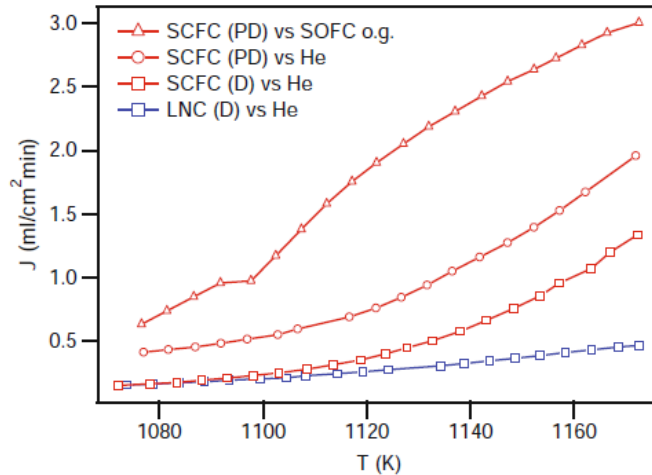


Figura 2-4 Dependencia de la temperatura con el flujo de oxígeno de algunos de los materiales utilizados en las membranas de intercambio iónico [Bose, 2009]

En cuanto a la conductividad, el paso de oxígeno a través de la membrana se ve favorecido con materiales que presenten elevadas conductividades. Los factores responsables de la conductividad iónica y electrónica son diferentes e independientes entre sí. Por un lado, la conductividad iónica, que controla la tasa de permeación de oxígeno, se relaciona a menudo con la estructura cristalina y es generada por la introducción de vacantes de oxígeno en la matriz de la membrana. En el caso de σ_e , su generación es mediante la formación de huecos electrónicos, permitiendo la circulación de e^- entre los cationes de la estructura, compensando la conducción de iones de oxígeno [García 2012; Sunarso et al. 2008]. Comúnmente, los

valores de movilidad de electrones son aproximadamente de dos o tres órdenes de magnitud mayor que la de los iones [Sunarso *et al.* 2008]. Por tanto, se puede asumir que la conducción iónica será la dominante, pudiendo expresar el flujo de oxígeno permeado con la aproximación de Arrhenius [Castillo 2011b; Engels *et al.* 2010], llegando a la siguiente expresión:

$$j_{O_2} = C_{Wagner} \frac{T_{mem}}{d_{mem}} \cdot e^{(-K_{Wagner}/T_{mem})} \cdot \ln \frac{P_{O_2 feed}}{P_{O_2 perm}} \quad (Ec 2-2)$$

Donde C_{Wagner} , K_{Wagner} son constantes de Wagner características del material que compone a la membrana y que se determinan experimentalmente en un rango de temperatura elevado. En base a las referencias bibliográficas [Castillo 2011b; Engels *et al.* 2010], los valores disponibles de C_{Wagner} y K_{Wagner} son iguales a $1,004 \cdot 10^{-8}$ (mol/cm·s·K) y 6.201 K, respectivamente.

Finalmente, el flujo de oxígeno es directamente proporcional a la fuerza impulsora³. De manera que, cuanto mayor sea la diferencia entre las presiones parciales del oxígeno, mayor será la cantidad de oxígeno permeado. La fuerza impulsora se consigue mediante la generación de vacío o mediante el empleo de una corriente de arrastre que circula en Iso- o Contra-corriente respecto a la de alimentación (Figura 2-5) [Morska, Kotowicz, and Michalski 2012; Hashim, Mohamed, and Bhatia 2011; M. Gambini 2011; Castillo 2011b; Engels *et al.* 2010; Franz Beggel, Stefan Engels, Michael Modigell 2009].

³ Llámese fuerza impulsora a la diferencia de presiones parciales de oxígeno a ambas caras de la unidad ITM.

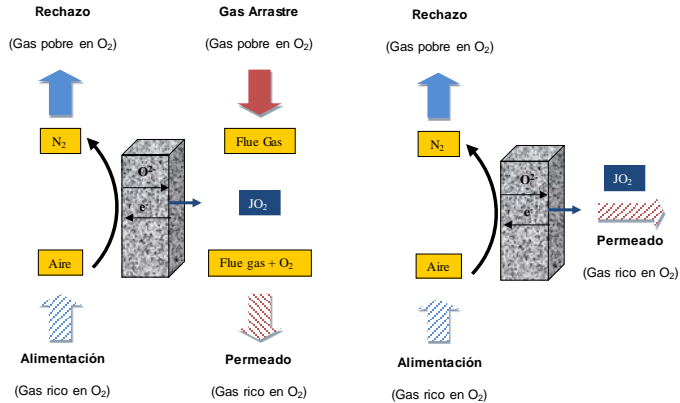


Figura 2–5 Esquema básico de la separación de O₂ a través de una ITM con gas de arrastre en contracorriente (modo 4-end) y mediante vacío (modo 3-end) [Adaptado de Stadler et al. 2011; Franz Beggel, Stefan Engels, Michael Modigell 2009]

En resumen, para llevar a cabo la integración al proceso de oxicomustión, es necesario desarrollar un sistema ITM cuyas condiciones de operación, basadas en la ecuación de Wagner, se determinan basándose en los requerimientos de oxígeno a producir, las características del módulo de membrana (geometría y materiales principalmente) y la configuración⁴ del sistema ITM establecido.

En cuanto a la configuración del sistema de ITM, existen diferentes alternativas (sección 2.2.3), aunque los objetivos perseguidos son los mismos:

- Alcanzar las condiciones de presión y temperatura necesarias para un correcto funcionamiento de la membrana: máximo flujo de oxígeno y pureza de O₂.
- Maximizar el aprovechamiento energético para reducir los costes de operación.

Tanto la geometría como las características del módulo de la unidad ITM, son aspectos que serán descritos y analizados en la sección 2.2.4.

⁴ Se entiende por “Configuración del sistema ITM” a la disposición adoptada por la membrana más sus equipos auxiliares, los cuales proporcionan las condiciones de presión y temperatura requeridas para, por un lado, generar la fuerza impulsora que separa el oxígeno del aire a través de la membrana y, por el otro, facilitar su integración ITM a la unidad de producción de energía eléctrica.

2.2.3 Conceptos y condiciones de operación

En general, una membrana cerámica ITM se describe como una barrera permanente donde la permeabilidad y la separación son los indicadores más importantes que afectan al rendimiento. En este sentido, tal como se comentó en la sección anterior (sección 2.2.2), las condiciones de operación son aspectos cruciales que afectan a la permeabilidad, consiguiendo un mayor flujo de oxígeno permeado a través de la membrana. En este caso, las condiciones típicas de presión y temperatura son 7-20 bar(a) y 600-1.100°C, respectivamente [Lemes-Rachadel *et al.* 2014; García 2012; Allam *et al.* 2005; Allam 2009; Armstrong 2002].

A fin de estudiar el efecto de las condiciones de operación, a continuación, se analizarán las diferentes configuraciones de sistemas ITM propuestas en la literatura. En cada una de las configuraciones analizadas, se fijará un modo de alcanzar la temperatura y diferencia de presiones parciales de O₂ requerida para la operación de la misma, generando una corriente de comburente acondicionada y válida para su alimentación a una caldera de oxidación.

- **Configuración 1 (Conf-1)** [Stadler *et al.* 2011; Engels *et al.* 2010; Pfaff and Kather 2009; Foy 2007]:

En la imagen de la izquierda mostrada en Figura 2-6 se representa el diagrama de la Configuración 1 (Conf-1), indicando la numeración de cada corriente (Cor n°). Atendiendo a dicho esquema, para reducir la presión parcial de oxígeno en el lado del permeado, se utilizará un arrastre con gases de combustión procedentes de la caldera del proceso de oxidación en contracorriente con la alimentación de la membrana (Cor 6). Se dispone de un intercambiador tipo Gas-Gas (INT-1a) en el que la corriente de salida de la membrana que contiene el O₂ permeado (Cor 7) se emplea para incrementar la temperatura de la corriente de aire comprimido hasta el valor requerido para la alimentación a la membrana (Cor 3). A pesar de que, con ese intercambio, la temperatura de los gases de combustión disminuye, excede los límites operativos de la soplante del quemador (SOP-1a). La temperatura máxima que puede soportar dicha soplante ronda los 500-600°C [Stadler *et al.* 2011] aunque, desde un punto de vista económico, la temperatura óptima de entrada a la soplante se encuentra entre 300-400°C [Stadler *et al.* 2011]. Para disminuir esta temperatura, en esta configuración, se utiliza un economizador

(**ECO_{c,a}**) que precalienta una corriente de agua que será incorporada al ciclo de vapor del proceso de oxidación [Castillo 2011b, 2011a; Stadler et al. 2011; Pfaff and Kather 2009].

Por otro lado, con objeto de aprovechar la energía residual de la corriente de rechazo (Cor 9), esta se conduce a la turbina de recuperación **TUR_m** que, junto con el compresor de aire de alimentación **COM_m**, constituye un grupo turbo-compresor. Este modo de aprovechamiento energético se repetirá en todas las configuraciones.

- **Configuración 2 (Conf-2):**

En la imagen de la derecha mostrada en Figura 2-6, se recoge el esquema de la Configuración 2 (Conf-2) [Carbo et al. 2009], indicando la numeración de cada corriente (Cor n^o). Al igual que en la Configuración 1, Conf-2 emplea como gas de arrastre del permeado los gases de combustión circulando en contracorriente con la alimentación de la membrana (Cor 13).

La corriente de aire a alta presión (Cor 2) es precalentada en un intercambiador gas-gas (**INT-1a**) con la corriente de rechazo de la membrana (Cor 6) que es conducida, a continuación, a la turbina de recuperación (**TUR_m**). Tras este precalentamiento, la corriente de aire (Cor 4) es introducida en un combustor de gas natural (**COMB-1**) para alcanzar la temperatura de operación de la membrana.

Antes de ser empleada para el arrastre del permeado, la corriente de gases de combustión (Cor 12) es precalentada en un intercambiador gas-gas (**INT-2a**) con la corriente de salida de la membrana rica en O₂ (Cor 9) que, del mismo modo que en la Configuración 1, es enfriada posteriormente hasta la temperatura de operación de la soplante de impulsión (**SOP-1a**).

- **Configuración 3 (Conf-3):**

El diagrama de la Configuración 3 (Conf-3) se presenta en la imagen de la izquierda de Figura 2-7 [Carbo et al. 2009; Mancini 2011; Foy 2007; Kluiters 2006], indicando la numeración de cada corriente (Cor n^o). En este caso, el arrastre del permeado se realiza con una corriente de gases de combustión (Cor 7) que, al contrario que en las Configuraciones 1 y 2, circula en isocorriente respecto de la alimentación a la membrana (Cor 3).

Para alcanzar la temperatura de operación de la membrana, el aire comprimido (Cor 2) se calienta con la corriente de gases de combustión (Cor 6) en

un intercambiador gas-gas (**INT-1a**). El rechazo (Cor 4) pasa directamente a la turbina de recuperación (**TURm**).

Aunque esta configuración aparece en varias referencias [*Mancini 2011; Foy 2007; Kluiters 2006*] no contemplan cómo adecuar las condiciones de presión y temperatura de la corriente permeado (Cor 11) de cara a su alimentación al proceso de combustión. En este sentido, podrían emplearse cualquiera de las opciones contempladas en las configuraciones anteriores. Por otro lado, esta configuración tampoco analiza ni considera el equipo necesario para alcanzar la presión fijada a la entrada de la membrana (**MEM**), lo que supondría un consumo energético adicional en el proceso y un aspecto a tener en cuenta a la hora de seleccionarlo como alternativa en la integración del proceso oxidación.

- **Configuración 4 (Conf-4):**

En la imagen de la derecha de Figura 2-7, se muestra el diagrama de la Configuración 4 (Conf-4). En este caso, las corrientes de aire de alimentación (Cor 1) y de rechazo (Cor 6) presentan un tratamiento idéntico al de la Configuración 2 [*Mancini 2011; Engels et al. 2010; Carolan et al. 2001*].

Por otro lado, en lugar de emplear un gas de arrastre, como en las configuraciones anteriores, para reducir la presión parcial de O₂ en el lado del permeado, se emplea la generación de vacío mediante una bomba con la que se extrae la corriente de O₂ generada (**BV-0**). Las limitaciones operativas de esta bomba obligan a la corriente de permeado (Cor 12) a tener una temperatura a la entrada de la misma próxima a los 20°C. El salto de temperatura desde la temperatura de operación de la membrana (Cor 9) hasta 20°C se consigue mediante un sistema compuesto por un economizador (**ECOca**) y dos intercambiadores (**INT-2a**, **INT-3a**) [*Stadler, 2011*]. Una vez que la corriente de permeado (Cor 16) es enfriada, mediante el equipo **MEZCL-1a**, se mezcla con la corriente de recirculación de gases de combustión del proceso de oxidación (Cor 14). Por otro lado, al igual que en los casos anteriores, la corriente rechazo (Cor 7) se aprovechará para una recuperación energética a partir de una turbina (**TURm**).

Hay investigadores que incluyen un segundo combustor (**COMB-2**) antes de que la línea de rechazo pase por la turbina **TURm** [*Allam et al. 2005; Paul N. Dyer Steven L. Russek, Dale M. Taylor 2000*]. Aunque con esta medida se consigue un mayor aprovechamiento energético, se dispone de poca información al respecto (Figura 2-8) por lo que no se tendrá en cuenta para el estudio de este trabajo.

- **Configuración 5 (Conf-5):**

La configuración 5 (Conf-5), tal como se muestra en la Figura 2-9, es similar a la Conf-4, salvo por dos diferencias. La primera de ellas es que la temperatura de operación de la membrana se alcanza por calentamiento del aire (Cor 2) a través de un intercambiador gas-gas (*INT-1a*) más un intercambiador (*INT_{Boiler}*) situado dentro de la propia caldera del proceso de oxidación. Las especificaciones técnicas del intercambiador *INT_{Boiler}* quedarán fuera de los límites de batería de este trabajo. La segunda diferencia es que la turbina TURm se sitúa aguas arriba del intercambiador *INT-1a*.

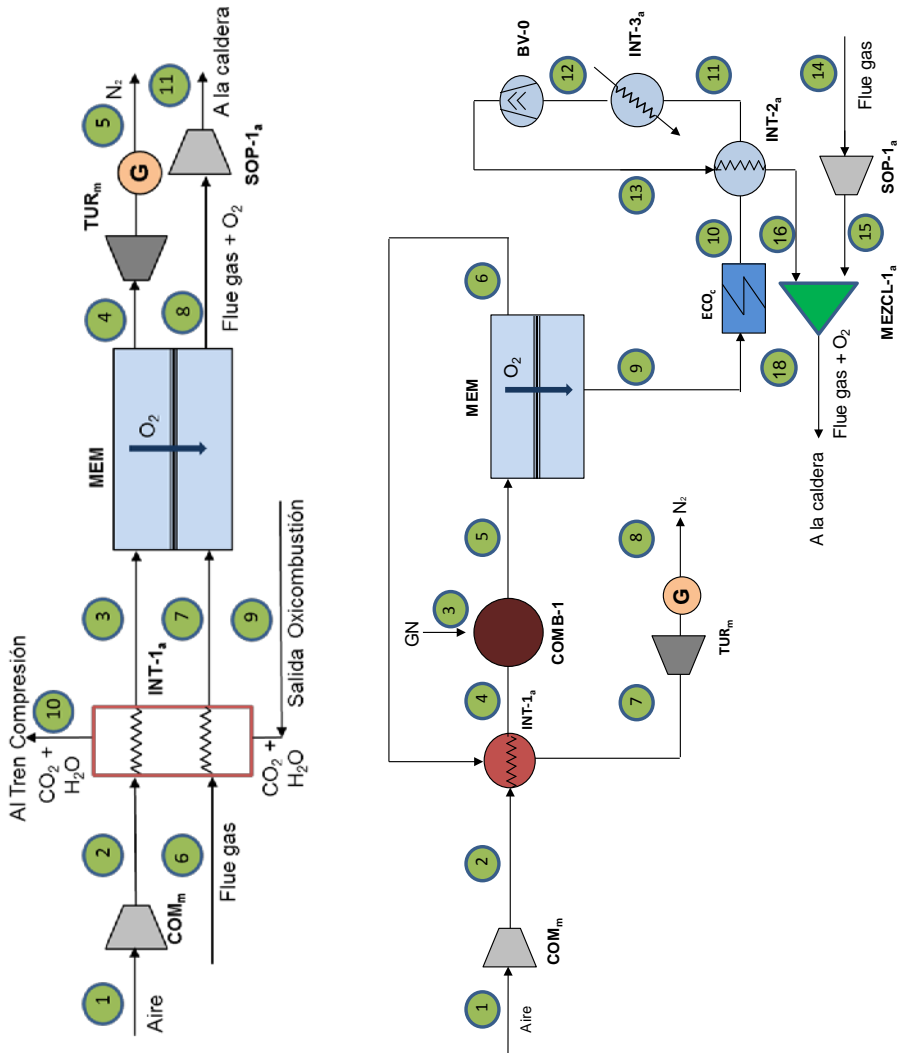


Figura 2-7 Diagramas de flujo de la operación del módulo ITM para la Conf-3 (Imagen de la izquierda) y Conf-4 (Imagen de la derecha)

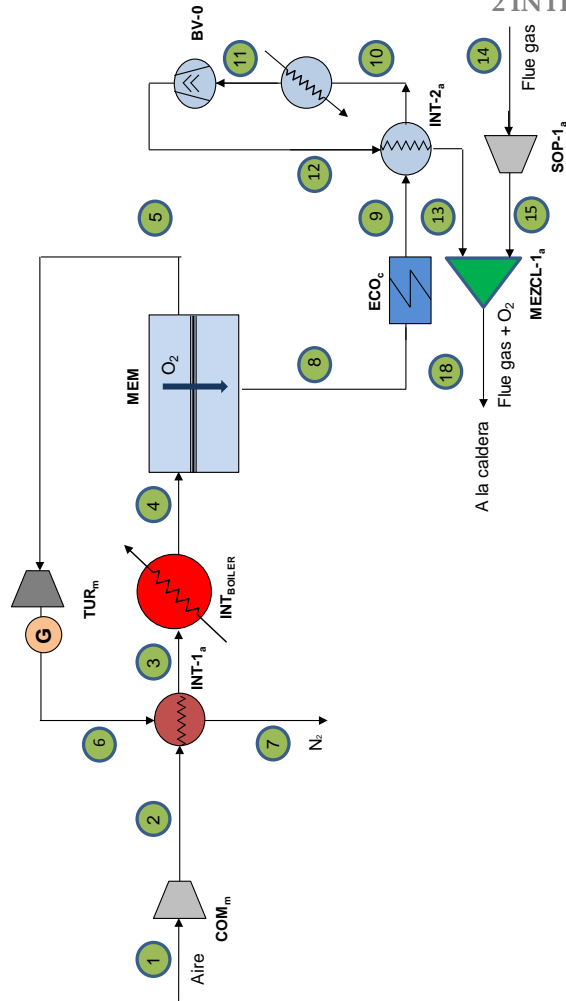


Figura 2-9 Diagrama de flujo de la operación del módulo ITM para la configuración 5 [Castillo, 2011 b; Stadler, 2011; Carbo, 2009]

Además de la configuración seleccionada para la integración del sistema ITM en el proceso de oxidación, existen otros parámetros que definen las condiciones de operación de la membrana [Castillo 2011b; Pfaff and Kather 2009; Armstrong 2002]. Estos parámetros son: el grado de agotamiento y el ratio de presiones parciales de oxígeno.

Grado de agotamiento (R) de la corriente de alimentación: fracción del oxígeno introducido con la corriente de alimentación que es separado por el módulo de membrana. Este parámetro se define a partir de la Ecuación (Ec 2-3) cuando la separación de O_2 sea a vacío.

$$R = \frac{y_{O_2,p} \cdot F_{perm}}{y_{O_2,f} \cdot F_{feed}} \quad (\text{Ec 2-3})$$

donde $y_{O_2,p}$ es la fracción molar de O_2 en el permeado, F_{perm} es el flujo molar de permeado, $y_{O_2,f}$ es la fracción molar de O_2 en la alimentación y F_{feed} el flujo molar de alimentación. En el caso de que se opere con arrastre de gases de combustión, se deberá restar a $y_{O_2,f}$ la fracción de oxígeno que contenga el gas de arrastre a la entrada de la membrana.

El grado de agotamiento viene limitado por la fuerza impulsora aplicada. A medida que el gas de alimentación pasa a través de la unidad ITM se irá agotando de oxígeno. La mínima fracción molar de oxígeno en el rechazo se obtendrá cuando la fuerza impulsora del proceso de transferencia se haga cero. Es decir:

$$(P_{O_2,perm} - P_{O_2,feed}) = 0 \rightarrow (P_{perm} \cdot y_{O_2,p} - P_{feed} \cdot y_{O_2,r}) = 0 \rightarrow y_{O_2,r} = \frac{P_{perm}}{P_{feed}} \quad (\text{Ec 2-4})$$

donde $P_{O_2,p}$ es la presión parcial de O_2 en el permeado, $P_{O_2,f}$ es la presión parcial de O_2 en la alimentación, P_{perm} , la presión en el lado de permeado, P_{feed} , la presión en el lado de alimentación, $y_{O_2,r}$ la fracción molar de O_2 en el rechazo e $y_{O_2,p}$, la fracción molar de O_2 en el permeado, y cuyo valor puede aproximarse a 1. El valor de $y_{O_2,r}$, calculado en Ec 2-4, representa el máximo grado de agotamiento teórico (RT), cuyo valor puede calcularse mediante la Ecuación Ec 2-5:

$$R_T = 1 - \frac{(1 - y_{O_2,f})}{y_{O_2,f}} \cdot \frac{P_{perm}}{(P_{feed} - P_{perm})} \quad (\text{Ec 2-5})$$

Para el correcto funcionamiento de una membrana ITM, el grado de agotamiento (R) se encuentra entre un 25-85% de la recuperación teórica (RT)

[Armstrong 2002]. Esto permite calcular el caudal de alimentación a la membrana a partir de la siguiente expresión [Armstrong 2002]:

$$F_{feed} = \frac{F_{perm}}{R \cdot y_{O_2,f}} \quad (\text{Ec 2-6})$$

Ratio de presiones parciales de oxígeno en la membrana (π_{Mem}): parámetro que relaciona la presión parcial de oxígeno en los extremos del proceso de separación en la membrana:

$$\pi_{Mem} = \frac{\pi_{feed} + \pi_{ret}}{2} \quad (\text{Ec 2-7})$$

donde π_{feed} es la relación de presiones parciales de oxígeno a la entrada de la membrana y π_{ret} es relación de presiones parciales de oxígeno a la salida de la membrana.

Las expresiones de π_{feed} y π_{ret} cambiarán de acuerdo al modo de operación (separación con o sin gases de arrastre en iso/contracorriente) [Castillo 2011b; Franz Beggel et al. 2009; Pfaff et al.2009]:

a. Operación a vacío:

$$\pi_{feed} = \frac{PO_{2,feed}}{PO_{2,perm}} \quad (\text{Ec 2-8}) \quad \pi_{ret} = \frac{PO_{2,ret}}{PO_{2,perm}} \quad (\text{Ec 2-9})$$

b. Operación con gases de arrastre en contracorriente:

$$\pi_{feed} = \frac{PO_{2,feed}}{PO_{2,perm}} \quad (\text{Ec 2-10}) \quad \pi_{ret} = \frac{PO_{2,ret}}{PO_{2,FG}} \quad (\text{Ec 2-11})$$

Donde $PO_{2,FG}$: es la presión parcial de oxígeno en el gas de arrastre.

c. Operación con gases de arrastre en isocorriente:

$$\pi_{feed} = \frac{PO_{2,feed}}{PO_{2,FG}} \quad (\text{Ec 2-12}) \quad \pi_{ret} = \frac{PO_{2,ret}}{PO_{2,perm}} \quad (\text{Ec 2-13})$$

Teniendo en cuenta todo lo anterior, a continuación, se adjuntan las Tablas 2-3, 2-4 y 2-5, que resumen los datos operacionales disponibles en la bibliografía para cada configuración descrita. Además de los parámetros anteriormente definidos, en las tablas se incluyen las temperaturas T_{feed} y T_{perm} correspondientes a alimentación y permeado respectivamente.

Tabla 2-3 Condiciones de operación de sistemas ITM para su integración en procesos de generación eléctrica en modo oxidación

| Parámetro | Referencias | | | | |
|--------------------------------|---------------------------|------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | <i>Dorris et al. 2016</i> | <i>Chen 2014</i> | <i>Kotowicz et al. 2014</i> | <i>Chiesa et al. 2013</i> | <i>Morska et al. 2012</i> |
| $T_{feed}/T_{perm}(^{\circ}C)$ | 500/500 | 950/ | 850 | 800/800 | 750-850 |
| $P_{feed}/P_{perm}(bar(a))$ | 1.55/1,19 | 10/1,7 | 13,82/2,46 | 10,95/- | 30-2/1 |
| R | 95 | 84 | 100 | 80 | 40-100 |
| Modo de operación | Vacío | Arrastre | Vacío | Vacío | Arrastre |
| Corrientes Alim/Perm | - | Contracorriente | - | - | Contracorriente |
| Π_{Mem}/Π_{ret} | -- | 3,53/0,336 | 1,2/- | -/- | - |
| Tipo de configuración | 4 | 1 | 5 | 5 | 1 |

Tabla 2-4 Condiciones de operación de sistemas ITM para su integración en procesos de generación eléctrica en modo oxicomustión (cont. a)

| Parámetro | Referencias | | | | |
|--------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|---------------------|----------------------|
| | Mancini 2011 | Castillo 2011a | M. Gambini 2011 | Stadler et al. 2011 | Verbaere et al. 2011 |
| $T_{feed}/T_{perm}(^{\circ}C)$ | 700/900 | 850/850 | 800/750 | 750/850 | 825-750/825-750 |
| $P_{feed}/P_{perm}(bar(a))$ | 10/10 | 10/10 | 10-20/1,2 | 20/- | 10-30/0,85 |
| R | 75-25 | 50-90 | 60-75 | 90 | 90 |
| Modo de operación | Arrastre | Vacío | Arrastre/vacío | Arrastre | Arrastre/vacío |
| Corrientes Alim/Perm | Contracorriente /Isocorriente | - | Contracorriente | Contracorriente | Contracorriente |
| Π_{Mem}/Π_{ret} | 1,52-4,26/- | 2,8-9,2/2 | - | 26/- | 20/- |
| Tipo de configuración | 1/3 | 5 | 1/4 | 1 | 1/5 |

Tabla 2-5 Condiciones de operación de sistemas ITM para su integración en procesos de generación eléctrica en modo oxcombustión (con.. b)

| Parámetro | Referencias | | | | | |
|---------------------------------|----------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------|------------------|----------------------------------|
| | <i>Engels, 2010</i> | <i>Beggel, 2009_a</i> | <i>Carbo, 2009</i> | <i>Pfaff, 2009</i> | <i>Doe, 2007</i> | <i>Foy, 2007</i> |
| T_{feed}/T_{perm} (°C) | 744-825/825-844 | 850-850 | 800/800 | 850/850 | 802/802 | 927-825/ 700-850 |
| P_{feed}/P_{perm} (bar(a)) | 12-17/ 0,642-0,89 | 5-20/ 0,001-0,08 | 18/- | - | 13,8/0,7 | 14,74-20/ 17,1-20 |
| R | 50-81 | 50-90 | - | 90 | 70 | 25-60 |
| Modo de operación | Arrastre/vacío | Vacío | Arrastre | Arrastre | Vacío | Arrastre |
| Corrientes Alim/Perm | Contracorriente/- | - | Contracorriente | Contracorriente | - | Isocorriente/ Contracorriente |
| Π_{Mem}/Π_{ret} | - | -/≥1 | - | 25/- | 0,13/- | 1,5-12,4/- |
| Tipo de configuración | 1/4' | 5 | 2 | 3 | 4 | 1 |

Atendiendo a la información resumida en las tres últimas tablas y, con objeto de homogeneizar los parámetros de operación para desarrollar un estudio comparativo de las distintas configuraciones ITM, se llega a las siguientes observaciones:

- La mayoría de las investigaciones utilizadas se decantan por sistemas ITM basados en la configuración 1. El 42 % de los trabajos evalúa integraciones del proceso de oxcombustión con sistemas ITM en modo vacío, de los cuales el 23% se inclina por la configuración 5. Como consecuencia de la poca información disponible referente a las configuraciones 3 y 4-modificada, no se tendrá en cuenta para el estudio de este trabajo.

- El valor de R oscila entre 25 y 100 %, siendo el 75 % el valor que más se repite. En los estudios donde se comparan las dos vías de crear la fuerza impulsora en una membrana ITM [M. Gambini 2011; Mancini 2011; Verbaere et al. 2011; Engels et al. 2010], siempre se fija un grado de separación R mayor en el modo 4-end.
- Con respecto al Ratio de presiones parciales, el $\Pi_{\text{Mem, promedio}}$ oscila entre 1,5 –10 y 4 – 26, para un sistema 3-end y 4-end, respectivamente.
- En cuanto a las condiciones de presión y temperatura, se observa cierta concordancia en los diferentes estudios, obteniendo un valor promedio igual a 850 °C y 15 bar en la corriente de alimentación. En el lado permeado, la condición promedio de presión entre 0,6 – 8 bar.

2.2.4 Naturaleza, composición y geometría

La naturaleza, composición y geometría del material son aspectos que, del mismo modo que las condiciones de operación, deben considerarse si el objetivo es analizar todos los aspectos geométricos para desarrollar un dispositivo ITM que permita pasar a una escala superior.

Naturaleza y composición

En el presente sub-apartado se procede a describir el estado actual de aquellos materiales cerámicos que son aptos para la fabricación de membranas de intercambio iónico. Para ello, las características que debe presentar un buen material como membrana ITM [Mancini 2011; Bose 2009; A.F. Sammells 2006] son:

- Alta selectividad y permeabilidad para el transporte de componentes específicos. En este caso, el material debe presentar una permeabilidad al oxígeno muy superior a la del nitrógeno.
- Presentar elevada conductividad de iones oxígeno, así como elevada conductividad de electrones.
- Bajo coste, bajo requerimiento energético y simplicidad operativa.
- Buena estabilidad térmica y química en condiciones operativas.
- Construcción con una capa lo más fina posible, pero con la suficiente fuerza y robustez para evitar el fallo mecánico.

En la siguiente tabla se resume los valores recomendados de cada una de estas propiedades, con vista a conseguir un correcto funcionamiento, incluyendo los valores máximos y mínimos.

Tabla 2-6 Propiedades de materiales para ser utilizados como membranas cerámicas de transporte de oxígeno [A.F. Sammells 2006]

| Propiedad | Unidad | Máximo | Mínimo | Valor adecuado |
|--|---------------------|-----------|-----------|----------------------|
| Conductividad iónica de oxígeno | S/cm | N/A | 1 | 2 – 4 |
| Conductividad electrónica | S/cm | N/A | 5 | 20 – 500 |
| Coefficiente de intercambio superficial de oxígeno | cm/s | N/A | 10^{-7} | $10^{-5} - 10^{-7}$ |
| Coefficiente de expansión térmica | ppm/k | 20 | 8 | 12 – 17 |
| Coefficiente de expansión química | % | 0,25 | -0,25 | 0 – 0,01 |
| Velocidad de deformación | cm/s | 10^{-8} | N/A | $10^{-9} - 10^{-11}$ |
| Tolerancia en CO ₂ | bar CO ₂ | N/A | 0,1 | 0,6 – 1 |

Entre los muchos tipos de estructuras disponibles, los materiales de tipo fluorita o perovskita son los mejores en términos de propiedades de permeación de oxígeno [Grabowska 2016; Blanco and Fuertes 2015; García 2012; Escolástico 2012]. Otros compuestos que disponen de buenas propiedades de conducción mixta son lo que presentan estructuras como pirocloro ($A_2B_2O_7$), brownmillerita ($A_2B_2O_5$), series Ruddlesden-Popper ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$), estructuras ortorrómbicas tipo K_2NiF_4 y compuestos tipo $Sr_4Fe_{6-x}Co_xO_{13}$. No obstante, dichos materiales no presentan tan buenas propiedades como la fluorita o perovskita, por lo que resultan de menor interés en el campo de la separación de oxígeno quedando, por tanto, fuera del alcance de esta Tesis doctoral. En la Figura 2-10, se presenta un esquema en el que se incluyen las estructuras más utilizadas para fabricar una membrana de

conducción mixta de tipo Fluorita y Perovskita, incluyendo las abreviaturas de las especies químicas utilizadas durante la síntesis del material mediante dopaje⁵. Así mismo, en dicha figura se ha incluido las especies químicas que pueden sustituir, total o parcialmente, a las especies principales que constituyen a la estructura de la membrana.

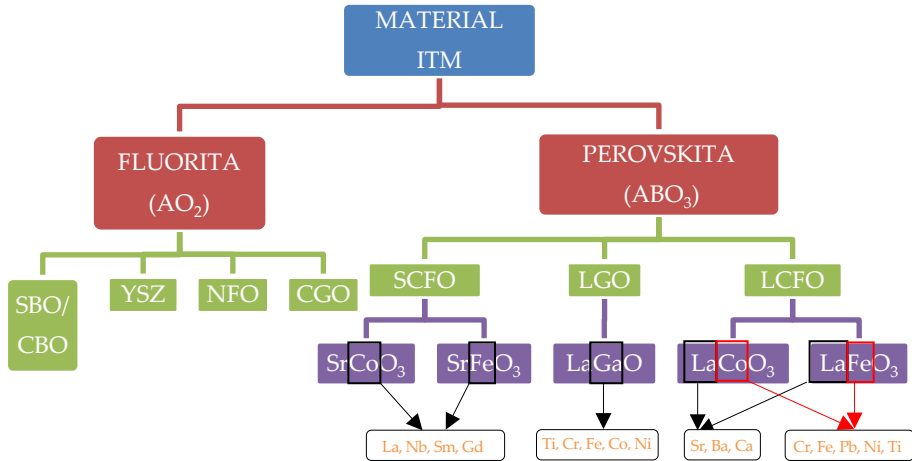


Figura 2–10 Estructuras químicas típicas de una membrana ITM, incluyendo las especies químicas que pueden utilizarse para el dopaje [*Elaboración propia*]

A continuación se procede a describir las características, ventajas e inconvenientes de cada una de las estructuras incluidas en la Figura 2-10:

- Fluorita

La estructura tipo fluorita (AO_2), consiste en una estructura cúbica (Figura 2–11) de caras centradas donde todas las posiciones tetraédricas simples están ocupadas por los aniones mientras que los cationes forman un empaquetado cúbico compacto. De esta manera, los cationes tienen una coordinación hexaédrica y ocupan los vértices, dejando a los aniones en el centro.

⁵ Llámese “dopaje” a la adición de una cierta cantidad de distintas especies químicas durante la síntesis de la membrana ITM.

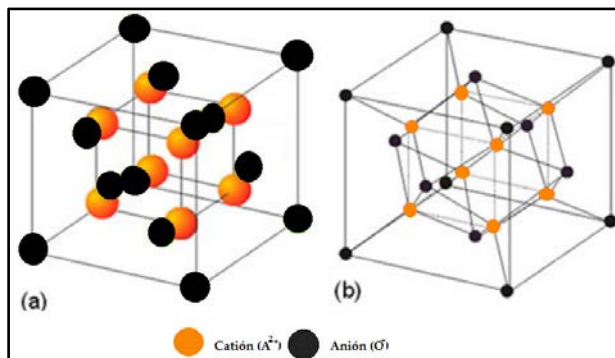


Figura 2–11 Estructura de la fluorita: 3 dimensiones (imagen de la izquierda), proyección sobreplano (imagen de la derecha) [Adaptado de T.C 2006]

Un aspecto a destacar de los materiales con estructura fluorita es que poseen alta conductividad eléctrica, debido principalmente a la movilidad de los iones de oxígeno. Además, tiende a presentar cationes ocupando todos los sitios catiónicos mientras que muchos de los espacios de oxígeno quedan vacíos. Estas vacantes de oxígeno en la estructura cristalina son los efectos puntuales dominantes y responsables de la conducción iónica, permitiendo su uso como membrana ITM [García 2012; Gil 2006].

Los materiales más conocidos de este tipo de estructura son el óxido de bismuto estabilizado (SBO) o $Ce_{1-x}B_xO_{2-x}$ (B=Lantánidos) por su elevada conductividad iónica y estabilidad química frente a materiales tipo perovskita. Así mismo, la fluorita comúnmente conocida como YSZ (óxido de circonio (ZrO_2) estabilizado con itrio (Y_2O_3), es bastante utilizada en los procesos de separación por su bajo precio y alta disponibilidad [M. Balanguer et al. 2013; Foy 2007; Gil 2006]. Recientemente, se están realizando una serie de investigaciones en las que se realizan mezclas de materiales de fluorita $NiFeO_4$ (NFO) con $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO) con vista a obtener un compuesto estable a los gases ácidos como el CO_2 [M. Balanguer et al. 2013].

Las propiedades de estos materiales han sido ampliamente estudiados [Carolan et al. 2001; Subbarao et al.1984] y, como conclusión de estos estudio se puede decir que la principal ventaja de estos materiales es su elevada estabilidad química y térmica en comparación con la mayoría de las perovskita, lo que implica a que

sean capaces de tolerar condiciones más extremas en un dispositivo de separación de oxígeno. También muestran una buena toleración tanto al CO₂ como al vapor. La dificultad se encuentra, por un lado, en el coste de estos materiales que imposibilita su incorporación a dispositivos comerciales. Así mismo, resulta difícil encontrar un material electrónicamente conductor, lo cual conlleva que el flujo de oxígeno permeado sea inferior con respecto al grupo perovskita [Foy 2007; Carolan et al. 2001], $6 \cdot 10^{-11}$ - $1,19 \cdot 10^{-5}$ mol/scm² frente a $1 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$, respectivamente⁶.

- Perovskita

El segundo tipo de material objeto de estudio y, más comúnmente utilizado para este tipo de aplicaciones, es la **estructura tipo perovskita (ABO₃)**. Adicionalmente, este tipo de material es el nombre de un grupo de cristales que toman la misma estructura o, lo que es lo mismo, las perovskitas cerámicas (sólidos que combinan elementos metálicos con no metálicos) que tienen la disposición atómica de CaTiO₃. Por lo general, presentan comportamiento aislante y una amplia gama de propiedades ferro, piezoeléctricas, piroeléctricas y efectos electroópticos. Por tanto, estos materiales han sido utilizados como materiales eléctricos, estructurales, magnéticos y refractarios en numerosas aplicaciones [Grabowska 2016; Blanco et al. 2015].

En su forma ideal, las perovskitas presentan una expresión generalizada ABX₃, formando estructuras cúbicas compuesta por una mezcla de dos o más elementos intercalados en las posiciones A y B de dicha estructura [Médecine et al. 2011; Donkelaar 2015; Foy 2007]. Los átomos A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva), a diferencia del átomo X que son aniones no metálicos (iones con carga negativa, generalmente oxígeno). El catión A, átomo de mayor radio atómico de la estructura, se encuentra en el centro del cubo; el catión B, con un radio iónico más pequeño, ocupa los ocho vértices mientras que en el centro de las aristas de la celda cúbica se encuentran centrados los aniones del oxígeno, tal como se observa en la Figura 2-12.

⁶ Valores promedios obtenidos tras analizar los datos operativos comprendidos entre las Tablas 2-8 y 2-12

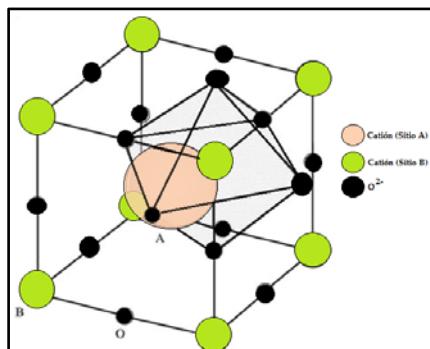


Figura 2–12 Estructura de la perovskita [Adaptado de Alarcon 2011]

En el caso de la posición A, los elementos que pueden ser utilizados son los pertenecientes al grupo de los alcalinos o alcalinotérreos como calcio, bario, potasio, estroncio o, en general, al grupo de tierras raras como el grupo de los lantánidos correspondientes a los elementos de transición interna (Figura 2-13). La selección de A se basa en lograr una baja expansión de la fase densa con la temperatura [Bose, 2009]. En este sentido, el cobre proporciona un mejor control sobre los cambios dimensionales frente a la mezcla de cobalto y hierro.

| Alcalino-térreos (A) | | | | | | | | | | Posición | | | | | | | | | | He | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----------|----|----|----|----|-------|-------|-----------|-----|-----|---------|-----|-----|----|----|-----|----|----|----|---|---|---|-----|---|----|---|---|
| H | Li | Na | K | Rb | Cs | Fr | Be | Mg | Ca | Sr | Ba | Ra | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | B | C | N | O | F | Ne | | |
| -1,1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 4 | 3,4,5 | 2,3,6 | 2,3,4,6,7 | 2,3 | 2,3 | 1,2,3,4 | 2,3 | 2,3 | 2 | 3 | 2,4 | - | - | - | - | - | 3 | 2,4 | - | - | - | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

En cuanto a la posición de B de la estructura de la perovskita, los elementos que pueden ocupar dicha posición son metales de transición como Fe, Mn, Cr, Mo y Co, puesto que se ha demostrado que poseen una excelente conductividad de iones de oxígeno y alta permeabilidad de este mismo gas [Leo et al. 2009]. Su estructura ortorrómbica permite que esta sea muy estable a altas temperaturas [Médecine et al. 2011; Leo et al. 2009].

En un marco donde la estructura tipo perovskita presenta una amplia gama de variantes, la mayoría de los materiales incluye familias importantes como “Sr (Co, Fe) O_{3-δ} o SCFO”, “La (Co, Fe) O_{3-δ} o LCFO” y “LaGaO_{3-δ} o LGO”. El aumento de la conductividad iónica y/o la conductividad electrónica y la mejora de la estabilidad de los materiales son las principales tareas en el desarrollo actual de los materiales y membranas, puesto que influye significativamente en la permeabilidad del oxígeno [Médecine et al. 2011; Li 2007]. Estudios recientes muestran que los materiales más prometedores son los siguientes:

1) Sr (Co, Fe) O_{3-δ} (SCFO)

Los óxidos de perovskita basados en materiales SrCoO₃ y SrFeO₃ han sido estudiados extensamente, ya que presentan una alta velocidad de permeación de oxígeno (0,023 mol/m²·s a 850°C [Li, 2007]) frente a otros óxidos. Según los estudios, las propiedades de estos materiales son muy dependientes de las composiciones químicas, pudiendo cambiar sustancialmente cuando el Sr es parcialmente sustituido por otros iones metálicos con diferentes valencias usando estrategias de dopaje. En consecuencia, el catión de dopaje y su concentración afectan notablemente al rendimiento, incluyendo la conductividad eléctrica total, el número de transferencia iónica y la estabilidad de fase. La deficiencia de cationes en el sub-conjunto B de SCFO tiene una menor influencia sobre la permeabilidad en comparación con la del subconjunto A. Tanto la permeabilidad al oxígeno como la conductividad iónica de los óxidos disminuyen al mismo tiempo que disminuyen el radio medio de los cationes en el subconjunto A. Por ejemplo, los materiales Sr_{0,7}M_{0,3}CoO_{3-δ} (M = La, Nd, Sm, Gd), la secuencia por la que se reduce es La > Nd > Sm > Gd.

Además del efecto de la conductividad iónica y electrónica, la permeabilidad a través de este tipo de materiales depende de la tasa de intercambio de oxígeno entre los óxidos y la fase gaseosa. En consecuencia, algún tipo de modificación de la superficie de los óxidos como un tratamiento con ácido podría mejorar mucho la

permeabilidad al oxígeno. Miura et al. atribuyeron este resultado a la eliminación de algunas impurezas, como SrO, por el tratamiento con ácido [Li 2007].

2) La (Co, Fe) O_{3-δ} (LCFO)

Las cerámicas basadas en la estructura llamada LCFO son otro tipo de conductores mixtos donde su conductividad iónica es mucho más baja que la electrónica (pudiendo alcanzar un valor de hasta 1.000 S/cm). Por lo tanto, la conductividad iónica es el factor limitante de caudal para el permeado de oxígeno. En comparación con el SCFO, la permeabilidad de este material es mucho menor, aunque los problemas derivados por los SCFO se ven minimizados [Médecine et al. 2011; Li 2007].

Al igual que en los materiales SCFO, los cationes de este tipo de estructuras pueden ser sustituidos parcialmente. En este caso, el catión La del material puede ser parcialmente sustituidos por cationes metálicos M²⁺ (Sr, Ba, Ca) y en el caso de la posición del catión B, la sustitución parcial por otros cationes incluyen galio, cromo, hierro, plomo o níquel. La sustitución parcial del catión B fue estudiado por Kharton et al [Li 2007] y demostraron que los flujos de permeación de oxígeno, las conductividades y expansiones térmicas de LaCo_{1-x}Cr_xO₃ disminuyen con el aumento de cromo. Su estudio demostró que la introducción de níquel en el cobalto provocaba una fuerte disminución en la conductividad iónica y un aumento de la conductividad electrónica. Finalmente, la sustitución del cobalto por titanio en los óxidos condujo a un aumento en la expansión térmica, así como de conductividades iónicas y electrónicas del oxígeno.

3) LaGaO₃ (LGO)

En el caso de las cerámicas con estructura del tipo LGO, su conductividad iónica es mucho más elevada frente a la conductividad electrónica [Kharton et al. 1999]. LaGaO₃ también muestra un coeficiente de expansión térmica relativamente baja (TEC) y un gran dominio electrolítico [Li 2007]. Kharton et al. investigaron los efectos de los diferentes dopantes catiónicos (titanio, cromo, hierro, cobalto, níquel) y las concentraciones de contaminantes sobre las propiedades fisicoquímicas y de transporte de los materiales a base de LaGaO₃. Según dichos estudios, la sustitución de Ga con cationes de valencia más altos (titanio, cromo) disminuye la conductividad iónica, mientras que pequeñas cantidades de hierro o cobalto (~ 5%)

aumentan la conductividad iónica. Las perovskitas $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ ($x=0,2-0,5$) tienen flujos de permeación de oxígeno significativos, así como coeficientes de expansión térmica [Li 2007].

En resumen, la estructura perovskita presenta una serie de características y propiedades en base a su composición ideal basada en la forma ABX_3 . El número de estructuras derivadas de la perovskita se incrementa notablemente cuando se considera la sustitución catiónica parcial en la estructura ABX_3 , dando lugar a nuevas estructuras conocidas como perovskitas complejas. Si la sustitución sólo tiene lugar en un sitio cristalográfico, por ejemplo, $\text{A}(\text{BB}')\text{O}_3$ o $(\text{AA}')\text{BO}_3$ donde A, A', B y B' son cationes diferentes, se denominan perovskitas dobles. Si la sustitución se da simultáneamente en ambos sitios, $(\text{AA}'\text{BB}')\text{O}_3$, se denominan perovskitas cuádruples como es el caso de la membrana de conducción mixta preferida cuya composición es del tipo " $\text{La}_x\text{A}'_x\text{Co}_y\text{Fe}_y\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ " [Bose 2009]. Esta composición también proporciona una resistencia superior en presencia de humedad y existen estudios en los que se describen las elecciones de los cationes A, A', B y B', en un régimen de temperatura, para superar los problemas de la degradación de los óxidos causados por el efecto del dióxido de carbono [Bose 2009]. En cuanto a impurezas como el dióxido de azufre, sería aconsejable considerarlo puesto que pueden atacar a las membranas y reducir el rendimiento y el contenido de oxígeno permeado. Aunque existen pocas investigaciones al respecto, se ha observado que cada composición de membrana tiene un umbral crítico en cuanto al SO_2 que, por encima de dicho valor, el dióxido de azufre reaccionará con alguna especie reactiva presente en el material [Bose 2009].

A continuación, en las Tablas 2-8, 2-9, 2-10, 2-11 y 2-12 se presentan los valores característicos de los materiales ITM estudiados en las últimas décadas por distintos investigadores.

Tabla 2-7 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo fluorita y perovskita registrados en la bibliografía

| Composición | Conductividad (800 -1.000°C) σ (S/cm) | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|--|---|--|---|
| 60 NF ₂ O ₄ -40 CeTb _{0,8} O _{2-δ} , 0,7 <i>mm</i> | | (12,61 – 14,84) × 10 ⁻³ | Balanguer, 2013 |
| 40 NF ₂ O ₄ -60 CeTb _{0,8} O _{2-δ} , 0,7 <i>mm</i> | | | |
| Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95} , 1,35 mm | | (6 × 10 ⁻⁷ – 5,95 × 10 ⁻³) | Ramanchabdra, 2016 |
| Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95} , 1,2-0,03 mm | | (0,05-119) × 10 ⁻³ | Zang, 2015 Corbel, 2005 |
| BaBi _{0,5} Co _{0,2} Fe _{0,3} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (2,789 – 5,589) × 10 ⁻³ | Chao, 2000 |
| BaBi _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,4} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (3,064 – 5,98) × 10 ⁻³ | |
| BaBi _{0,2} Co _{0,2} Fe _{0,6} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (29,68 – 14,8) × 10 ⁻³ | |
| BaCe _{0,4} Fe _{0,6} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (0,74 – 1,786) × 10 ⁻³ | |
| BaCe _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (0,94 – 2,902) × 10 ⁻³ | Sunarso, 2008 |
| BaCe _{0,15} Fe _{0,85} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (1,68 – 3,891) × 10 ⁻³ | |
| BaFeCoZrO _{3-δ} , 1,5 mm | | | Doz, 2009 |
| Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} , 1,5 mm | 0,06 – 0,1 | (0,67 – 1,15) × 10 ⁻³ | Chen, 2014 Baumann 2011; Li, 2006; Chao, 2000b |
| Ba _{0,5} Sr _{0,5} Zn _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} , 1,45 mm | | (11,16 – 26,04) × 10 ⁻³ | Sunarso, 2008 |

Tabla 2-8 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía(cont. a)

| Composición | Conductividad (800-1.000 °C) σ (S/cm) | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|---|---|--|----------------------------|
| Ba _{0,5} Ti _{0,2} Co _{0,4} Fe _{0,8} O _{3-δ} , 1,2 mm | | (6,696) x 10 ⁻² | Sunarso, 2008 |
| Ba _{0,5} Ti _{0,2} Co _{0,5} Fe _{0,3} O _{3-δ} , 1,2 mm | | (4,836) x 10 ⁻² | |
| SrCo _{0,33} Fe _{0,67} O _{3-δ} , 1,5 mm | ≈ 100 | (0,89 - 2,06) x 10 ⁻² | Li, 2006 |
| SrCo _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} , 1,5 mm | ≈ 100 | (4,3 - 9,3) x 10 ⁻³ | Shao, 2008 |
| SrFeCo _{0,5} O _x , 2,9 mm | 17 - 7 | (29,68 - 14,8) x 10 ⁻³ | Balul, 2006 |
| SrCo _{0,89} Fe _{0,1} Cr _{0,01} O _{3-δ} , 1,4 mm | | 4,7 x 10 ⁻³ | Kharton, 1999 |
| SrCo _{0,85} Fe _{0,1} Cr _{0,05} O _{3-δ} , 1,4 mm | | 5,2 x 10 ⁻³ | |
| SrCo _{0,8} Ti _{0,2} O _{3-δ} , 1,4 mm | ≈ 63,1 - 100 | 4,5 x 10 ⁻³ | Li, 2006; Shao, 2008 |
| SrCo _{0,8} Ti _{0,05} O _{3-δ} , 1,4 mm | | 4,8 x 10 ⁻³ | |
| Gd _{0,6} Sr _{0,4} CoO _{3-δ} , 1,14 mm | | 1,179) x 10 ⁻² | Li, 2006; Sunarso, 2008 |
| CaFe _{0,2} Ti _{0,8} O _{3-δ} , 1,14 mm | 0,06 - 0,1 | (0,32 - 7,79) x 10 ⁻⁵ | Li, 2006; Sunarso, 2008 |
| SrCo _{0,8} Ti _{0,2} O _{3-δ} | ≈ 63,1 - 100 | | Li, 2006 |
| SrCo _{0,9} Nb _{0,2} O _{3-δ} | | 28 x 10 ⁻³ | Zang, 2008 |
| SrM _{0,3} CoO _{3-δ} , 1,4 mm | a 880 °C | (2,6 - 0,41) x 10 ⁻³ | Li, 2006 |
| M (La, Nd, Sm, Gd) | | | |

Tabla 2-9 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía a una temperatura entre 800 – 1.000°C (cont. b)

| Composición | Conductividad (800–1.000 °C) σ (S/cm) | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|--|---|--|---------------|
| $SrFeCo_{0,5}O_{3-\delta}$, 2,9 mm | 7-17 | $(18,55) \times 10^{-3}$ | Balul, 2006 |
| $Sr_{0,97}Fe_{0,8}Ti_{0,2}O_{3-\delta}$, 1,0 mm | 10 – 31,6 | $(0,66 – 3,98) \times 10^{-3}$ | Li, 2006; |
| $Sr_{0,97}Fe_{0,4}Ti_{0,6}O_{3-\delta}$, 1,0 mm | ≈ 1 | $(0,25 – 1,12) \times 10^{-3}$ | Kharton, 1999 |
| $SrLa_xCoO_{3-\delta}$, 1,4 mm ($x=0,3-0,35$) | | $(2,8 – 1,71) \times 10^{-3}$ | Li, 2006 |
| $La_{0,6}Ca_{0,4}CoO_{3-\delta}$ | | $3,54 \times 10^{-6}$ | Lemes, 2014 |
| $LaCoMO_{3-\delta}$, 1,0 mm | ≈ 800 | $1,86 \times 10^{-3}$ | Li, 2006 |
| $LaCo_{0,9}Cr_{0,1}O_{3-\delta}$, 1,4 mm | 400 – 500 | $(0,4 – 0,8) \times 10^{-3}$ | |
| $LaCo_{0,8}Cr_{0,2}O_{3-\delta}$, 1,4 mm | ≈ 355 | | Li, 2006; |
| $LaCo_{0,7}Cr_{0,3}O_{3-\delta}$, 1,4 mm | 316 – 355 | | Kharton, 1999 |
| $LaCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, 1,5 mm | | $1,1 \times 10^{-5}$ | Teraoka, 1988 |
| $LaCo_{0,4}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$, 1,5 mm | | 0 | Teraoka, 1985 |
| $LaCo_{0,6}Cr_{0,4}O_{3-\delta}$, 1,4 mm | 158 – 200 | | Li, 2006 |
| $LaCo_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$ | ≈ 1.000 | $(0,4 – 1,2) \times 10^{-3}$ | Li, 2006 |
| $LaCo_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-\delta}$, 1,0 mm | 630 – 794 | | |
| $LaFe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$, 1,0mm ($x=0,2-0,5$) | 50 – 316 | $(0,43 – 8,6) \times 10^{-4}$ | Li, 2006 |

Tabla 2–10 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía a una temperatura entre 800 – 1.000°C (cont. c)

| Composición | Conductividad σ (S/cm) | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|--|----------------------------------|--|--------------------|
| LaCo _{0,7} Fe _{0,1} Ni _{0,1} O _{3-δ} | 630 – 660 | (0,46 – 1,08) × 10 ⁻⁵ | |
| LaCo _{0,8} Fe _{0,1} Ni _{0,2} O _{3-δ} | 760 – 800 | (1,68 – 3,20) × 10 ⁻⁵ | |
| LaCo _{0,6} Fe _{0,2} Ni _{0,3} O _{3-δ} | 530 – 580 | (0,27 – 1,17) × 10 ⁻⁵ | Li, 2006 |
| LaCo _{0,5} Fe _{0,2} Ni _{0,3} O _{3-δ} | 470 – 500 | (1,57 – 3,11) × 10 ⁻⁵ | |
| La _{0,3} Sr _{0,7} CoO _{3-δ} , 1,15 mm | | | |
| La _{0,2} Sr _{0,8} CoO _{3-δ} , 0,5 mm | | (0,32 – 1) × 10 ⁻² | Li, 2006 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} CoO _{3-δ} , 2 mm | 0,028 – 0,003 | 5,011 × 10 ⁻⁴ | Van der Haar, 2007 |
| La _{0,5} Sr _{0,5} CoO _{3-δ} , 2 mm | 0,27 – 0,18 | 1,99 × 10 ⁻⁷ | |
| La _{0,5} Sr _{0,5} CoO _{3-δ} , 2 m | 0,2 – 0,04 | 5,012 × 10 ⁻³ | |
| La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} | 252 | (0,3 – 3,0) × 10 ⁻² | García-Fayos, 2015 |
| La _{0,4} Sr _{0,6} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} | 219 | | Li, 2006 |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} | 120 | (1,1 – 8,9) × 10 ⁻² | Bosé, 2009 |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} | 310 | (2,5 – 8,3) × 10 ⁻² | Dexter, 2009 |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} | | (1,9 – 6,6) × 10 ⁻⁴ | |
| La _{0,6} Sr _{0,8} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} | | 4,46 × 10 ⁻⁵ | |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Co _{0,6} Cu _{0,4} O _{3-δ} | 250 – 600 | (1,2 – 6) × 10 ⁻³ | Li, 2006 |
| La _{0,9} Pb _{0,1} FeO _{3-δ} , 1,0 mm | 0,5 – 0,8 | (1 – 2) × 10 ⁻⁴ | Li, 2006 |
| La _{0,8} Pb _{0,2} FeO _{3-δ} , 1,0 mm | 2,5 – 4,0 | a 1.000 °C | Li, 2006 |
| La _{0,7} Pb _{0,3} FeO _{3-δ} , 1,0 mm | 3,5 – 5,0 | | Li, 2006 |

Tabla 2-11 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía (cont. d)

| Composición | Conductividad (800 – 1.000 | | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|--|----------------------------|-----------------|--|----------|
| | °C) | σ (S/cm) | | |
| La _{0,6} Pb _{0,4} FeO _{3-δ} , 1,0 mm | | ≈ 17 | | Li, 2006 |
| LaGa _{0,8} Ni _{0,2} O _{3-δ} | | ≈ 2 | (4,47 – 8,91) × 10 ⁻⁴ | Li, 2006 |
| LaGa _{0,5} Ni _{0,5} O _{3-δ} | | 20 – 32 | | |
| LaGa _{0,4} Co _{0,6} O _{3-δ} | | 12,6 – 63 | | Li, 2006 |
| LaGa _{0,6} Co _{0,4} O _{3-δ} | | 2 – 4 | | |
| LaGa _{0,85} Mg _{0,15} O _{3-δ} | | 0,02 – 0,09 | | Li, 2006 |
| LaGa _{0,4} Mg _{0,2} Cr _{0,4} O _{3-δ} | | 0,32 – 0,33 | | |
| LaGa _{0,4} Mg _{0,2} Fe _{0,4} O _{3-δ} | | ≈ 5 | | |
| LaGa _{0,4} Mg _{0,2} Co _{0,4} O _{3-δ} | | ≈ 18 | (5 – 6,31) × 10 ⁻⁴ | |
| LaGa _{0,3} Mg _{0,1} Co _{0,6} O _{3-δ} | | 79 – 126 | (0,04 – 1) × 10 ⁻⁴ | |
| LaGa _{0,4} Mg _{0,25} Co _{0,35} O _{3-δ} | | 9 – 10 | (3,8 – 5) × 10 ⁻⁴ | |

A parte de las características mencionadas anteriormente, los óxidos tipo perovskita o relacionados tienen todavía algunas desventajas como:

- Relativa baja permeabilidad al oxígeno. La velocidad de penetración de oxígeno de la mayoría de los materiales de esta clase es inferior a 0,0074 mol/m²·s (1 cm³/cm²·min).
- Presentan una mayor permeabilidad al oxígeno en condiciones oxidantes, pero es termodinámicamente y/o dimensionalmente inestable bajo grandes gradientes de potencial químico de oxígeno tales como aire o metano.
- Muestran una alta reactividad con especies de gases tales como CO₂ a temperaturas inferiores a 1.000 K, lo que lleva a la degradación de dicho

material transcurrido un tiempo. En este sentido, los materiales con niveles altos de dopaje de Sr, Ca o Ba tienen baja tolerancia al dióxido de carbono, sufriendo importantes degradaciones, como consecuencia a su gran facilidad a formar carbonatos. Por el contrario, la mayoría de las perovskitas de hierro tiene una buena estabilidad en los límites de exposición de un dispositivo de separación de oxígeno [Sammells, 2006]. Teniendo en cuenta las especies que podría estar presentes en el material perovskita, las propiedades de interés de los materiales siguen una tendencia sistemática, tal como se observa en la Tabla 2-12, donde el primer elemento enumerado da como resultado el parámetro de valor más alto y el último es el valor más bajo.

Tabla 2-12 Tendencia que presentan los elementos de la perovskita [Sammells, 2006]

| Propiedad | Elementos |
|--|------------------------|
| Conductividad iónica de oxígeno | Co, Fe, Ga, Mn, Cr, Ti |
| Conductividad electrónica | Co, Fe, Mn, Cr, Ga, Ti |
| Coefficiente de intercambio superficial de oxígeno | Co, Fe, Ga, Mn, Cr, Ti |
| Coefficiente de expansión térmica | Co, Fe, Mn, Cr, Ga, Ti |
| Coefficiente de expansión química | Co, Fe, Mn, Cr, Ga, Ti |
| Velocidad de deformación | Ti, Ga, Cr, Mn, Fe, Co |
| Tolerancia en CO ₂ | Ti, Ga, Cr, Mn, Fe, Co |

Geometría

La arquitectura de una membrana es tan variada como el tipo de material a seleccionar e, igualmente importante, para conseguir un correcto y adecuado dispositivo de transporte de oxígeno. En este sentido, el concepto de geometría puede considerarse desde dos puntos de vista: por un lado, se analizará el aspecto físico interno que presenta la membrana tras su sinterización; y por el otro, el modo de empaquetamiento que se somete el material.

Atendiendo al aspecto de la membrana, la configuración típica que suelen presentar es una estructura compuesta por múltiples capas. Cuando una membrana presenta este tipo de configuración se la denomina como membrana asimétrica. Como se ilustra en la Figura 2–14, primero se prepara una capa de un material electro-catalizador para proporcionar resistencia mecánica y una cinética apropiada para maximizar el flujo; seguido por un recubrimiento de una o más capas intermedias de poro fino para facilitar la transferencia de oxígeno fuera de la membrana; finalmente, se encuentra una capa fina y densa de la membrana soportada por una capa macroporosa [Dhavanesan *et al.* 2014; Li 2007; A.F. Sammells 2006].

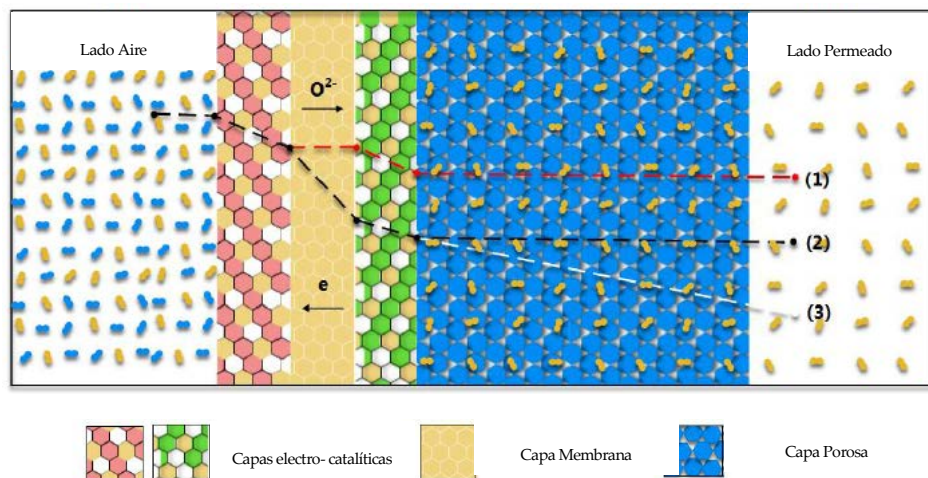


Figura 2–14 Estructura típica de una membranas de transporte iónico [Dhavanesan *et al.* 2014]

Un aspecto a destacar sobre el material poroso es que puede ser un inerte porque no es químicamente activo en el transporte de oxígeno. Esto permite el uso de materiales menos costosos y con mejores características de resistencia [Dhavanesan *et al.* 2014; Bose 2009; A.F. Sammells 2006]. Por otra parte, recientes estudios afirman que la capa electro-catalítica puede ser preparada con actividad catalítica por infiltraciones de nanopartículas de materiales porosos, dando como resultado capas catalíticas de alto rendimiento [Dhavanesan *et al.* 2014].

En cuanto al aspecto geométrico desde el punto de vista del sistema, convencionalmente el material está empaquetado en un dispositivo denominado “módulo de membrana”, el cual presenta distintas configuraciones. Las características que dicho módulo debe presentar son: alta densidad de embalaje, bajo coste de producción, bajo consumo energético y buen control ante variaciones de concentración [A. Basiles 2011; A.F. Sammells 2006]. Debe tenerse en cuenta que, aunque hoy en día, cada uno de las configuraciones existentes están diseñadas para una aplicación específica, la elección del módulo de la membrana depende de [Da Costa et al. 2013; A. Basiles 2011; Drioli et al., n.d]:

- Tipo de problema de separación.
- Facilidad de limpieza, mantenimiento y operación.
- Compactidad del sistema.
- Factor de escala y posibilidad de reemplazo de membrana.

Además del módulo y de la estructura que debe presentar la membrana, es necesario incluir un colector metálico para la recogida de la corriente permeada. Como consecuencia de la gran diferencia de presión a través del módulo, los requisitos de las juntas de “metal-cerámico” o “cuarzo-cerámico” son extremadamente exigente, pudiendo obtenerse una importante disminución en la pureza del producto ante una leve fuga. Por tanto, el sellado seleccionado debe ser químicamente resistente con características mecánicas, químicas y de expansión similar a las del material de la membrana. En este sentido, existen investigaciones que proponen un sellado de oro [García-Fayos et al. 2015; Chen 2014; Serra et al. 2013; Habib et al. 2013; Engels et al. 2010], vermiculita [Meng 2013], plata [Zhu et al. 2009] e incluso de silicona [Tan et al. 2008], aunque la mayoría se decanta por la primera opción. En cuanto a la expansión térmica, el coeficiente de la cerámica debe coincidir con el del colector metálico [A.F. Sammells 2006].

En cuanto a la tipología de los módulos se encuentran: tipo “plana con forma de disco o plate and frame”, “en espiral” o “tubulares” (Figura 2-15 y Figura 2-16), aunque las de tipo espiral no despiertan interés en las membranas ITM. Dentro de las membranas tubulares se pueden distinguir entre: fibras huecas (diámetro de fibra inferior a 0,5 mm), capilares (diámetro de fibra comprendido entre 0,5 y 10 mm) y tubulares (diámetro de fibra > 10 mm).

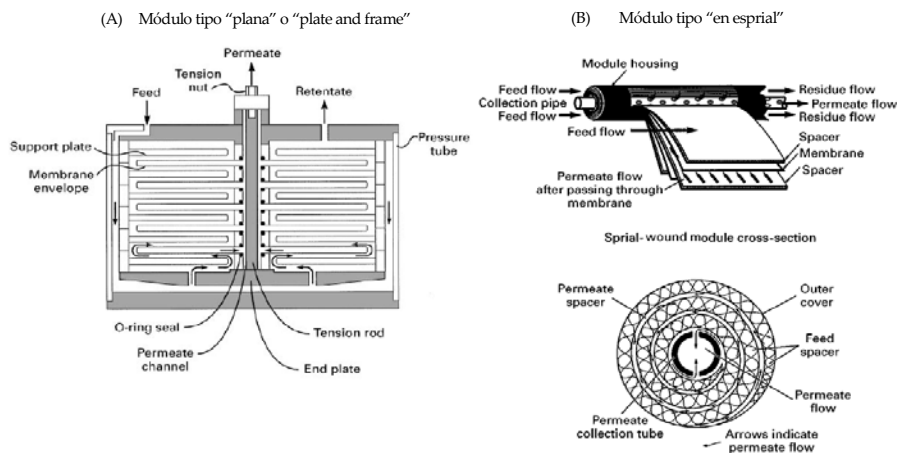


Figura 2–15 Esquemas de los módulos de (lado A) y "en espiral" (lado B) para la permeación de gases [Baker 2002]

En el diseño tipo "plate and frame", mostrado en la Figura 2-15 A, se presenta una serie de discos de membrana apilados, una encima de otras, dejando una separación entre ellas (mediante separadores) y soportados en placas conectadas por un vástago de tensión. Este tipo de membranas presentan un sencillo proceso de fabricación, utilizando métodos convencionales de prensado estático [Médecine et al. 2011]. La geometría es tal que, la alimentación que entra en un extremo del módulo, pasa secuencialmente sobre toda el área de la membrana, mientras que la corriente de permeado se recoge en un colector central. En cuanto a un sellado eficaz, este tipo de configuraciones tienen problemas para conseguirlo, debido a la elevada presión diferencial y a las elevadas áreas de sellado requeridas. Así mismo, las membranas planas pueden sufrir deformaciones del tipo flexión que, a corto plazo, pueden provocar fallos.

En el caso de los módulos de espiral, aunque su principal aplicación es la ósmosis inversa, también se está usando en procesos de ultra-filtración y separación de gases. El diseño mostrado en la Figura 2-15 B es el más común, donde la membrana se encuentra enrollada alrededor de un tubo central perforado de recogida. El módulo, a su vez, se coloca dentro de un recipiente de presión, y la

alimentación se hace circular axialmente por el módulo a través de la envolvente de membrana. Una parte de la alimentación penetra en la envoltura de la membrana, gira en espiral hacia el centro del módulo y sale a través del tubo de recogida.

Finalmente, una configuración tubular se caracteriza por presentar una geometría fácil de operar [A.F. *Sammells 2006*]. En cuanto a la tipología, el diámetro de la fibra es la principal diferencia entre membranas capilares, fibra hueca o tubulares, siendo su proceso de fabricación bastante similar y sencillo. Como se observa en la Figura 2-19, esta configuración puede presentar diferentes diseños operacionales y, básicamente, consiste en un tubo o tubos porosos recubiertos superficialmente por la membrana densa y selectiva con un soporte de acero o de plástico capaz de soportar la presión aplicada. Como consecuencia de la elevada presión diferencial, la configuración tipo tubular presenta:

- Un sellado de materiales difícil, aunque el requerimiento de área de sellado por unidad de área superficial de membrana es pequeño. La dificultad radica en las altas exigencias con respecto a los materiales, ya que tienen que operar en condiciones bastantes extremas en términos de un ambiente oxidante en combinación con una alta temperatura.
- Tensiones generadas por el gradiente de presión relativamente simétrica, dando lugar a que la cerámica esté bajo un estado de compresión.
- Si el soporte no es lo suficientemente robusto para tolerar la combinación de alta presión y temperatura, se podría tener lugar una deformación por fluencia de los tubos.

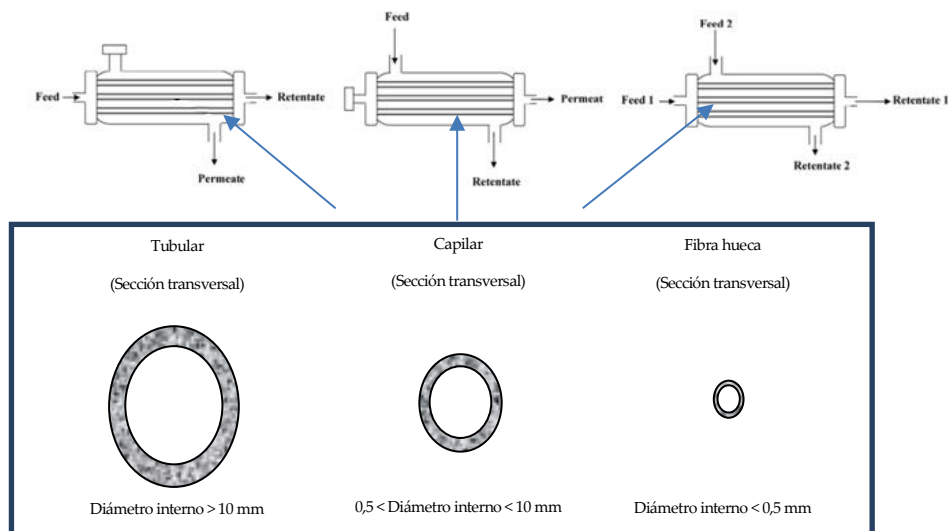


Figura 2-16 Esquemas de configuración tubular con distintos diseños operacionales [Jolomi 2012; Drioli et al., n.d.]

Finalmente y, para concluir con el aspecto geométrico de las membranas ITM, se adjunta la Tabla 2-13 donde se resume las propiedades y características de los módulos anteriormente mencionado. Es importante dejar claro que, sea cual sea la configuración adoptada para la separación de oxígeno, todos los diseños e investigaciones se marcan como objetivo contener la mayor área de interfase posible en un volumen reducido, conservando su integridad física y química.

Tabla 2–13 Propiedades y característica de las distintas configuraciones de módulos de membranas [Adaptado de (Drioli et al., n.d.)]

| Propiedades | Plana | Espiral | Tubular | Capilar | Fibra hueca |
|---|--|---------------|-------------------|-----------|-------------|
| Densidad de empaque (m ² /m ³) | 100–400 | 300–1.000 | <300 | 600–1.200 | >30.000 |
| Coste de inversión | Alto | Medio-alto | Alto | Bajo | Bajo |
| Tendencia al ensuciamiento | Bajo-medio | Medio-alto | Bajo | Alto | Muy alto |
| Facilidad al limpieza | Buena | Pobre a buena | Buena a excelente | Pobre | Pobre |
| Coste operacional | Alto | Moderado | Alto | Bajo | Bajo |
| Referencias | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | Hunt 2015; Nemitallah, Habib, and Mansour 2013; Armstrong 2002; Bose 2009; Meng 2013; V. Stein, P. Armstrong, T. Foster 2009; Huizing et al. 2008 | | | | |
| 2, 4 | Drioli et al., n.d. | | | | |
| 3 | Chen 2014; Kim et al. 2012; Castillo 2011b, 2011a; Médecine et al. 2011; Engels et al. 2010; Pfaff and Kather 2009; Rui, Li, and Lin 2009; Wang et al. 2016; | | | | |
| 5 | Médecine et al. 2011; Tan et al. 2008; G. H. Meng 2013; B. Meng et al. 2009; Allam et al. 2005 | | | | |

Desde un punto de vista económico, las membranas de fibra hueca, capilares y en espiral requieren una menor inversión, aunque previo a la década de los 80, tanto las membranas planas como las tubulares fueron ampliamente utilizadas [Baker 2002].

En cuanto a la densidad de empaque, las membranas de fibra hueca presentan un área de membrana grande envasadas en un pequeño volumen. Con ello y con su estructura asimétrica hacen que presenten menos resistencia a la penetración de oxígeno [Da Costa et al. 2013; Médecine et al. 2011]. Por tanto, si el objetivo perseguido es un dispositivo que garantice un elevado flujo de oxígeno

bajo unas condiciones extremas de presión y temperatura, la configuración capaz de cumplir estos requisitos es la membrana de fibra hueca. Sin embargo, su elevada tendencia al ensuciamiento, tendencia a presentar fallos mecánicos (especialmente bajo esfuerzos de vibración y fricción expuestos en un entorno industrial) y su limitación de pequeñas unidades de módulos, para evitar caídas de presión, hacen que las futuras previsiones apunten por otro tipo de módulos. En este sentido, existen investigaciones que se decantan membranas capilares ($0,5 < \varnothing < 10$ mm) o tubulares ($\varnothing > 10$ mm). Recientemente, trabajos tanto en el Instituto Fraunhofer de Tecnologías y Sistemas Cerámicos (IKTS) como en RWTH Aachen han conseguido módulos de membrana de ambos tipos con mayor escala (hasta 1 m^2 en área de membrana) [Costa, 2013]. Otro ejemplo claro de esta afirmación se puede obtener en el trabajo realizado por Vente et al. Este investigador, mediante un cálculo matemático de diferentes módulos de membranas ITM (Tabla 2-14), determinó que para un caudal de $30.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de oxígeno, el módulo que proporcionaba mejores resultados es mediante una configuración tubular [Vente van et al. 2006; Vente 2009].

Tabla 2–14 Especificación y resultados de distintas configuraciones geométricas de módulos ITM para la producción de 30.000 Nm³/h a una velocidad de 25 m/s [Vente van et al. 2006]

| Caso | 1 | 2 | 3 | 4-5 | 6-7 |
|--|-------------|---------|---------|-------------|--|
| Geometría | Fibra Hueca | Tubular | Capilar | Monolito | Plana |
| dt (mm) | 1 | 19 | 10 | 100 | 250–70 |
| Otras dimensiones (mm) | w = 0,2 | w = 3 | w = 1 | w = 2 | d _p = 950–240 |
| | | | | g = 2–5 | t = 8–2 |
| | | | | s = 0,2–0,5 | z _t = 3–1 z _p = 1,5–0,5 |
| f (mm) | 10 | 10 | 10 | 40 | 5 |
| n _{pl} | - | - | - | 41 | 51 |
| l (mm) | 98 | 2500 | 1750 | 490–1230 | 840–280 |
| n _{sup} | 9042 | 1038 | 2232 | 37 | 1–10 |
| Superficie por módulo (m ²) | 2,8 | 154,8 | 122,6 | 127,8–126,5 | 54,1–42,2 |
| Geometría básica | 1797 | 32 | 41 | 39 | 93–119 |
| D _{int} (mm) | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| L _{int} (mm) | 148 | 2550 | 1800 | 540–1280 | 890–330 |
| D _{ext} (mm) | 2.060 | 2.060 | 2.060 | 2.060 | 2.060–2.850 |
| L _{ext} (mm) | 2.148 | 4.500 | 3.750 | 3.060–3.800 | 3.220–2.660 |
| A _a (m ² /m ³) | 30 | 81,9 | 90,7 | 543,7–232,4 | 74–273,1 |
| A _{int} (m ² /m ³) | 24 | 77 | 87 | 302–126 | 77–168 |
| A _{ext} (m ² /m ³) | 0,4 | 10,5 | 9,8 | 12,5–10 | 2,6–4,8 |

En el caso de las geometrías planas, son típicamente problemáticas de manejar por su naturaleza quebradiza inherente y sus elevados requisitos de sellado. No obstante y, como se mostrará en la sección 2.3.3, la configuración de demostración más exitosa ha sido el diseño de Air Products con una tecnología de chapa plana en su planta de 5 TPD.

2.3 Aplicaciones e integración en procesos de generación eléctrica

Entre las principales aplicaciones de la tecnología ITM cabe destacar: la separación de oxígeno del aire para su integración en ciclos de generación de energía con captura de CO₂ (línea de investigación de esta Tesis Doctoral), reactores de membranas catalíticas para la producción de gas de síntesis (sistemas de gasificación de carbón) y la oxidación parcial de hidrocarburos o las plantas de gas líquido (GTL) [Hashim, 2011]. En la siguiente tabla se muestra la viabilidad de los procesos de producción de electricidad, basados en membranas de intercambio iónico.

Tabla 2–15 Viabilidad de procesos basados en membranas ITM en sistemas de generación de electricidad [Adaptado de Hashim et al. 2011]

| Proceso de oxidación | Alimentación de carbón, biomasas, lodos, lechada, etc. | Gas natural, gasolina, gas de síntesis, etc. |
|--|---|---|
| Oxidación completa en un reactor de membrana | No viable, deterioro mecánico de la membrana | Viable pero caro y con dificultad en el control de la temperatura |
| Oxidación parcial en un reactor de membrana | No viable, deterioro mecánico de la membrana | Viable como generador de gas de síntesis libre de nitrógeno |
| Oxidación y separación no integrada | En principio viable, pero con incertidumbres tecno-económicamente Viable para la gasificación del carbón y probado como sustituto al proceso ASU | Viable, siendo un sistema bajo investigación por varios grupos |
| Post-oxidación en un reactor de membrana | Viable si la corriente gaseosa en N ₂ | Viable, especialmente en aplicaciones SOFC |

2.3.1 Aplicaciones industriales de la tecnología ITM para una producción de combustible sostenible

A continuación, se procede a describir el proceso de integración entre las membranas de intercambio iónico y los procesos anteriormente mencionados,

entrando en mayor profundidad en las instalaciones de generación eléctrica con captura de CO₂ en modo oxidación (sub-apartado 2.3.2) [(Hashim *et al.* 2011; Smith *et al.* 2001)].

Gasificación del carbón

Como ya se explicó en el apartado 1.1.2, la gasificación es un método de generación eléctrica mediante la transformación de materias primas (carbón, coque de petróleo de gas natural localizados en sitios aislados o geográficamente desfavorables; biomasa o desechos orgánicos), en una corriente de gas de síntesis (corriente compuesta por monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂)). Generalmente, la configuración establecida para obtención de electricidad mediante gasificación es mediante un ciclo combinado de gasificación integrada (IGCC) [Hashim *et al.* 2011]. Tradicionalmente, el proceso de obtención del comburente se lleva a cabo por medio de una destilación criogénica. Como ya se ha comentado (Sección 2.2.1), esta vía de obtención de oxígeno presenta ciertas ineficiencias que obligan a buscar otras alternativas tales como el uso de portadores de oxígeno sólido (ciclos cerrados de CaSO₄ o manganeso, níquel y hierro). Sin embargo, esta alternativa también presenta problemas relacionados a la manipulación de sólidos, a una cinética lenta y a la necesidad de depósito voluminoso [Hashim *et al.* 2011]. Desde un punto de vista más próximo a la línea de investigación de esta Tesis doctoral, se cree que la introducción de un método basado en ITM podría aumentar la eficiencia de la central eléctrica IGCC, puesto que no implica partes móviles, facilitando el proceso de operación y manejo. Prueba de ello, son los resultados mostrados en la Figura 2-17, donde se compara el rendimiento obtenido de un proceso ASU frente a un sistema ITM en un proceso de gasificación integrada en un ciclo combinado. Cabe destacar que el sistema ITM fue 2,3% más eficiente y produjo 7 MW más de electricidad que el sistema criogénico. Además, la planta de ITM requirió un 37% menos de electricidad para fabricar O₂ que la ASU criogénica.

| Case Designation | ITM Oxygen | Cryo ASU | % Change |
|--|------------|------------|-------------|
| Fuel HHV (MMBtu/hr) | 3704 | 3539 | +4.7 |
| HP O ₂ to Gasifier (mTPD) | 2860 | 2732 | +4.7 |
| LP O ₂ to Claus SRU (mTPD) | 39 | 22 | |
| Nominal O ₂ Plant Size (mTPD) | 2900 | 2760 | +5.3 |
| O ₂ Plant Power (kWh/tonne O ₂) | 162 | 259 | -37 |
| W501G MWe | 272 | 272 | --- |
| Steam Turbine MWe | 189 | 172 | |
| Syngas Expander MWe | 14 | 13 | |
| IGCC Gross MWe | 475 | 457 | +3.9 |
| IGCC Power Consumption MWe | 37 | 48 | |
| IGCC Net MWe | 438 | 409 | +7.0 |
| Net IGCC Efficiency (HHV) | 40.4 | 39.5 | +2.3 |
| Net IGCC Efficiency (LHV) | 41.8 | 40.9 | |
| Sulfur (mTPD) | 70 | 67 | |
| Solid Waste (mTPD) | 430 | 411 | |

Figura 2-17: Comparación entre la separación de oxígeno vía ASU y membranas ITM en IGCC [P. Rao et al. 2007]

Desde un punto de vista del proceso de integración, la Figura 2-18 ilustra donde se incorporaría la membrana cerámica en la gasificación del carbón. Un aspecto importante a considerar es que, a diferencia de un sistema ITM utilizado en una oxidación, la membrana utilizada en una planta IGCC debe ser resistente al vapor en lugar de los efectos reductores del CO₂.

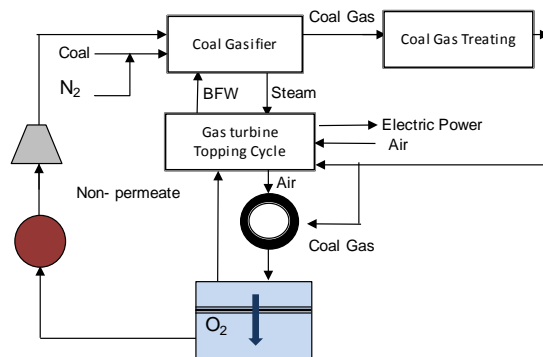


Figura 2-18: Proceso de integración entre un sistema ITM y un ciclo combinado de gasificación integrada (IGCC) [Hashim et al 2011; Médecine et al. 2011; Dyer et al. 2000]

Debe observarse que, por un lado, el gas de síntesis producido durante la gasificación se utiliza como combustible en la turbina de gas y, por el otro, el calor generado en la combustión se utiliza para generar vapor para impulsar la turbina de vapor. Para conseguir un ciclo efectivo, la unidad ITM está conectada al sistema de generación de la turbina de gas y alcanza la temperatura de funcionamiento usando la combustión directa con un gas de síntesis. El aire caliente pasa a través de la membrana dando como resultado el oxígeno, el cual tras atravesar la membrana se enfría y comprime para ser usado en el gasificador. Por otro lado, el vapor no permeado se calienta adicionalmente mediante la combustión directa antes de ser transportado a la turbina de vapor.

En pocas palabras, el uso de membranas MIEC en sistemas de gasificación de carbón resulta ser una tecnología prometedora, siempre y cuando la investigación se dirija a superar los problemas de diseño y de ingeniería relacionados con el sellado hermético y los materiales de la membrana.

Plantas de gas- líquido (GTL)

La tecnología GTL es un proceso de conversión del gas natural a hidrocarburos líquidos, limpios y útiles, con vista a superar problemas como el precio del crudo, la contaminación ambiental o la utilización de gases a distancia [Hashim et al. 2011].

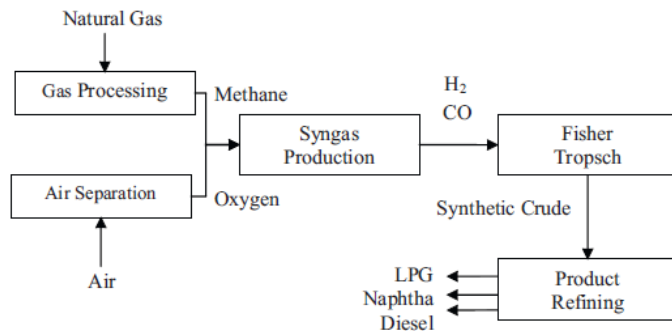


Figura 2–19: Pasos principales de un proceso comercial de GTL [Hashim et al. 2011]

Atendiendo a la Figura 2-19, los pasos principales en un proceso GTL comercial consta de: (1) separación de aire, (2) procesamiento de gas, (3) producción de gas de síntesis, (4) síntesis de Fisher-Tropsch (FT), (5) hidrocraqueo y (6)

Separación del producto. Dado que la etapa 4 requiere una corriente de elevada pureza de oxígeno, estudios de investigación sugieren que la separación de oxígeno vía ITM reduciría significativamente los costes de capital, así como ofrecer una vía de obtención de alta eficiencia para producir gas de síntesis a partir de gas natural [Hashim *et al.* 2011]. Como se muestra en la Figura 2-20, tras la generación del diferencia de potencial químico, el oxígeno atraviesa el sistema ITM y, seguidamente tiene lugar la obtención del Gas Natural, el cual se encuentra en una atmósfera reductora. Cabe mencionar que, en este caso, la estructura contiene una capa densa de material de intercambio iónico, para facilitar el paso del oxígeno; más una capa donde se incorpora el catalizador del reformado, con vista a favorecer la reacción del gas de síntesis.

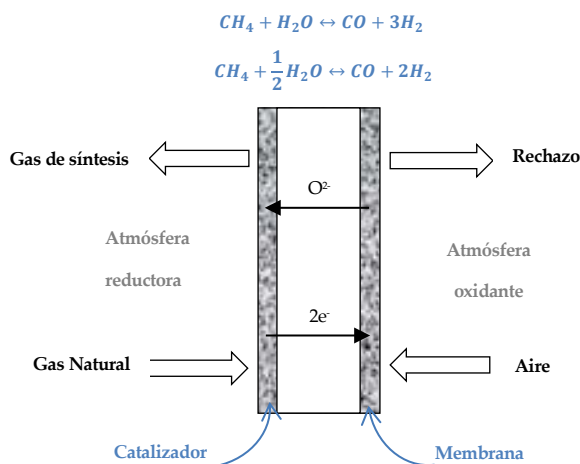


Figura 2-20: Esquema del proceso de producción de gas de síntesis [adaptado de Hashim *et al.* 2011]

2.3.2 Integración en procesos de generación eléctrica en modo Oxidación

La tecnología de oxidación, tal como se explicó en la sección 1.1.2, es un proceso de combustión con un comburente muy concentrado en oxígeno (pureza superior al 95%) y muy baja presencia de nitrógeno, consiguiendo una

concentración de CO₂ de los gases de combustión resultante muy elevada (llegando a pasar de un 17% a una concentración próxima al 70% en masa). Con todo ello se consigue, por un lado, facilitar la captura del CO₂ y, por el otro, reducir las emisiones de otros contaminantes tales como los NO_x. Una vez que se dispone de un gas con alto contenido en CO₂, es necesario comprimirlo a elevada presión (alcanzando más de 200 bar) e inyectarlo en los almacenamientos adecuados.

Al igual que en las aplicaciones anteriores y, como se ha resaltado en la sección 2.1, la separación criogénica del aire conlleva ciertas limitaciones que imposibilitan su implantación en un proceso de generación eléctrica en modo oxicomustión. En este sentido, según los resultados de Foster Wheeler o de Hong et al, el requisito para la producción de varios miles de toneladas de oxígeno es igual a 220 y 245 kWh/tO₂, respectivamente [Hashim et al. 2011]. Actualmente, gracias a las continuas mejoras en la recuperación de calor en las unidades criogénicas y a la optimización del proceso de separación, se podría reducir la demanda energética a 160 kWh/tCO₂. No obstante, estas mejoras no son suficientes para satisfacer la demanda de oxígeno en un proceso de oxicomustión a gran escala, lo que obliga a plantear otras alternativas como el uso de un sistema de membranas de intercambio iónico. En este sentido, la configuración del sistema ITM podría ser cualquiera de las alternativas planteadas en la sección 2.2.2, donde la fuerza impulsora requerida para separar el oxígeno del aire se consigue con vacío (Configuración 4 y 5) o con una corriente gas de arrastre (configuración 1 y 2) y cuyo acondicionamiento de presión y temperatura requiere de equipos auxiliares como multicompresores e intercambiadores o combustor, respectivamente.

En cuanto al emplazamiento del sistema ITM, se plantean varias opciones como es su ubicación en: salida de un proceso de filtración en caliente de partículas; tras el tren de tratamiento de final de línea de la corriente gaseosa; o incluso en la propia caldera (Figura 2-21). Dichas integraciones quedan resumidas en Tabla 2-16 y Tabla 2-17, donde varios investigadores no sólo plantean distintas configuraciones del sistema ITM sino también evalúan y analizan modificaciones en el tipo de caldera y sistema de tratamiento de final de línea durante una oxicomustión o una gasificación (en proceso IGCC).

Tabla 2–16 Alternativas para el proceso de integración entre un sistema ITM y un sistema de generación de electricidad

| Ref. | Integraciones ITM | | | Características del proceso de oxidación | | | | | |
|---|-------------------|-------------------------|--------------------|--|------------------|-------------------------------|------------|--------|--------|
| | Fza impulsora | Ubicación | Tipo configuración | Caldera & Ciclo vapor | | | Filtración | De-Nox | De-Sox |
| | | | | Tipo | MW _{ne} | $\eta_{\text{eléctrico}}(\%)$ | | | |
| Chen 2014 | Arrastre | Salida Caldera | 1 | CP | 54 | 29,6 | - | - | - |
| Chiesa et al. 2013 | Vacío | En la caldera | 5 | LFC | 616 | 39,1 | Hot filter | - | LFC |
| Markewitz et al. 2013 | Vacío | Salida tren tratamiento | n.d | LFC(SC) | 479 | 39,6 | n.d | - | FGD |
| | | | | LFC(USC) | 510 | 42,2 | | | |
| Berdowska et al. 2012 | Vacío | Salida tren tratamiento | Vacío+ ASU | CP | 600 | n.d | ESP | SRC | FGD |
| M. Kotowicz et al. 2012; Nötges et al. 2007 | Arrastre | Salida Filtración | 1 | CP | 460 | n.d | Hot filter | n.d | n.d |
| Ramasubramanian et al. 2012 | Vacío+arrastrés | Salida caldera | 1/5 | CP | 550 | n.d | | n.d | |
| Castillo 2011a | Vacío | En la caldera | 5 | CP (SC) | 493 | 40,8 | Hot filter | SRC | FGD |
| Castillo 2011b | Vacío | En la caldera | 5 | CP (USC) | 479,5 | 39,6 | ESP | SRC | FGD |
| | | | | (SC) | 510 | 42,2 | | | |
| M. Gambini 2011 | Arrastre | Salida Filtración | 1 | CP (USC) | 482,1 | 37,30 | n.d | | |
| | Vacío | | n.d | | 465 | 38,22 | | | |
| Mancini et al. 2011 | Arrastre | Salida tren tratamiento | 1 | | n.d | | | n.d | |

Tabla 2-17 Alternativas para el proceso de integración entre un sistema ITM y un sistema de generación de electricidad (cont.)

| Ref. | Integraciones ITM | | | Características del proceso de oxidación | | | | | |
|---|-------------------|-------------------------|--------------------|---|-----------------------|-------------------------------|------------|--------|------------|
| | Fza impulsora | Ubicación | Tipo configuración | Caldera & Ciclo vapor | | | Filtración | De-Nox | De-Sox |
| | | | | Tipo | MW _{ne} | $\eta_{\text{eléctrico}}(\%)$ | | | |
| Quintrell et al. 2011 | Vacío | En la caldera | 5 | n.d | n.d | 35 | | n.d | |
| Carbo et al. 2009 | Arrastre | Salida Filtración | 2 | LFC | 50 MW _{th} | n.d | ESP | - | En caldera |
| Pfaff et al. 2009; Engels et al. 2010 | Arrastre | Salida Filtración | 1 | CP | 1210 MW _{th} | 41,2 | FM | - | FGD |
| Haslbeck 2008 | Vacío | Salida tren tratamiento | 4 | CP (SC) | 550 | 29,3 | FM | - | FGD |
| Nötges et al. 2007 | Arrastre | Salida Filtración | 1 | | n.d | | Hot filter | n.d | n.d |
| Fiaschi et al. 2005 | Arrastre | En la caldera | 2 | | n.d | | | n.d | |
| (Christie et al. 2007) | Vacío | Salida caldera | 4 | CP | 250 | n.d | | n.d | |
| Ref. | Integraciones ITM | | | Características del proceso de gasificación | | | | | |
| | Fza impulsora | Ubicación | Tipo configuración | Caldera & Ciclo vapor | | | Filtración | De-Nox | De-Sox |
| | | | | Tipo | MW _{ne} | $\eta_{\text{eléctrico}}(\%)$ | | | |
| Chiesa et al. 2013; Tonziello et al. 2011; Epri 2010; Carolan et al. 2001 | Vacío | En la caldera | 5 | Gasificador | 394 297 | 48,74 37,12 | - | Nox | Sox |
| Gambini et al. 2012 | Arrastre | Salida caldera | 1 | IGCC | 297 | 37,09 | | n.d | |

Atendiendo a la información obtenida de las referencias consultadas, la mayoría de las integraciones se puede resumir en el siguiente esquema (Figura 2-21).

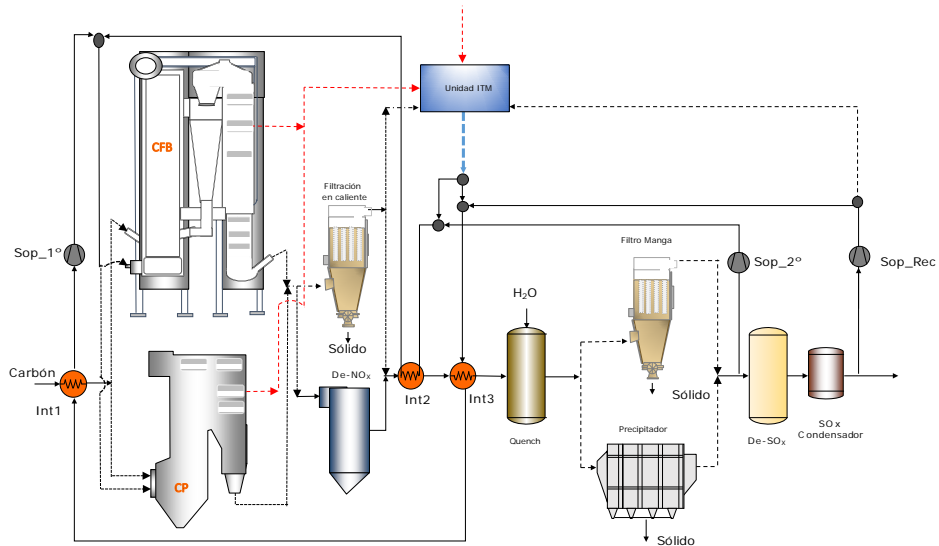


Figura 2-21: Esquema de las alternativas de integración del proceso ITM en un proceso de generación eléctrica en modo oxidación

2.3.3 Estado actual de la tecnología ITM

Una vez analizado los parámetros de mayor influencia sobre el proceso de integración entre un proceso de oxidación y un sistema ITM, a continuación, se procede a describir las principales investigaciones y proyectos desarrollados hasta la fecha. Es importante mencionar que, hoy en día, con el estado actual de la técnica, no existe ningún módulo desarrollado capaz de conseguir el caudal de oxígeno que satisfaga las exigencias de la demanda requerida por los procesos de generación eléctrica.

Air Products-Ceramatec

Air Products y Ceramatec en colaboración con el departamento de energía

de los Estados Unidos (DOE) ha desarrollado un módulo ITM a pequeña escala (0,5 t de O₂ al día) cuya implantación a escala industrial podría reducir un 35 % los costes de capital y un 60 % el consumo de energía por kg de O₂ producido respecto a los sistemas criogénicos convencionales [Médecine et al. 2011; P. A. Armstrong et al. 2005]. En la Figura 2-22, se muestra el montaje de 80 placas planas cuadradas de unos 10 centímetros de lado que se corresponde con un módulo capaz de producir 0,5 t O₂/día. En la Figura 2-23, se muestra un detalle del funcionamiento del módulo.

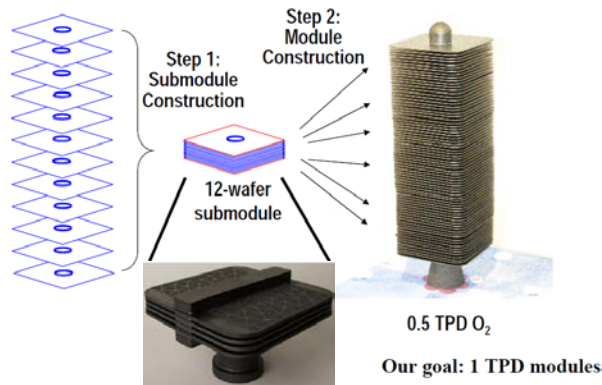


Figura 2-22: Módulo de placas planas desarrollado por Air Products and Ceramtec [Hunt 2015; Médecine et al. 2011; P. Armstrong 2002]

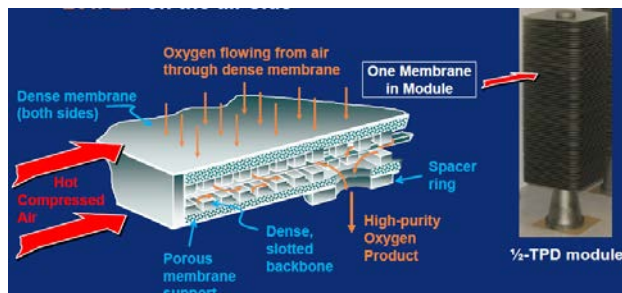


Figura 2-23: Funcionamiento del módulo OTM desarrollado por Air Products and Ceramtec [V. Stein et al. 2009]

Con la intención de dar un salto de escala, Air Products propone un diseño (Figura 2-24) que consiste en una carcasa metálica que permite alojar módulos de placas con una capacidad de 1 t O₂/día, llegando a construir un módulo piloto para 6 módulos de placas [P. A. Armstrong *et al.* 2005; V. Stein *et al.* 2009; Vente van *et al.* 2006].

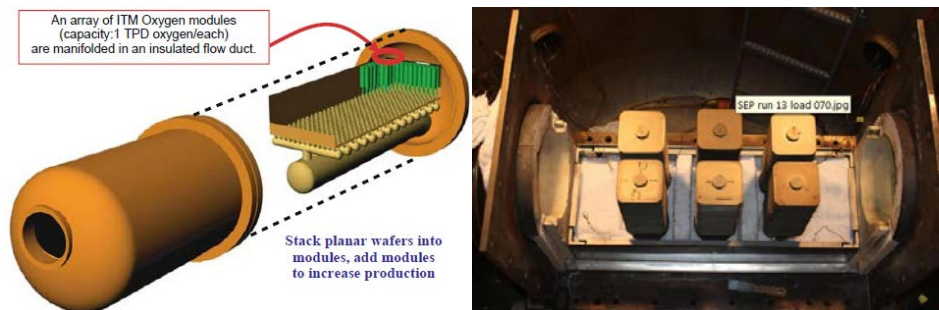


Figura 2-24: Diseño propuesto por Air Products para una capacidad de 1 t O₂/día (Izquierda) [Bose, 2009] y módulo ITM constituido por 6 bloques de placas planas fabricado por Air Products (Deracha) [V. Stein *et al.* 2009]

Durante el 2013, Air Products se encontraba en fase de diseño, construcción y operación de una instalación cerámica para satisfacer una producción inferior a 800 TPD [Repasky, 2011; Bose, 2009; Stein, 2009]. Según sus previsiones, para el 2020 se espera desarrollar sistemas ITM capaces de separar 1.000 TPD (Figura 2-25).

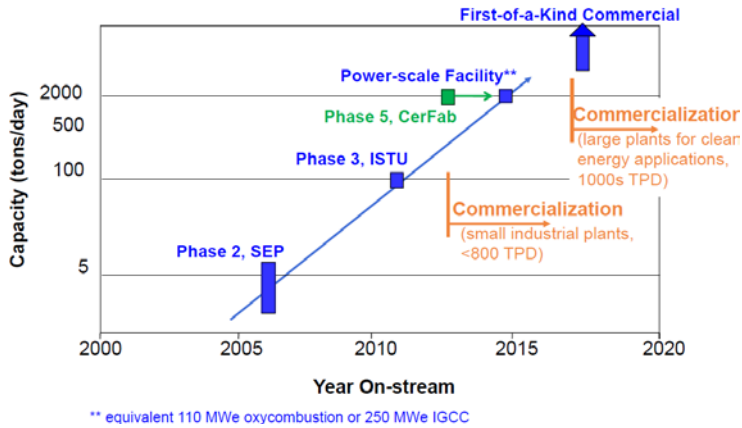


Figura 2–25 Pronóstico de la empresa Air Products para el 2020 [(Repasky et al. 2009; V. Stein et al. 2009)]

Oxycoal-AC

La universidad de Aachen, bajo el patrocinio de la empresa Oxycoal-AC, ha estudiado, a escala de laboratorio, el empleo de una perovskita tipo BSCF dentro de una carcasa tubular. Como puede verse en la Figura 2-26, el módulo fabricado consiste en un tubo de membrana conectado a dos tubos de acero de cromo-níquel (Din 1.4841) con diámetros exterior e interior de 10 mm y 8 mm, respectivamente. En el montaje, la unión de la membrana tubular con estos dos tubos se ha sellado a 1.000°C con anillas de oro. Por su interior, circulará el gas de barrido seleccionado; en este caso, He. El aire circula en contracorriente con el flujo de permeado por el interior de un segundo tubo de acero de 18 mm de diámetro interno que sirve de tubo soporte envolviendo a la membrana (lado carcasa).

La membrana tubular de tipo perovskita BSCF fue proporcionada por Hermsdorfer Institut fur Technische Keramik (HITK, Alemania) con un diámetro de 15 mm, una longitud de 100 mm y un espesor de 1 mm.

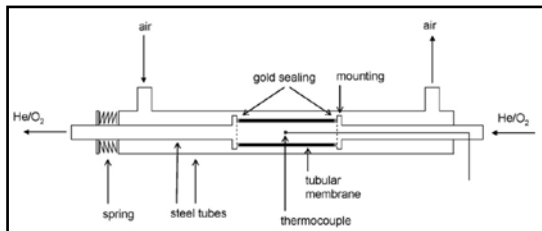


Figura 2-26 Representación del módulo tubular fabricado para el estudio realizado por la universidad de Aachen [Engels et al. 2010]

Tras el estudio de laboratorio, se realizaron una serie de simulaciones con el módulo tubular representado en la Figura 2-27. El área específica de membrana requerida para obtener un flujo de oxígeno de $0,021 \text{ mol}_{\text{STP}}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ fue de $0,34 \text{ m}^2/\text{kW}_{\text{th}}$ [Engels et al. 2010].

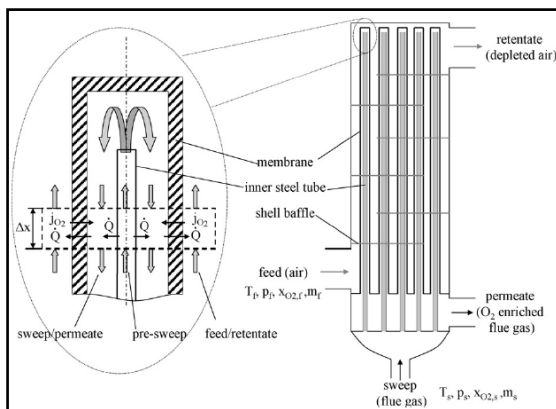


Figura 2-27 Esquema del módulo tubular objeto de simulación Módulo ITM constituido por 6 bloques de placas planas fabricado por Air Products [Engels et al. 2010]

En la Figura 2-28, se muestra el diseño propuesto por OXYCOAL-AC para la fabricación de un módulo con capacidad para producir 2,4 t O₂/d y que se basa en los estudios antes mencionados.

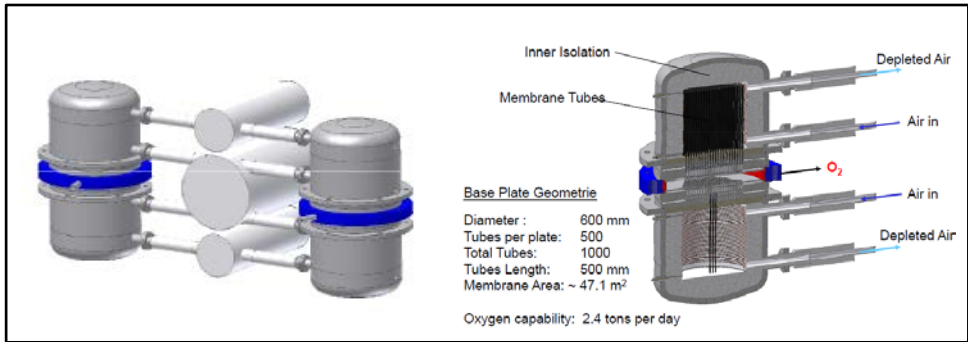


Figura 2–28 Esquema de un módulo tubular mostrado por OXYCOAL-AC [Franz Beggel et al. 2009]

Praxair

También Praxair ha estudiado una geometría tubular similar a la propuesta por OXYCOAL-AC mediante la fabricación de un módulo de 6 Nm³ O₂/h de capacidad. En las conclusiones del estudio, se destaca la simplicidad de fabricación, sellado, y distribución de flujo, que se presenta como una ventaja respecto de otras soluciones de mayor relación superficie/volumen como la propuesta por Air Products [Vente van et al. 2006].

Escuelas de Ingeniería Química de Tianjin, Shandong y Londres

En [Tan, 2010] se describe un estudio a escala de laboratorio en el que se seleccionó un tipo de perovskita (LSCF) para proceder a la construcción del módulo OTM constituido por fibras de membrana del material citado dispuestas en paralelo y empaquetadas con acero inoxidable (Figura 2-29 a, b y c y Figura 2-30). Se utilizó un sellado de silicona para el empaquetado de 7 fibras juntas.

Se observó la buena estabilidad de este tipo de perovskita (LSCF) y se consiguió un flujo de oxígeno de 1,4t/día con un grado de pureza del 99,8%. Como inconveniente se destaca como la posibilidad de ruptura de las fibras si la membrana excede de 1070 °C. Se han hecho experimentos hasta un máximo 1167 horas de funcionamiento.

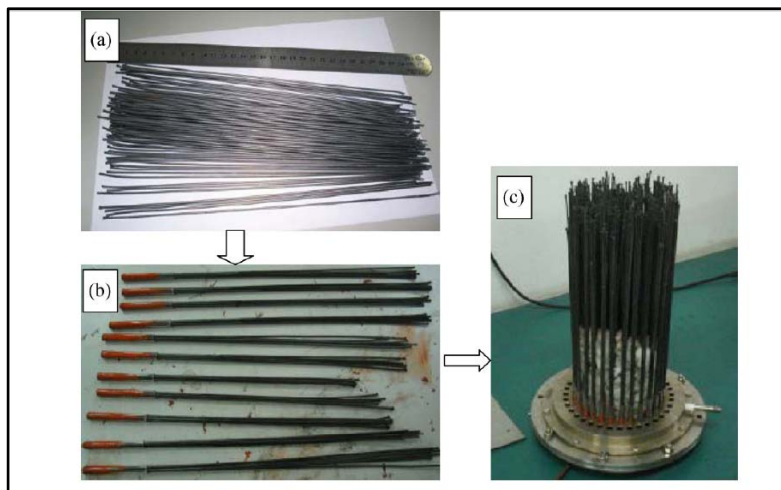


Figura 2–29 (a) Membranas de fibra hueca; (b) Empaquetado de membranas de fibra hueca; y (c) disposición de las fibras conformando el módulo [Tan et al. 2008]

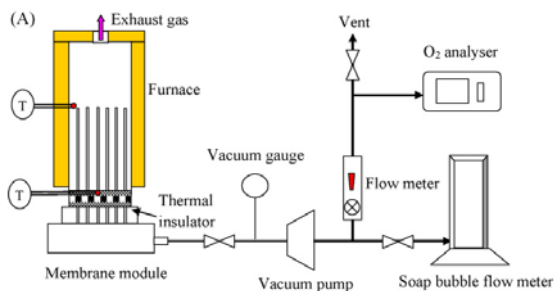


Figura 2–30 Esquema del módulo de fibra hueca con la instrumentación utilizada en la prueba de laboratorio [Tan et al. 2008]

Linde/BOC

El proceso de recuperación auto-térmica de cerámica (CAR) utiliza material de pellets de perovskita de óxido mixto como un adsorbente de O_2 en una operación de ciclo de doble lecho. El O_2 de la alimentación se ioniza y se adsorbe mientras los iones metálicos se elevan a un estado de mayor valencia proporcionando electrones.

Jaap F. Vente.

Vente (2006) llevó a cabo un estudio teórico en el que comparó los diferentes diseños de módulos OTM, cuyos resultados se pueden ver en la Tabla 2-15. En dicho estudio se incluyen los diseños presentados hasta ahora (placas planas, tubular y fibras huecas) más el módulo monolítico multicanal.

El módulo monolítico multicanal (Figura 2-31) posee una serie de multicanales con sección cuadrada en su interior por donde circula el aire de alimentación, mientras que el oxígeno circula por dentro de la membrana en contracorriente. Su relación área de interfase/volumen es de $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ y tiene buenas propiedades mecánicas. Se considera un diseño muy compacto y con facilidad para la fabricación. Sin embargo, la gran desventaja de este tipo de estructura es la dificultad de distribuir adecuadamente los gases en su interior [Mancini 2011].

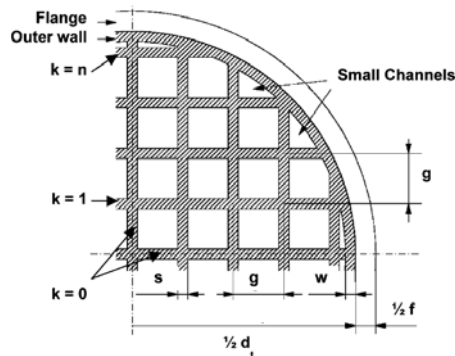


Figura 2-31 Sección de un módulo monolítico multicanal [Vente van et al. 2006]

El estudio concluye que los sistemas tubulares son el diseño óptimo para todas las condiciones investigadas [Vente van et al. 2006].

Proyecto AZEP (Proyecto avanzado de planta de emisiones cero)

El concepto AZEP propone una opción más rentable y, por lo tanto, más eficiente en una planta avanzada de cero emisiones. El punto de investigación se encuentra en integrar un reactor MCM a una turbina de gas convencional [Hashim et al. 2011; Colombo et al 2009; Sundkvist et al. 2001]. Esencialmente, el reactor MCM combina los procesos de separación de oxígeno, combustión y transferencia de calor, reemplazando al quemador convencional en una planta estándar de turbina de gas (Figura 2-32). El diseño del reactor de membrana es una combinación de intercambiador de calor monolítico multicanal de sección cuadrada y una membrana cerámica de transporte de iones (ITM).

La viabilidad de este concepto fue llevada a cabo por ALSTOM Power y Norsk Hydro, quienes acordaron las características de rendimiento estimado. Seguidamente, se incorporaron otros socios con competencias complementarias, llegando a un consorcio compuesto por ALSTOM, Norsk Hydro, Borsig, FCT, EniTecnologie, Paul Scherrer Institut, Univ. De Ulster, KTH, LTH.

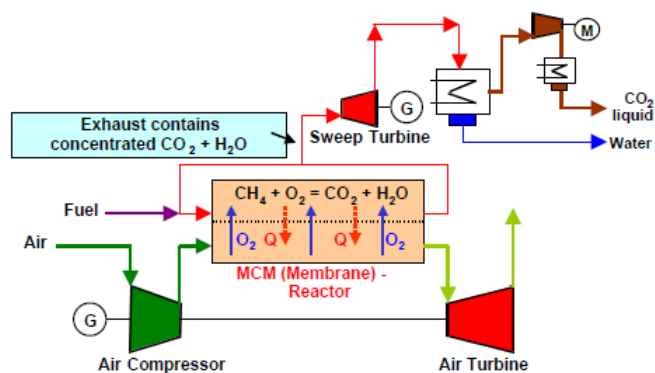


Figura 2-32: Esquema del concepto AZEP [Sundkvist et al. 2001]

Unas de las principales ventajas de esta tecnología es que puede utilizarse tanto para ciclos de emisiones cero (AZEP100 o AZEP con captura 100% de CO₂) como para ciclos de emisiones parciales. En este sentido, las últimas investigaciones [Gunasekaran *et al.* 2014; Colombo *et al.* 2009] han propuesto variaciones de ciclos con diferentes emisiones de CO₂ para aumentar la eficiencia del proceso (AZEP XX con captura XX % de CO₂). Nótese que el proceso deja de ser útil, en el momento de que la % porcentaje de CO₂ no capturado sea tan elevada que resulte difícil de juzgar su viabilidad. En este sentido, Mancini y Mitsos propusieron una nueva unidad métrica (Figura 2-33) para múltiples objetivos con vista a juzgar su viabilidad de los ciclos de emisiones parciales [Gunasekaran *et al.* 2014].

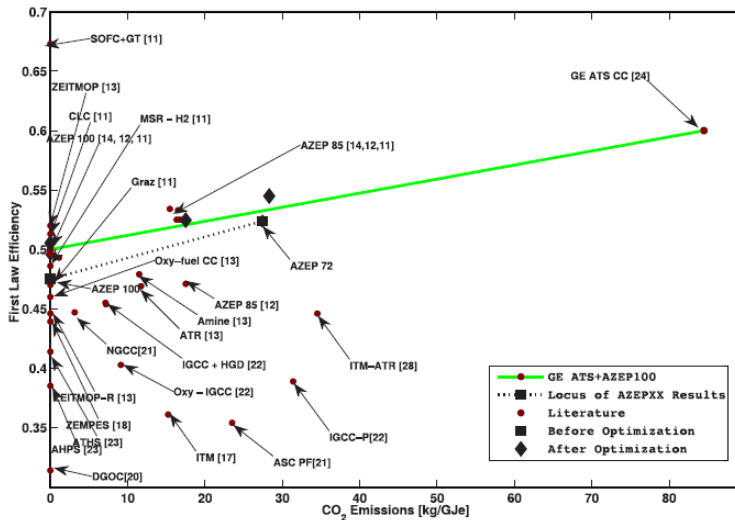


Figura 2-33 Evaluación de ciclo de emisiones parciales para los procesos de generación eléctrica híbrida (AZEPXX, ZEITMOP, AHPS), DGOC (oxicombustión de gasificación en seco), ATHS, ITM-ATR, oxicombustión con ciclo combinado (Oxi-CC), Gasificación integrada a ciclo combinado (Oxi-IGCC), oxígeno-NGCC ciclo combinado de gas natural (oxy-NGCC) [Gunasekaran *et al.* 2014]

Ciclo ZEITMOP (combinación proceso de separación de aire y combustión en ciclos de cero emisiones)

El ciclo ZEITMOP, propuesto por primera vez por Yantovski, es un proceso que incluye una unidad de membrana ITM para la separación de aire capaz de producir una mezcla de CO_2 y O_2 , y una cámara de combustión, en la que se quema CH_4 con esta mezcla [Gunasekaran et al. 2014; Hashim et al. 2011; Foy 2007]. Uno de los principales inconvenientes de esta tecnología es la temperatura que se alcanza durante el proceso de combustión, pudiendo llegar hasta los $1400\text{ }^\circ\text{C}$, ya que dañaría el material de la mayoría de las membranas ITM (Figura 2-34). En este sentido se están desarrollando nuevos materiales para que, a medio plazo, se consiga una cámara de combustión más separación de oxígeno al mismo tiempo. Sin embargo, dado el estado actual se hace necesario el enfriamiento de la cámara de combustión a una temperatura que se ajuste a las condiciones de operación apta para el sistema ITM. Dicho enfriamiento tiene un efecto sobre el trabajo y el ciclo del proceso y existen investigadores donde se han realizado estudios donde se comparan procesos a diversas temperaturas de operación en la cámara [Hashim et al. 2011; Foy et al. 2007] y, aunque sus resultados auguran que el ciclo ZEITMOP no parece tener un efecto importante en la eficiencia termodinámica del ciclo, concluyen que requieren un estudio mucho más completo para estudiar el efecto combinar sistema ITM y combustor.

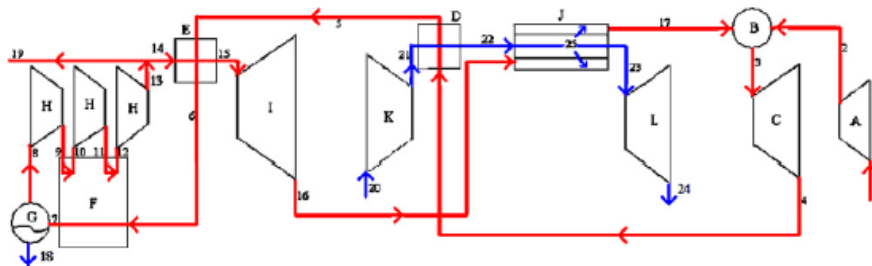


Figura 2-34: Ciclo ZEITMOP original y posibles modificaciones [(Foy and McGovern 2007)]

CAPÍTULO 3
MATERIAL Y MÉTODOS

3 MATERIAL Y MÉTODOS

En este capítulo se presenta la metodología de investigación llevada a cabo durante la ejecución de esta tesis doctoral. Concretamente, en la sección 3.1 se describe la metodología desarrollada durante la evaluación técnico-económica con vista a determinar cuál es el proceso de integración “sistema Oxidación-ITM” resulta más ventajoso de los identificados en el estado del arte (capítulo 2). Seguidamente, en la sección 3.2 se aborda la metodología adoptada en la fase experimental, incluyendo criterio de selección de materiales, descripción detallada de las instalaciones utilizadas durante la experimentación, relación de ensayos y técnicas de caracterización empleadas para la evaluación de los resultados experimentales.

3.1 Metodología de la estimación técnico-económica

Para llevar a cabo el estudio técnico-económico se ha desarrollado la metodología resumida en la Figura 3-1. Cada una de las etapas e hipótesis utilizadas para realizar este estudio quedan descritas en los sucesivos apartados.

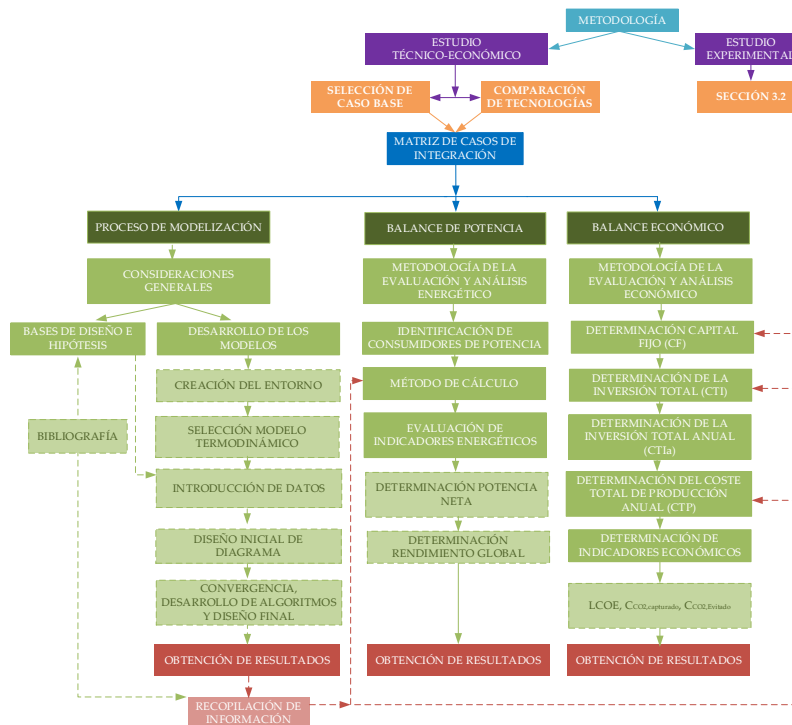


Figura 3-1: Metodología desarrollada durante el estudio técnico-económico

Analizando la Figura 3-1 y, tras la selección del Caso Base y los casos de estudio (secciones 3.1.1 y 3.1.2), la metodología desarrollada durante la estimación técnico-económica se divide en 3 importantes bloques:

- **Proceso de Modelización:** primera fase del estudio que, por medio de simulaciones por ordenador de los casos preseleccionado, se obtiene información requerida para el estudio técnico-económico. Dentro de cada modelización se han incluido las partes más importantes de un proceso de generación eléctrica (Combustión, sistema de abatimiento de contaminantes y sistema de obtención de oxígeno).

- Balance de potencia: el propósito de esta fase es evaluar y comparar las distintas alternativas planteadas en el estudio desde un punto de vista energético. En este sentido, se ha desarrollado una metodología que permite calcular los requerimientos energéticos de las principales unidades del proceso, el rendimiento global del proceso y los kgCO_2 eliminado/ kWh_{neto} .
- Balance económico: Paralelamente al balance de potencia, se ha desarrollado una metodología para estimar la inversión requerida y los costes anuales de operación. Así mismo, se han definido una serie de parámetros económicos para evaluar y determinar qué configuración resulta más ventajosa desde un punto de vista económico. Como se explica en la sección 3.1.4, algunos de los equipos contemplados durante la estimación económica se no encuentran en fase de comercialización, por lo que el procedimiento de cálculo para su estimación económica se ha basado en correlaciones o métodos de escalado a partir de investigaciones análogas a este trabajo [Cai *et al.* 2016; Oettinger 2015; Kotowicz *et al.* 2014; Chiesa *et al.* 2013; Kakaras *et al.* 2007; Koornneef *et al.* 2007; Z. Fan *et al.* 2006; Liljedahl *et al.* 2004].

3.1.1 Selección y descripción de Caso Base

Teniendo en cuenta que el objetivo general de este trabajo es la evaluación de membranas ITM como alternativas al sistema criogénico, el caso base seleccionado es un proceso de generación eléctrica en modo oxidación en el que el oxígeno suministrado a la caldera procede de una planta ASU basada en la separación criogénica del aire. Cabe decir que el desarrollo técnico-económico del Caso Base sólo es considerado desde un punto de vista teórico por medio de información bibliográfica, quedando, por tanto, su diseño y modelización fuera del alcance de este trabajo de investigación. En este contexto, la Figura 3-2 muestra el esquema simplificado del Caso Base, donde pueden distinguirse tres grandes áreas: (1) Caldera y ciclo agua-vapor; (2) sistema de depuración de gases de combustión y (3) sistema de generación de comburente vía ASU.

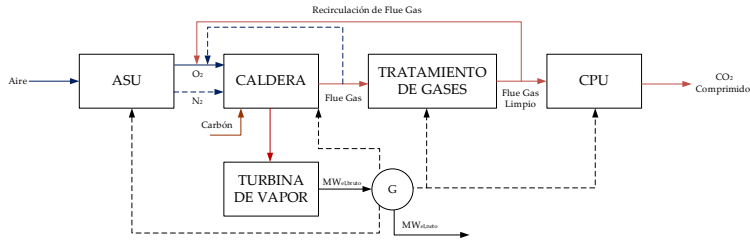


Figura 3–2 Esquema simplificado del Caso Base (Sistema de generación eléctrica en condiciones de oxidación dotado de un sistema de generación de oxígeno basado en la separación criogénica del aire) [Adaptado de Oettinger 2015; Kotowicz and Balicki 2014; Hotta et al. 2011]

A continuación, se describe cada uno de los aspectos mencionados anteriormente, analizando las alternativas existentes y justificando la opción seleccionada para el Caso Base.

Caldera y ciclo agua-vapor

La elección del tipo de caldera y ciclo de potencia es uno de los aspectos claves que fijará las bases del estudio técnico-económico. Atendiendo a la información resumida en las Tablas 1–1 y 1–2 (sección 1.1.2) y en las Tablas 2–16 y 2–17 (sección 2.3.2), las calderas son válidas para un proceso de oxidación son:

- Calderas de carbón pulverizado (CP): Convencionalmente, el proceso de oxidación ha sido estudiado en calderas de este tipo [Chen 2014; Berdowska et al. 2012; Morska et al 2012; Castillo 2011a; Christie et al. 2007; Pfaff et al. 2009; Haslbeck 2008], ya que en una tecnología madura que cuenta con más de 520 calderas en grandes instalaciones eléctricas en un rango de 100 MWe a 1300 MWe [Z. Fan et al. 2006].
- Caldera de tipo lecho fluido circulante (LFC): tipo de caldera donde su mayor desarrollo tecnológico se ha conseguido durante las últimas tres décadas (Figura 3-3). Se encuentra disponible y operativa a nivel comercial para unidades supercríticas de 20 a 350 MWe llegando hasta 800 MWe, por medio de diseños de empresas como Foster

Wheeler [Z. Fan *et al.* 2006]. Según recientes investigaciones, las calderas LFC se han convertido en una tecnología atractiva para la generación de energía a gran escala por presentar importantes ventajas frente a las calderas de CP [Arjunwadkar, Basu, and Acharya 2016; Singh and Kumar 2016; Arias 2016; Oettinger 2015; Kotowicz and Balicki 2014; Nuortimo 2015].

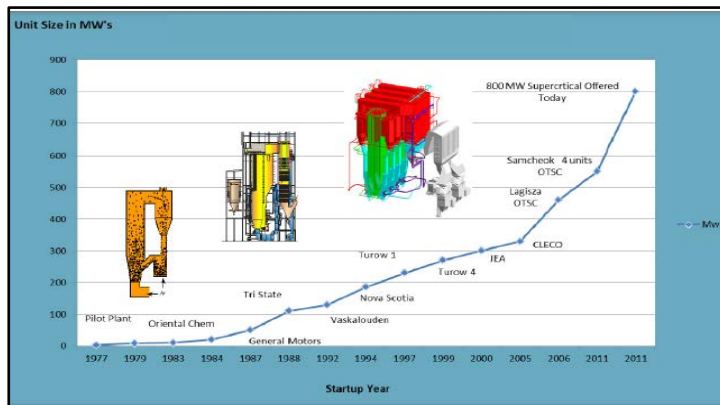


Figura 3–3 Evolución de calderas LFC de Foster Wheeler [Utt *et al.* 2012]

En cuanto al diseño, la Figura 3-4 muestra el esquema básico de ambas calderas para un diseño supercrítico. Aunque las áreas de recuperación de calor son similares, se aprecian importantes diferencias en cuanto a las características inherentes de la caldera, condiciones de combustión, temperatura y aparición de problemas como ensuciamiento, tal como se detallan en las Tablas 3–1 y 3–2.

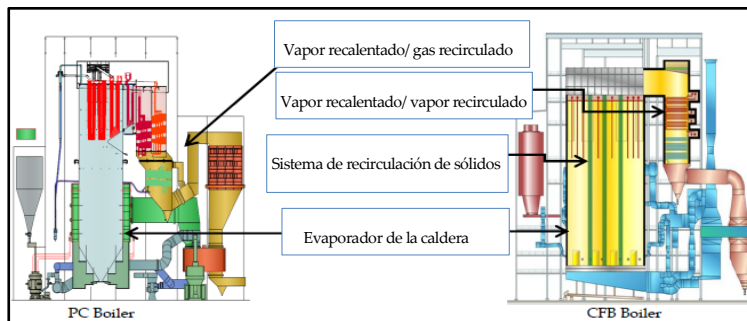


Figura 3-4 Comparación de calderas supercríticas CP & LFC [Utt et al. 2012]

Tabla 3-1 Características principales de las calderas CP & LFC [Utt et al. 2012; Kindelán et al. 2008]

| Item | CP | LFC |
|--|---|--|
| Características | Estructuralmente, se divide en dos secciones: El hogar donde hay dispuesto una serie de tubos de gran longitud con agua líquida que, durante la combustión del carbón, cambia de fase al absorber el calor por radiación; en el segundo cuerpo, los gases de combustión se enfrían por medio de transmisión de calor por convección, a medida que se consigue vapor sobrecalentado y recalentado (partes esenciales del ciclo agua-vapor) | Tecnología basada en la fluidización del carbón dentro de un lecho de material inerte (arena) en el interior de la caldera. La velocidad de fluidificación es próxima a los 7 m/s, lo que da lugar a un arrastre de sólidos, los cuales regresan nuevamente al lecho a través de un sistema ciclónico colocado a la salida de gases de la caldera. Esta recirculación aumenta el tiempo de retención de sólidos, favoreciendo un buen agotamiento de carbono y una homogeneización de la temperatura |
| Combustible (Figura 3-4) | Comúnmente se diseñan para cualquier tipo carbón, combustibles alternativos o residuales. Sin embargo, una vez que la caldera ha sido diseñada, su capacidad para maniobrar con otro combustible es escasa El carbón debe estar previamente molido, pulverizado (70% del material con un tamaño inferior a 75 micras) y arrastrado por la corriente del comburente | El retorno de sólidos a la caldera le da flexibilidad en cuanto a capacidad para quemar una amplia gama de combustibles y tolerar variaciones en la calidad del combustible. El tamaño del carbón es inferior a 2 milímetros, ya que se basan en la fluidización del carbón dentro de un lecho de material inerte (arena) en el interior de la caldera |
| Combustión | Rápida combustión con una llama abierta y sensible ante cambio repentinos de la calidad del combustible | Buena combustión con tiempos de residencia elevados |
| $T_{\text{combustión}} (^{\circ}\text{C})$ | 1.300-1.800 (dependiendo de la naturaleza del carbón) | 850-925 |

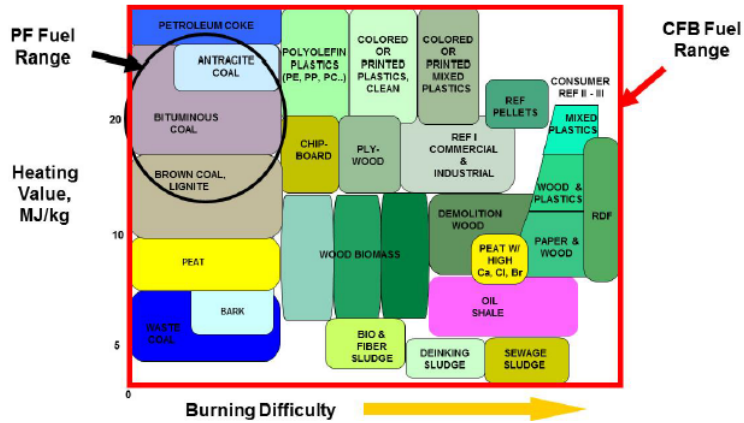


Figura 3-5 Campo de aplicación de las calderas PC & LFC indicando los MJ/kg de combustible y la dificultad de combustión [Utt et al. 2012]

Tabla 3-2 Características principales de las calderas CP & LFC (cont.) [Utt et al. 2012; Kindelán et al. 2008]

| Item | CP | LFC |
|-------------------------------|--|--|
| Limpieza de hollín | Requieren sopladores de vapor para limpieza de hollín o escoria | No necesario porque el grado de ensuciamiento es notablemente inferior |
| Fusión de cenizas | Aparición de escorias en el horno (Slagging) | No aparece cuando se opera por debajo de la temperaturas de fusión de cenizas (T> 925°C) |
| Niveles NOx | Requiere un sistema de control estricto de NOx a la salida | Formación de NOx reducida debido a las condiciones de combustión |
| Niveles SOx | No existe retención de SO2 en zona de caldera | Captura de SOx en caldera simple con la adición de caliza |
| Daño por calentamiento | Mayor posibilidad de daños en los tubos como consecuencia de la gran diferencia de temperaturas entre el agua y la llama y el elevado flujo de calor en la zona del quemador | Perfil de temperatura uniforme y moderados, disminuyendo el estrés ocasionado por la diferencia de temperatura entre el gas y agua |

En relación al circuito agua-vapor, las calderas se clasifican en función de las condiciones de presión y temperatura del vapor producido, previo a la expansión en las turbinas del ciclo termodinámico (Tabla 3–3). A nivel mundial, más del 80 % de las plantas existentes de producción de energía eléctrica son subcríticas con un rendimiento promedio de generación próximo al 43 % [Christie et al. 2007; Carolan et al. 2001; Rubin et al. 2007]. El estado del arte actual de estos sistemas permite la instalación de sistemas supercríticos a escala industrial, ofreciendo mayores rendimientos y menores emisiones de CO₂. De hecho, las últimas plantas de lecho fluido circulante han conseguido doblar su tamaño gracias a la incorporación de la tecnología supercrítica en caldera [Espatolero 2011]. Por tanto, la caldera seleccionada para este trabajo es de tipo supercrítica.

Tabla 3–3 Clasificación de las calderas en relación al ciclo agua-vapor [Cortés-Galeano 2013]

| Parámetros | Tipo de Calderas | | | |
|-------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| | Subcrítica (SubC) | Supercríticas (SC) | Ultrasupercrítica (USC) | Ultrasupercrítica Avanzada (A_USC) |
| P (Kg/cm ²) | 170 | 240-250 | 290 | 300-350 |
| T (°C) | 540-570 | 590 | 620 | 700-760 |
| η (%PCI) | 38 | 43 | 45 | >50 |
| Carbón (g/kWh) | ≥380 | 340-380 | 320-340 | 290-320 |
| CO ₂ (g/kWh) | 900 | 800 | 700 | 650 |

En resumen, los continuos avances en la tecnología, la versatilidad en lo relativo a los combustibles, los buenos resultados de emisiones y los aspectos económicos [Utt et al. 2012], hacen que la caldera de lecho fluido circulante supercrítica sea la ideal candidata para futuras centrales térmicas. Por tanto, es la caldera seleccionada para el Caso Base, así como para los casos estudiados

en este trabajo de investigación, capaz de proporcionar una potencia bruta de 863 MW_{b,e} con un rendimiento del 38,4 % (valores dentro de los datos referenciados). Como se observa en la Figura 3-6, su diseño se ha realizado de modo que el balance de los distintos flujos de vapor generado en la caldera (y sus propiedades) coincidan exactamente con el balance de las alimentaciones de vapor a turbinas, y sus correspondientes extracciones de vapor [Cai *et al.* 2016; Balicki *et al.* 2014; Kotowicz *et al.* 2014; Dong *et al.* 2010; Martin 2011].

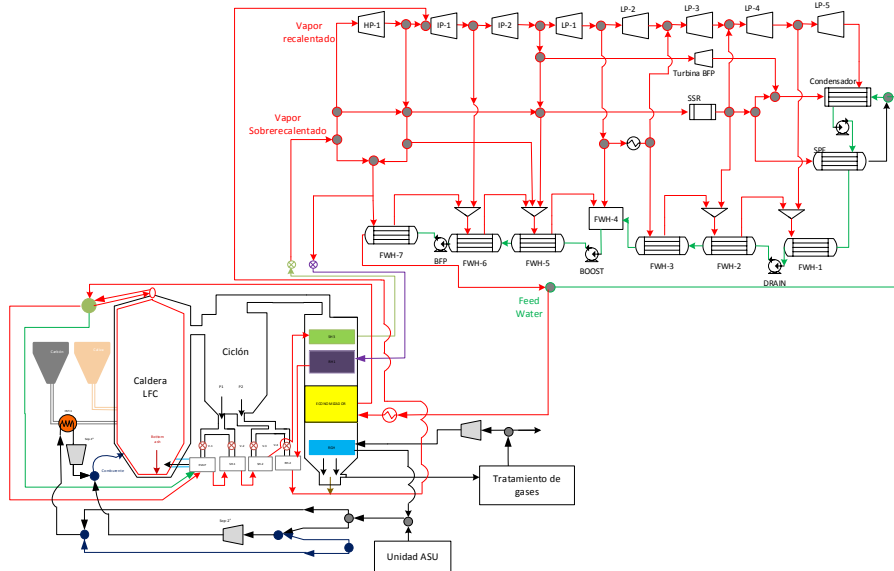


Figura 3–6 Esquema de caldera de lecho fluido circulante más ciclo agua-vapor impuestos para este trabajo [Adaptado de Cai *et al.* 2016; Balicki *et al.* 2014; Kotowicz *et al.* 2014; Dong *et al.* 2010; Martin 2011]

Sistema de generación de comburente vía ASU

Todo proceso de oxidación requiere de un sistema de generación de oxígeno de elevada pureza. Dentro de las posibles alternativas, la destilación criogénica (ASU) es considerada como una tecnología madura para la producción de oxígeno comercial [Hashim *et al.* 2011; Häring 2008; Smith *et al.* 2001], por tanto, se ha decidido fijar esta tecnología como sistema de

generación de comburente para el Caso Base.

En la Figura 3-7 se muestra el esquema simplificado de la unidad de destilación criogénica. Para casos de procesos de oxidación, la ASU se caracteriza por su gran capacidad (del orden de 8.000 t O₂/día), por operar con intervalo de presiones de entre 1,3 y 1,7 bares absolutos y por alcanzar una pureza de oxígeno del 85-98% sin coproducción de N₂ [Tranier et al. 2011].

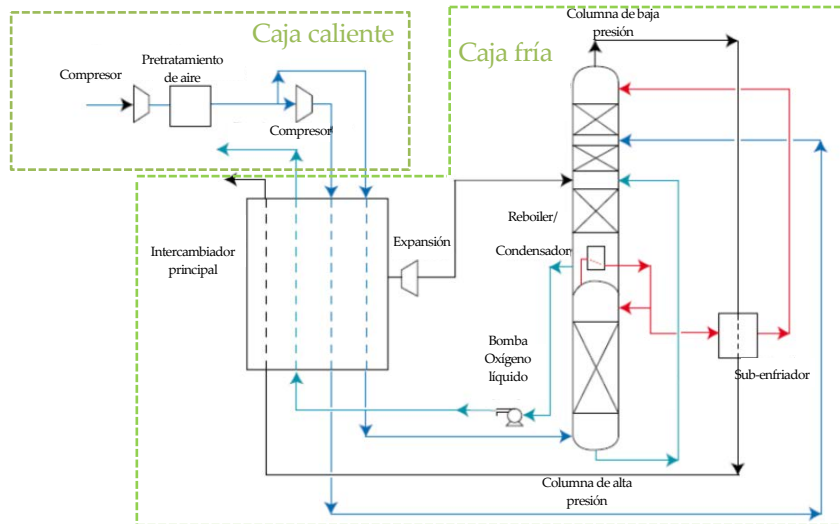


Figura 3-7 Esquema simplificado de la unidad ASU de caldera de lecho fluido circulante más ciclo agua-vapor impuestos para este trabajo [Haslbeck 2008]

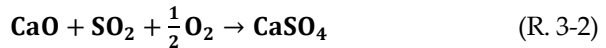
Sistema de abatimiento de contaminantes

Según el Real Decreto 430/2004, con última modificación en octubre de 2013, las grandes instalaciones de combustión requieren de un sistema de control de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes (SO₂, NO_x y partículas) [Ley et al. 2013]. En consecuencia, la unidad de abatimiento de gases de combustión seleccionada para el caso Base contempla los siguientes sistemas de control de emisiones:

a) Control de emisiones de SO_x

En cuanto a la eliminación de SO_x generado en calderas convencionales, existen diferentes alternativas. En el ámbito industrial, el proceso más extendido es el lavado húmedo con caliza (FGD), constituyendo actualmente la Mejor Técnica Disponible [IPPC 2006]. Sin embargo, dado que la caldera seleccionada para este trabajo es de tipo LFC y, en base a la bibliografía consultada más reciente [Arias 2016; Arjunwadkar et al. 2016; Singh et al. 2016; Alonso 2015; Z. Fan et al. 2006; Kotowicz et al. 2014], es posible realizar una desulfuración durante la combustión mediante la inyección de caliza en la propia caldera, sin necesidad de un tratamiento posterior.

Este sistema de control de emisiones de SO₂ se conoce como “desulfuración in-situ” capaz de alcanzar eficiencias de desulfuración del 90-95 % [Alonso 2015]. Para ello, debe tener lugar las reacciones R. 3-1 (calcínación de la caliza) y R. 3-2 (sulfatación de la cal) para que los compuestos SO_x (en su mayoría SO₂) se combinen con un sorbente (generalmente caliza) en la propia caldera, retirándose del sistema con las cenizas.



Los principales factores responsables de la capacidad de retención y, por tanto, tenidos en cuenta son:

- Relación molar Ca/S: Cuanto mayor sea, mayor es la retención del azufre. Generalmente el ratio estequiométrico en este tipo de calderas es igual a 2.
- Temperatura del lecho: En este sentido, la temperatura óptima es alrededor de los 850 °C.
- Tipo y tamaño de la caliza: La eficacia de retención será mayor cuanto mayor sea la superficie, porosidad y la reactividad del sorbente.
- Tiempo de residencia: cuanto mayor es el efecto del tiempo de residencia de los gases y partículas sólidas, mayor probabilidad de que tenga lugar las reacciones de desulfuración.

b) Control de emisiones de NO_x

Para centrales de combustión de carbón de más de 300 MW_e, la tecnología óptima de reducción de NO_x se compone de un conjunto de medidas primarias en combinación con técnicas de reducción catalítica selectiva (SCR) [BREF, 2006]. Las medidas primarias consisten en:

- Estratificación del comburente, mediante el uso de aire terciario u OFAs (Over-Fired Air).
- Empleo de combustibles con menor composición en nitrógeno.
- Quemadores de bajo NO_x (Low NO_x burners, LNBs).

La estratificación del comburente y el empleo de quemadores de bajo NO_x permiten reducir los niveles de emisión de NO_x en un 25 -35% [IPPC 2006], siendo necesario implantar medidas secundarias como la SCR para el cumplimiento de la legislación vigente (Real Decreto 430/2004, con última modificación en octubre de 2013). Este proceso que, generalmente se implanta a la salida de la caldera a una temperatura próxima a los 400 °C, se basa en la utilización de amoníaco, como agente químico, y un catalizador construido de óxidos metálicos como V₂O₅ o WO₃ sobre TiO₂.

c) Control de emisiones de partículas

Durante el proceso de combustión existe una liberación de cenizas donde: parte de ellas (partículas mayores a 105 micras) queda en el lecho fluidificado, retirándose posteriormente por el sistema de eliminación de material del lecho o por un sistema de purga. El resto de la ceniza, junto con los gases de combustión, sale de la caldera en forma de partículas sólidas en suspensión con un tamaño inferior a 44 micras. En este caso, su separación y posterior recuperación, exige de separadores de alta eficiencia como los contemplados en las Tablas 2-16 y 2-17 (precipitadores electrostáticos (ESP), filtros mangas (FM) y la filtración en caliente (HF)).

Entre las tecnologías del control de partículas, el precipitador

electrostático constituye la Mejor Técnica Disponible para una central convencional [IPPC 2006] y suelen instalarse tras los sistemas de control de emisiones de NO_x y SO_x . En el caso de las calderas de lecho fluidizado, suelen utilizar FM porque son menos sensibles a las propiedades de las cenizas (tamaño, concentración, resistividad, etc) frente a los depuradores electrostáticos convencionales. Concretamente, este sistema se compone de múltiples compartimentos, cada uno de los cuales, tiene varios miles de bolsas de tela (mangas) de pequeño diámetro, apoyadas verticalmente. Los humos pasan a través de las bolsas de material poroso y retienen el 99,9 % de las partículas de los gases de combustión [Fernández 2010]. Así mismo, cuando las partículas quedan retenidas forman una torta de polvo, cuya alcalinidad, consigue retener componentes ácidos de los humos como el SO_2 .

En el caso de la tecnología HF, los gases calientes y cargados de partículas fluyen a través de una serie de filtros, depositando las cenizas sobre su superficie exterior. Aunque su diseño guarda ciertas similitudes con los filtros de mangas, este sistema de filtración presenta diferencias en cuanto a: material utilizado en los filtros (candelas de carburo de silicio o material cerámico autoportantes rígidos); condiciones de operación ($900\text{ }^\circ\text{C}$ y 8MPa) y localización (salida del sistema ciclónico de la caldera). Todo ello conlleva una mejora en la eficiencia termodinámica en el ciclo, al prescindir del enfriamiento de la corriente gaseosa, como ocurre en las anteriores tecnologías. Así mismo, esta tecnología ofrece otras ventajas como: protección de equipos aguas abajo (unidades de catalizador, intercambiadores de calor, turbinas); reducción de condensaciones indeseadas, desublimación; o síntesis de dioxinas [Heidenreich 2013; Heidenreich et al. 2013]. Actualmente, esta tecnología ha sido probada en varias instalaciones [Heidenreich 2013; Heidenreich et al. 2013] y se encuentra en fase de desarrollo debido a las severas limitaciones que aún no han sido resueltas (durabilidad mecánica y resistencia a la corrosión de sus componentes).

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se ha seleccionado una unidad de FM como sistema de limpieza para reducir la concentración de partículas en el Caso Base.

3.1.2 Comparación de tecnologías

Una vez fijado el caso base, donde se ha fijado un proceso de oxidación en una caldera de lecho fluido circulante con un sistema criogénico para la generación de oxígeno más un sistema de control de abatimiento de contaminantes de final de línea, se procede a describir los casos evaluados en la comparativa tecnológica, especificando las bases de diseño e hipótesis empleadas en el simulador para la realización de los balances de potencia y análisis económicos.

3.1.2.1 Selección y descripción de los casos de estudio comparativos

La comparativa tecnológica fijada en este trabajo comparte todos los elementos del caso base salvo la unidad ASU que es sustituida por la unidad ITM. Para ello, se ha recurrido a la información obtenida en la sección 2.3.2, en la que la mayoría de las investigaciones se decantan por las configuraciones 1, 2, 4 y 5 (sección 2.2.3 para una descripción detallada). En cuanto a su localización e integración al proceso de oxidación, cada configuración requiere unas condiciones de operación concretas en cuanto a presión, temperatura y corriente gaseosa libre de partículas cuando entra en contacto con el material ITM. Así pues, en la configuración 1 donde la unidad ITM se coloca entre en el interior de la caldera de LFC, es necesario implementar un sistema de filtración en caliente (HF) en lugar del sistema de filtración fijado en el caso base.

A continuación, se presentan los esquemas simplificados de cada alternativa seleccionada para la comparativa tecnológica de este trabajo.

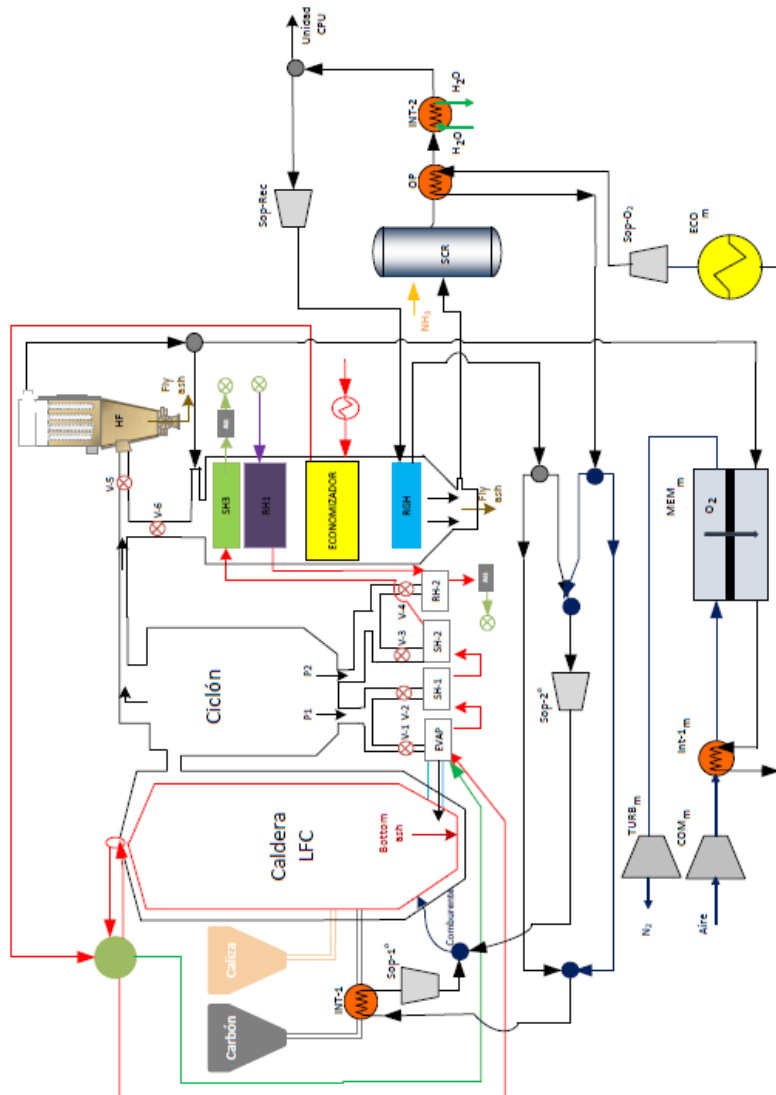


Figura 3-8 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxicomustión dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 1

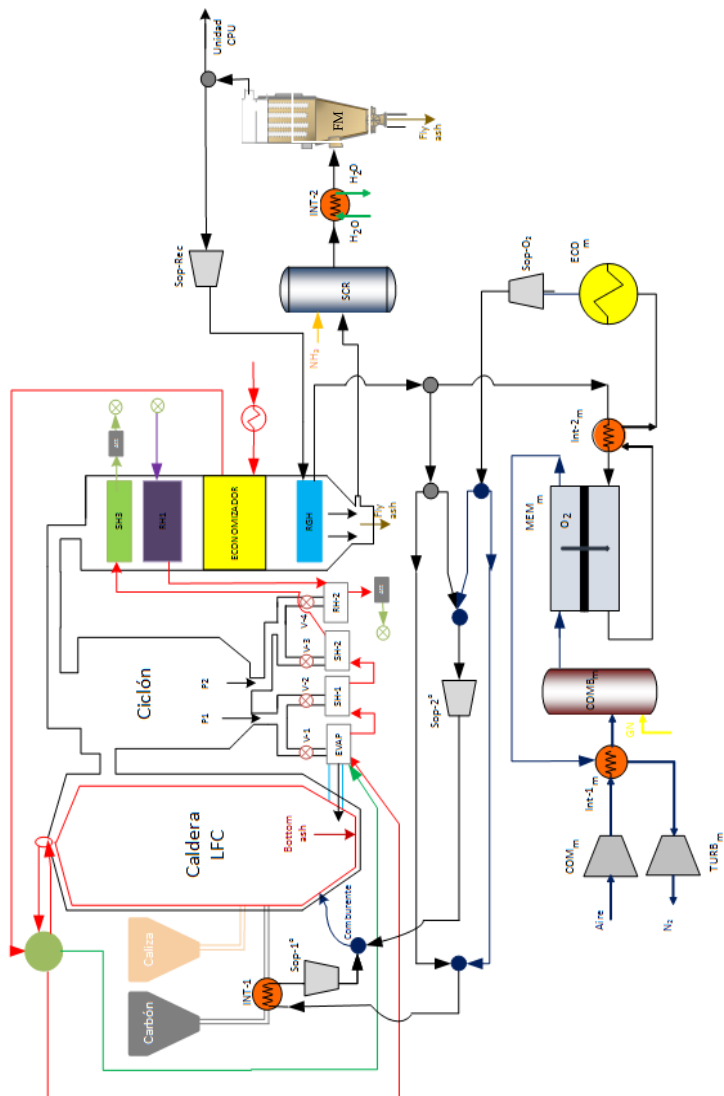


Figura 3–9 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxidación dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 2

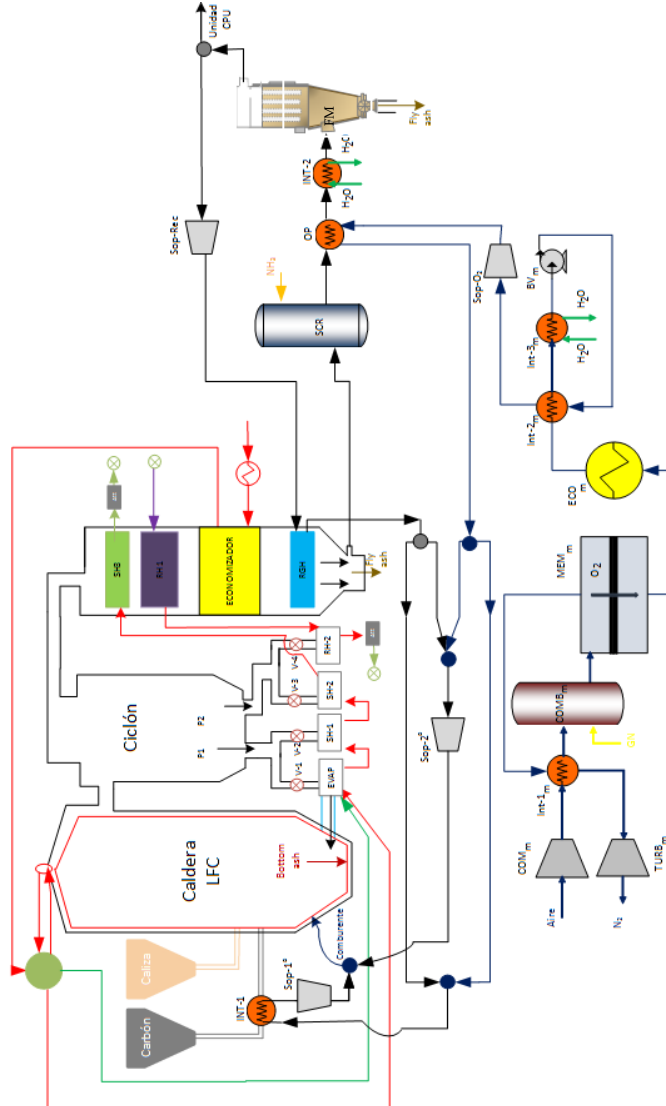


Figura 3–10 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxicomustión dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 4

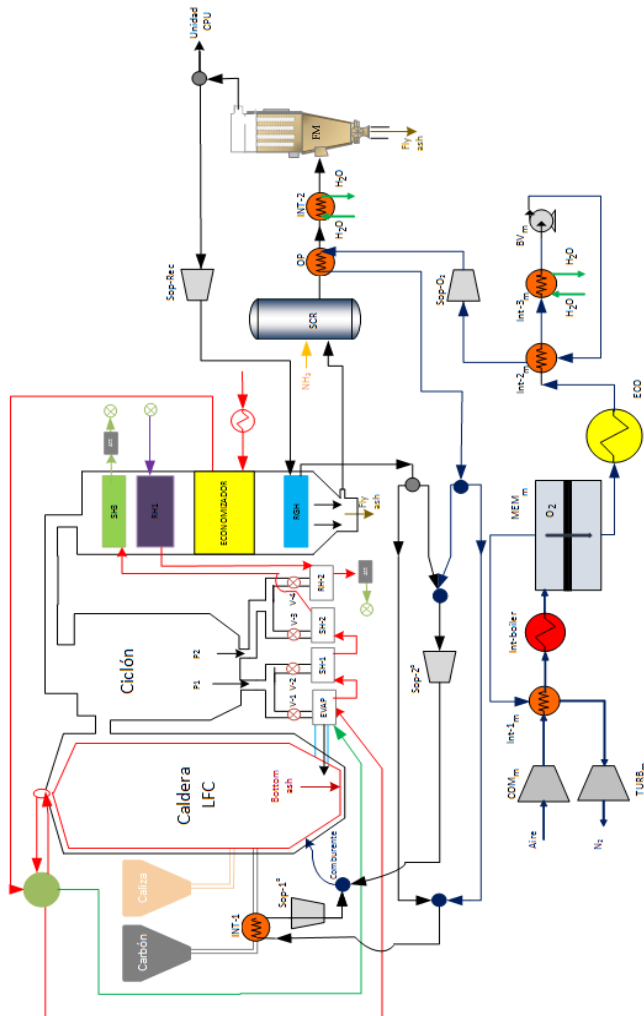


Figura 3-11 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxidación dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 5

3.1.2.2 Matriz de Casos de integración

Teniendo en cuenta lo anterior, la realización del estudio comparativo

de tecnologías, es decir, para el análisis de potencia y económico, contempla un total de 6 Casos, tal como se resume en la Tabla 3–4. Concretamente, proceso de oxidación dotado de una unidad ASU (Caso Base) junto con 4 Casos de oxidación en condiciones supercrítica, en el que se contempla la zona de combustión (caldera más ciclo de potencia), unidad de generación de oxígeno vía ITM y sistema de abatimiento de contaminantes. Finalmente, para la evaluación de costes de captura, ha sido necesario definir un caso de referencia sin captura de CO₂ consistente en una central térmica convencional operando de acuerdo a los límites de emisión de contaminantes, según la legislación actualmente vigente (Real Decreto 430/2004, con última modificación en octubre de 2013). El límite de emisiones tanto de SO₂ como de NO_x es de 200 mg/Nm³ medidos al 6% O₂. En el caso de referencia, al igual que en el Caso Base, sólo se ha considerado desde un punto teórico quedando fuera del alcance de esta Tesis y su modelización.

Tabla 3–4 Resumen de los Casos de estudio

| Caso | Caldera | Configuración ITM | Control NO _x | Control SO _x | Control partículas |
|-----------------|---------|-------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|
| Caso Referencia | LFC | Combustión Conv. | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| Caso Base | LFC | ASU | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| 1 | LFC | 1 | LNB/OFA/SCR | En caldera | HF |
| 2 | LFC | 2 | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| 3 | LFC | 4 | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| 4 | LFC | 5 | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |

Leyenda

| | |
|--|---|
| SCR - Reducción selectiva catalítica | LNB - Caldera de bajo NO _x |
| LFC - Caldera de lecho fluido circulante | C. Conv - Combustión convencional con aire |
| OFA- Estratificación de comburente | ASU - Unidad de separación de aire criogénico |
| HF - Filtración caliente | FM - Filtros mangas |

3.1.3 Descripción del proceso de modelización

3.1.3.1 Consideraciones generales

A la hora de realizar la estimación técnico-económica de un proceso industrial, es necesario disponer de suficiente información de todas las partes que lo conforman. En este sentido, existen simuladores por ordenador que complementan la información disponible en fuentes bibliográficas y en investigaciones realizadas en laboratorios o plantas pilotos. A día de hoy, la mayoría de los simuladores se han convertido en una aplicación indispensable para el diseño, evaluación y mejoras energéticas tanto de equipos como de plantas pilotos y/o industriales. Concretamente, estas aplicaciones son poderosas herramientas que ofrecen versatilidad en cuanto a cálculos de equipos (teóricos o reales) y condiciones de operación, permitiendo la manipulación de las muchas variables involucradas en los procesos.

De entre la gran variedad de simuladores, los programas de mayor aplicación industrial centrados en procesos químicos y producción de energía son HYSYS, Aspen Plus, Chemcad y ProModel. De estas alternativas, se ha optado por la modelización con el software Aspen Plus por su baja frecuencia ante problemas de convergencia. Desde un punto de vista estructural, Aspen Plus se compone de una familia de sub-modelos capaces de abarcar problemas muy diversos dentro del campo de la simulación. Sus principales características son:

- Habilidad para desarrollar modelizaciones de procesos a gran escala.
- Habilidad para realizar análisis de sensibilidad en una única modelización que permite estudiar la influencia de parámetros sobre el proceso.
- Contiene una completa biblioteca de equipos y modelos de funcionamiento de unidades de trabajo y equipos de procesamiento para una amplia gama de sólidos, líquidos, gases.
- Permite realizar estimaciones preliminares de costes de los procesos estudiados a través de Aspen Icarus Process Evaluator.

3.1.3.2 Modelo de simulación

A la hora de desarrollar simulaciones utilizando el programa Aspen Plus, se ha seguido una serie de pasos que facilitan la resolución de cálculos y minimizan errores de convergencia durante las modelizaciones [AspenTech 2013; Albitres 2006; Bernards, Matthew; Overney 2004]. Estos pasos se resumen en los siguientes puntos:

- Creación del entorno de simulación: donde se definen las condiciones necesarias para desarrollar el proceso (Sistema de unidades, diagrama de flujo, propiedades y condiciones generales de la simulación).
- Selección del Modelos termodinámicos: La elección del método de cálculo de propiedades es vital para conseguir un correcto funcionamiento, obteniendo resultados más fiables y próximos a la realidad. El programa Aspen Plus dispone de cuatro grupos fundamentales de métodos termodinámicos (EOS o ecuaciones de estado; LACM o modelos de coeficientes de actividad; EOS-LACM o modelos combinados; correlaciones para sistemas específicos). En el caso de esta tesis doctoral, se ha seleccionado el método SRK2 (Soave-Redlich-Kwong) dentro de los sistemas específicos, ya que es válido para las condiciones de presión y temperatura y las especies químicas presentes en las modelizaciones.
- Introducción de datos: etapa en la que se especifica las distintas especies que participan en todo el proceso. Dado que durante la fase del modelado se pretende estudiar el comportamiento de las distintas integraciones ITM-OXY, los componentes pueden cambiar de un caso de estudio a otro.
- Diseño inicial de el diagrama de flujo (Pre-diseño de equipos): Siguiendo los Esquemas simplificados en las Figuras 3-8, 3-9, 3-10 y 3-11 se irán incluyendo los equipos principales de los que consta cada caso estudiado. Para minimizar los problemas de conversión, esta fase se ha sectorizado en 4 unidades básicas: Zona de oxidación (caldera de lecho fluido circulante), ciclo térmico de turbina de vapor, sistema de tratamiento de gases de final de línea y sistema de generación de comburente (unidades ITM más sus auxiliares).

- Convergencia. Métodos, parámetros iniciales y corrientes de corte: Una vez incluido todos los equipos de cada zona por separado, se especifican los datos de partida, hipótesis y limitaciones (sección 3.3.1). En esta fase de modelización, es necesario desarrollar un lenguaje de programación donde, a través de funciones del programa "*Calculator y Design Specification*", se manipulan las variables de diseño y se controlan los requisitos impuestos por los Casos evaluados.

Otro aspecto a tener en cuenta son los muchos lazos de recirculación presentan en estas modelizaciones. Para una fácil convergencia, es frecuente realizar modelos con lazos abiertos y, una vez verificado que los resultados son aceptables, se procede al diseño final.

- Diseño final y desarrollo de algoritmos: etapa de la modelización donde se cierran los lazos de recirculación siguiendo los diagramas representado en Figura 3-8, Figura 3-9, Figura 3-10 y Figura 3-11. Así mismo, se imponen todas las restricciones, propias de cada Caso de estudio, por medio de algoritmos.
- Una vez realizado los pasos anteriormente descritos se obtiene el modelo de cada Caso de estudio, proporcionando la información necesaria para desarrollar tanto el balance de potencia como el económico. En la Figura 3-12, se muestra el modelo de simulación del Caso 3 "*Proceso de captura en oxidación en lecho fluido circulante dotado de un sistema de generación de oxígeno mediante la configuración 4*". La parte correspondiente al ciclo agua-vapor (Figura 3-13), común para todos los casos, se ha desarrollado en otra simulación para facilitar la convergencia de resultados [Alonso, 2014; White, 2011]. En el Anexo I se adjuntan los modelos de simulación del resto de casos de estudio.

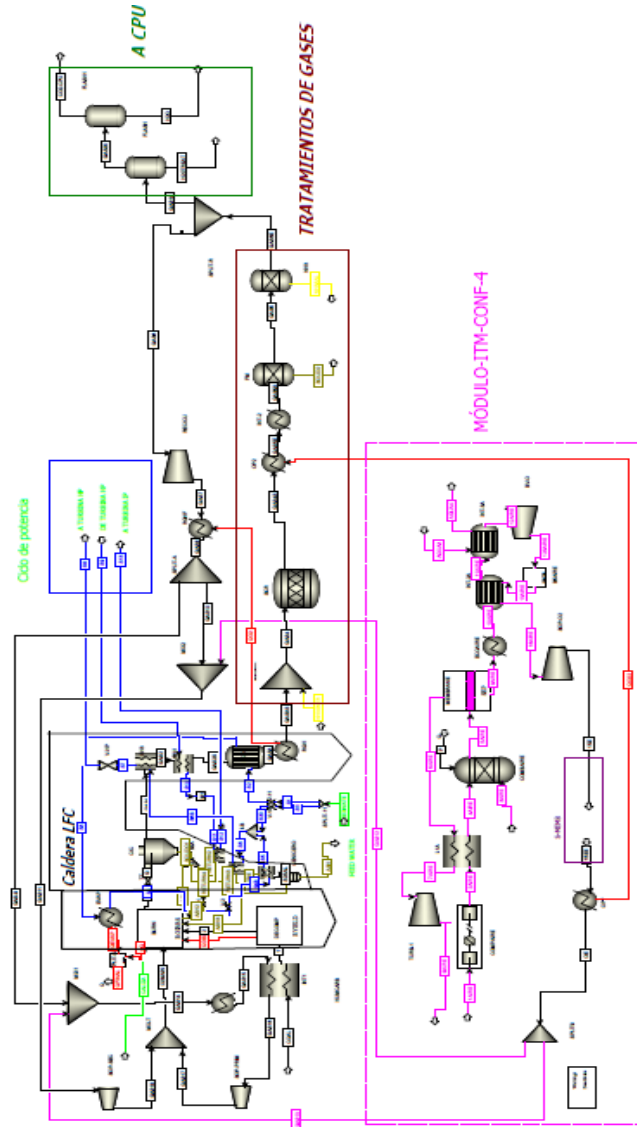


Figura 3–12 Modelo de simulación del **Caso 3 de estudio** “Proceso de generación eléctrica en condiciones de oxcombustión dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 4”

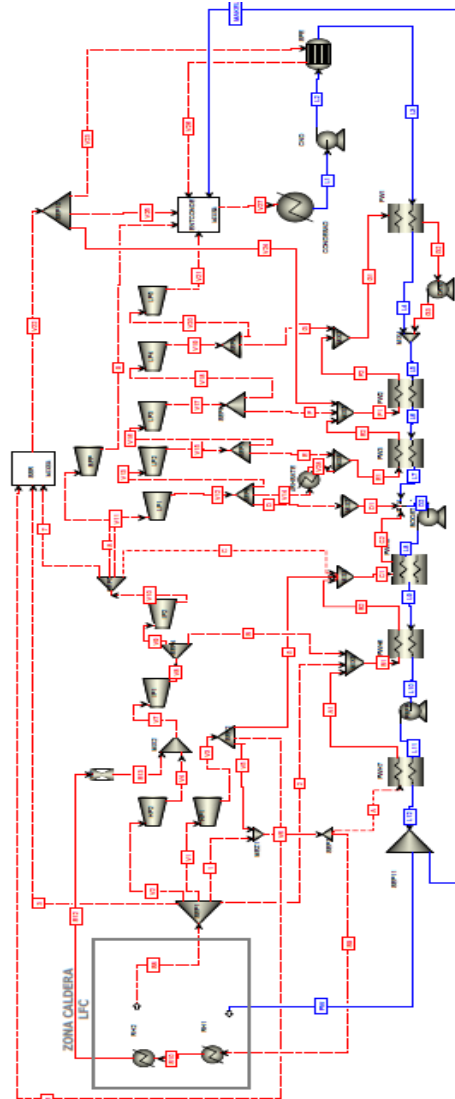


Figura 3-13: Modelo de simulación del ciclo agua-vapor desarrollado para todos los Casos de estudio

3.1.3.3 Bases de diseño e hipótesis de partida para la resolución de las modelizaciones

Bases de diseño generales:

Para llevar a cabo una comparativa tecnológica en la que se cuantifique los parámetros energéticos y económicos más relevantes, así como detecta las principales variables que evidencien las diferencias existentes entre las alternativas estudiadas, se ha tratado de unificar las condiciones operativas y características de los procesos involucrados dentro de los Casos evaluados en este trabajo. Para todo ello, el alcance del presente estudio comparativo comprende una central térmica de lecho fluido circulante con capacidad de 863 MW_{b,e}, valor fijado tras consultar la información obtenida en la sección 2.3.2, y cuyo equipamiento es el siguiente:

- Sistema de preparación de combustible y sorbente.
- Caldera supercrítica.
- Sistemas de depuración de gases de combustión (partículas, NO_x, SO₂).
- Sistemas de aprovechamiento energético (economizador de caldera, pre-heaters, quench).
- Sistemas de impulsión de gases.
- Unidad de separación vía ITM.

En las Tablas 3-4, 3-5 y 3-6 se incluyen las especificaciones de diseño correspondientes a cada una de las unidades integradas en el proceso de oxicombustión:

Tabla 3–5 Especificaciones de diseño de equipos en condiciones de combustión convencional (Caso Referencia) y oxidación (Caso Base y Casos del 1 al 4)

| Equipos | Parámetros | Especificación | | Ref. | |
|---------|---|----------------------------|--------------------|---|--|
| | | Casos 1 al 4/ Caso Base | Caso Referencia | | |
| Ciclo | Eficacia ciclo(%) | 93,4 | | | |
| | T^{a} ambiente ref (°C) | 12,6 | | | |
| | P_{ambiente} (bar) | 1 | | | |
| | Rendimiento electromecánico del tren de potencia (%) | 97 – 97 – 95 | | Cai et al. 2016 | |
| | $T^{\text{a}} / P_{\text{vapor}}$ sobrecalentado vivo (°C/bar) | 558 / 48 | | | |
| | $T^{\text{a}} / P_{\text{vapor}}$ recalentado caliente (°C/bar) | 578 / 306 | | | |
| | $T^{\text{a}} / P_{\text{vapor}}$ Agua entada caldera (°C/bar) | 251 / 318 | | | |
| Caldera | $T^{\text{a}} / P_{\text{salida}}$ evaporador(°C/bar) | 482 / 323 | | | |
| | $\Delta T_{\text{lado frío}}$ Economizador(°C) | 59 | | | |
| | T_{salida} RGH (°C) | 400 | | | |
| | T^{a} salida lado caliente SH ₁ (°C) | 482 | | | |
| | T^{a} salida lado caliente SH ₂ (°C) | 600 | | Cai et al. 2016; Balicki and Bartela 2014 | |
| | T^{a} salida lado caliente SH ₃ (°C) | 780 | | | |
| | T^{a} salida lado caliente RH ₁ (°C) | 639 | | | |
| | T^{a} entrada lado frío RH ₂ (°C) | 558 | | | |
| | Loop-sea | Ash ₁ | 0,01 | | |
| | | Return ₃ | 0,55 | | |

Tabla 3–6 Especificaciones de diseño de equipos en condiciones de combustión convencional (Caso Referencia) y oxicomustión (Caso Base y Casos del 1 al 4) (cont.1)

| Equipos | Parámetros | Especificación | | Ref. |
|--|--|--------------------------------|--------------------|--|
| | | Casos 1 al 4/ Caso Base | Caso Referencia | |
| Caldera | Consumo Carbón (t/h) | 396 | | - |
| | T ¹ Primario/Coal/Entrada Caldera (°C) | 90 | | Maja 2010 |
| | Ratio Primario / Secundario | 20% O ₂ en Primario | | |
| | % O ₂ salida (% molar) | 4 | | Christie et al. 2007; Haslbeck 2008 |
| | Conversión SO ₂ / SO ₃ (%/%) | 95 / 2 | | |
| | Ratio caliza | 2 | | Abad, 2014 |
| | Reducción SO ₂ (%) | 95 | | |
| | Nivel NO _x (ppm) | 366 | 600 | Mussatti et al. 2002; Tranier et al. 2011 |
| | Nivel CO (ppm) | 18 | 23 | Mussatti et al. 2002; Châtel-Pélage et al. 2003 |
| Nivel Inquemados (% sobre total ceniza) | 3 | 5 | Bartonobá, 2012 | |
| Cenicero | Bottom Ash (%ótotal de cenizas retenidas) | 17 | | Haslbeck 2008 |
| Ciclón | Retención partículas >10micras (%) | 100 | | EPA 2002 |
| | Retención partículas <10micras (%) | 10 | | |

Tabla 3-7 Especificaciones de diseño de equipos en condiciones de combustión convencional (Caso Referencia) y oxidación (Caso Base y Casos del 1 al 4) (cont. 2)

| Equipos | Parámetros | Especificación | | Ref. |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|---|
| | | Casos 1 al 4/ Caso Base | Caso Referencia | |
| SCR | T ^o operación(°C) | 400 | | P.Fernández 2010 |
| | NOx salida (ppm) | 100 | 20 | Wall 2009; A. Basiles 2011 |
| | Eficiencia% | 70 | 98 | Christie et al. 2007; Haslbeck 2008 |
| | Exceso inyectado | - | 1,05 | Mussatti et al. 2002 |
| Control de partículas | FM | Rendimiento (%) | 99 | Pfaff et al. 2009; Haslbeck 2008; Engels et al. 2010 |
| | | T ^o operación(°C) | 150 | |
| | HF | Rendimiento (%) | 99 | Morska et al. 2012; Ramasubramanian et al. 2012; Castillo 2011a |
| | | T ^o operación(°C) | 850 | |
| Recirculación húmeda | T ^o operación (°C) | 400 - 140 | | |
| | Corriente | Secundario | - | |
| | Variable regulación | O ₂ entrada caldera | | Maja 2010 |
| Recirculación seca | T ^o operación (°C) | 50 | - | |

Como resultado del sistema de separación de aire, la corriente de oxígeno para el proceso de oxidación debe presentar una pureza superior al 95 % [DOE, 2007]. El caudal de oxígeno requerido puede oscilar entre 726 y 627 t/h en base a la configuración ITM seleccionada y a las necesidades de combustión en la caldera. La distribución del comburente debe ser repartida

en varios puntos del sistema de oxicomustión (recirculación primaria y secundaria) y se realiza teniendo en cuenta las siguientes especificaciones:

- Los gases de combustión a salida de caldera deben contener un 4% de exceso de oxígeno.
- El porcentaje de oxígeno a entrada de caldera debe encontrarse en un rango entre 21-30 % O₂.

Atendiendo a estas restricciones y a las condiciones de operación típicas de las unidades ITM resumidas en las Tabla 2-4 y 2-5, a continuación, se muestran las bases de diseño impuestas para los diferentes Casos estudiados.

Tabla 3-8 Especificaciones de diseño del sistema de generación de oxígeno vía ITM (membrana)

| | | | | |
|---|-------------------|------------------------------------|--|------------------------|
| | $\pi_{Mem}=10,5$ | SR=70 % | m_{feed} (kg/h): m_{FG} (kg/h)-1,3 | |
| Configuración 1 (Conf-1) | Lado alimentación | T_{feed} (°C): T_{FG} (°C)-100 | Lado rechazo | Cond. Isotermas |
| | Entrada | P_{feed} (bar(a)): 15 | Salida | ΔP (bar): 0,23 |
| | Lado arrastre | | T_{FG} (°C)= T_{HF} -25 | |
| | Entrada | | P_{FG} (bar(a))= P_{HF} | |
| | $\pi_{Mem}=10,5$ | SR=70 % | m_{feed} (kg/h): m_{FG} (kg/h)-3,6 | |
| Configuración 2 (Conf-2) | Lado alimentación | T_{feed} (°C): T_{FG} (°C)+200 | Lado rechazo | Cond. Isotermas |
| | Entrada | P_{feed} (bar(a)): 15 | Salida | ΔP (bar): 0,23 |
| Configuración 4 (Conf-4) | | $\pi_{Mem}=3$ | | SR=70 % |
| Configuración 5 (Conf-5) | Lado alimentación | T_{feed} (°C): 850 | Lado rechazo | Cond. Isotermas |
| | Entrada | P_{feed} (bar(a)): 15 | Salida | ΔP (bar): 0,05 |

Tabla 3–9 Especificaciones de diseño del sistema de generación de oxígeno vía ITM (equipos auxiliares)

| Equipos | Parámetros | | | | |
|--|---|---|-------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| Compresor Aire (COM _m) | Psalida(bar(a)): 15+15,5 | n: 2 | ε: 4 | η _{isentrópico} (%): 82 | η _{mecánica} (%): 90 |
| | Refrigeración | Conf- 2,4,5: 40% W compresor | | | |
| | | Conf- 1: 30% W compresor | | | |
| Turbina (TUR _m) | Psalida(bar(a)): 1 | η _{isentrópico} (%): 85 | | η _{mecánica} (%):98 | |
| Soplante (SOP-1 _m) | Psalida(bar(a)): 1,12 | η _{isentrópico} (%): 85 | | η _{mecánica} (%): 90 | |
| Bomba (BV _m) | Conf-4 | $P_{bombavacio} = 23,168 \cdot 10^3 \cdot m_{O_2} \cdot P_{vacio}^{-0,8151}$ P _{bomba vacío} : Potencia consumida por la bomba de vacío [kW] mO ₂ : Caudal de oxígeno permeado [kg/s] P _{vacío} : Presión de vacío creado en el lado permeado [mbar] | | | |
| | Conf-5 | | | | |
| Combustor (Comb _m) | Conf-2 | T _{salida} (°C): 900 | | | |
| | Conf-4 | Pérdidas(kW): 10%·Q _{entrada} | | | |
| Intercambiador (INT-1 _m) | ΔP (bar): 3% P _{entrada} | | | | |
| | T _{salida, lado frío} (°C) | Conf-1: 725 | Conf-2: 600 | Conf-4: 600 | Conf-5: 660 |
| Intercambiador (INT-2 _m) | ΔP (bar): 3% P _{entrada} | | | | |
| | T _{salida, lado frío} (°C) | Conf-1: --- | Conf-2: 575 | Conf-4: 88 | Conf-5: 88 |
| Intercambiador (INT-3 _m) | Conf-4, 5 | ΔP (bar) | | 3% P _{entrada} | |
| | | T _{salida, lado caliente} (°C) | | 20 | |
| Intercambiador (OP _i) | T _{salida, lado frío} (°C) | | 350 | | |
| Economizador (ECO _m) | T _{salida, lado caliente} (°C) | | 320 | | |

Corrientes de proceso:Combustible

Unas de las principales ventajas que presentan una caldera de lecho fluido circulante es su capacidad para quemar una amplia gama de combustibles y su tolerancia a posibles variaciones en la calidad del combustible (Tabla 3–2). En este sentido, la elección del combustible no sería un factor limitante en las especificaciones de este trabajo. No obstante, se ha decidido utilizar carbón antracítico puesto que presenta ventajas frente al resto en cuanto a su alto contenido de carbono, bajo contenido en humedad, bajo contenido de materia volátil y poder calorífico superior [Gómez 2010]. En la siguiente tabla se resumen la composición elemental y potencia térmica (en base seca) del carbón antracita “El Bierzo” seleccionado como combustible.

Tabla 3–10 Composición elemental y potencia térmica antracita empleada

| ANTRACITA (26.000 kJ/kg (ash free)) | | | | | |
|-------------------------------------|------|--------------------|-------|----------|------|
| Análisis Inmediato | (%) | Análisis Elemental | (%) | Azufre | (%) |
| Agua | 8,84 | Ceniza | 35,1 | Pirítico | 0,39 |
| Carbono fijo | 57,8 | Carbono | 57,69 | Sulfato | 0,39 |
| Volátiles | 7,1 | Hidrógeno | 1,84 | Orgánico | 0,39 |
| Ceniza | 35,1 | Nitrógeno | 0,96 | | |
| | | Cloro | 0 | | |
| | | Azufre | 1,17 | | |
| | | Oxígeno | 3,24 | | |

Comburente de entrada al quemador

- La corriente comburente que entra al quemador se compone de la suma de la corriente de gases de combustión recirculados y de la corriente de oxígeno generada por el sistema ITM.
- La composición en oxígeno del comburente a la entrada del quemador no puede exceder del 30% en volumen. Dicha concentración se encuentra en un rango comprendido entre 21-25% [Stadler et al. 2011; Pfaff et al. 2009; Haslbeck 2008]. De esta manera, se evitan temperaturas excesivas en el hogar y requerimientos especiales en cuanto a los materiales de los conductos de entrada al quemador [Stadler et al. 2011; Tan et al. 2008].
- Las condiciones de presión y temperatura del comburente a la entrada al quemador han sido fijadas en 1,2 bar(a) [Haslbeck 2008] y 375°C [Stadler et al. 2011; Castillo 2011a, 2011b; Franz Beggel et al. 2009; Pfaff et al. 2009].

Gas Natural

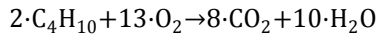
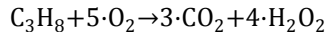
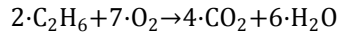
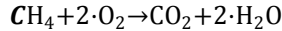
En la Tabla 3–11 se recoge la composición normalizada del gas natural, así como sus condiciones de presión y temperatura de suministro.

Tabla 3–11 Composición normalizada del Gas Natural empleado [Haslbeck 2008]

| Componente | | % v/v |
|--------------------------------|--------------|-----------------------|
| CH ₄ | | 93,9 |
| C ₂ H ₆ | | 3,2 |
| C ₃ H ₈ | | 0,7 |
| C ₄ H ₁₀ | | 0,4 |
| CO ₂ | | 1,0 |
| N ₂ | | 0,8 |
| Presión | bar(a) | 27,63 |
| Temperatura | °C | 35 |
| PCI | 47.805 kJ/kg | 35 kJ/cm ³ |
| PCS | 53.015 kJ/kg | 39 kJ/cm ³ |

El caudal de gas natural necesario para precalentar al aire a la entrada de la unidad ITM, ha sido calculado a partir de los siguientes supuestos:

- Se considera combustión completa del gas natural. Siendo las reacciones tenidas en cuenta durante la combustión del gas natural las siguientes:



- Se ha supuesto una pérdida de calor a través de las paredes del combustor igual a un 10% de la energía entrante al mismo [Haslbeck 2008].

Aire de alimentación

En la Tabla 3–12 se muestra la composición y condiciones de presión y temperatura del aire de alimentación [Castillo 2011b; Foy 2007; Haslbeck 2008].

Tabla 3–12 Características del aire de alimentación

| Composición Aire | | Temperatura (°C) | Presión (bar (a)) |
|---------------------------|---------------------------|------------------|-------------------|
| O ₂ (%): 21,00 | N ₂ (%): 79,00 | 15 | 1 |

Amoniaco y catalizador

La Tabla 3–13 recoge las características básicas de los reactivos empleados durante la unidad SCR:

Tabla 3–13 Características básicas principales consumibles para el Caso base y Casos comparativos

| Unidad | Reactivo | Composición básica | Referencia |
|--------|-------------|--------------------------|----------------------|
| SCR | Amoniaco | Solución acuosa 28%(w/w) | DOE, 2010; EPA, 2010 |
| | Catalizador | High-Dust | |

3.1.4 Balance y análisis energético

Una vez desarrolladas las distintas modelizaciones, el siguiente paso es realizar el balance y análisis energético, cuya metodología queda expuesta en los siguientes apartados.

3.1.4.1 Metodología en la evaluación energética

La evaluación energética realizada en este trabajo se ha basado en la determinación del rendimiento y potencia neta suministrada a la red de cada una de las opciones consideradas. Para ello se ha utilizado la ecuación Ec 3-1:

$$P_{\text{net},\text{casoN}}[\text{kWe}] = P_{\text{bruta}}[\text{kWe}] - \text{Consumos}_{\text{casoN}}[\text{kWe}] \quad \text{Ec 3-1}$$

Donde:

- $P_{\text{net},\text{Caso N}}$: Potencia neta correspondiente al caso número N contemplado en Tabla 3-3.
- P_{bruta} : Potencia bruta en el ciclo de vapor supercrítico igual a 863.000 kWe y fijada como dato de partida para todos los casos estudiados.
- $\text{Consumo}_{\text{Caso N}}$: Consumo de todos los auxiliares necesarios para un correcto funcionamiento en el Caso número N contemplado en Tabla 3-4. Este valor es resultado de aplicar el método de cálculo descrito en el **Paso 2** de este mismo apartado.

Como se ha indicado previamente, la potencia bruta generada es igual a 863 MWe en una caldera de lecho fluido circulante supercrítica, utilizando carbón antracita 'El Bierzo' como combustible. Según bibliografía, los valores de rendimiento se encuentran comprendidos entre 41 - 49% [Cai et al. 2016; Wall et al. 2011; Kotowicz et al. 2014; Koornneef et al. 2007; Z. Fan et 2006] correspondientes a calderas LFC con potencias brutas en ciclo superiores a 350 MWe y empleando carbón sub-bituminoso o lignito. Para la realización de este trabajo, el rendimiento estimado para el ciclo de vapor es de 38,4% (cociente entre la potencia térmica introducida con el combustible y la potencia bruta

producida en el ciclo), como resultado de aplicar un factor seguridad del 0,85 al rendimiento promedio. De esta forma, hay un margen de seguridad respecto a las diferencias sustanciales referentes al combustible de base y a la potencia bruta seleccionados como base de cálculo. Finalmente, y con objeto de un completo balance de potencia es necesario calcular el rendimiento real de cada uno de los casos, que se hará mediante la Ecuación Ec 3-2:

$$\eta_{\text{real, CasoN}}(\%) = \eta_{\text{fijado}}(\%) \cdot \frac{P_{\text{neto, Caso N}}(\text{kWe})}{P_{\text{bruta}}(\text{kWe})} \quad \text{Ec 3-2}$$

Donde:

- $\eta_{\text{real, CasoN}}(\%)$: Rendimiento real para el Caso estudiado N contemplados en Tabla 3-3.
- $\eta_{\text{fijado}}(\%)$: Rendimiento estimado para el ciclo de vapor igual a 38,4 % y común para todos los Casos estudiados en este trabajo.

Con vista a calcular los indicadores energéticos anteriormente descritos, a continuación, se detalla la metodología asumida durante el desarrollo de cálculo:

Paso 1: Identificación de los equipos consumidores de potencia en cada alternativa

En base a la configuración ITM seleccionada y a su integración al proceso de oxicomustión, en las Tabla 3-13 y 3-14 se recogen los equipos tenidos en consideración en el balance de potencia, así como el parámetro de diseño utilizado durante el cálculo de potencia de cada área o sección del sistema:

Tabla 3-14 Resumen de equipos y parámetro de cálculo contemplados en Zona de generación eléctrica más sistema de abatimiento de contaminantes durante el balance de potencia

| Área | Equipos | Parámetro | Referencia |
|---------------------------------------|---|---|--|
| Caldera LFC + Ciclo agua- vapor | Ventilador fluidificación | Potencia (kW _e) | Liljedahl et al. 2004; Fan et al. 2006; Haslbeck 2008(Dong et al. 2010) |
| | Manipulación, preparación y alimentación del fuel | | |
| | Manipulación de cenizas | | |
| | Bombeo de alimentación a caldera | | |
| | Bombeo de condensado | | |
| | Bombeo de recirculación de agua | | |
| | Ventiladores de Torres de refrigeración | | |
| | Auxiliares de turbinas de vapor | | |
| | Auxiliares de instrumentación | | |
| | Pérdida de transformador | | |
| Oxidación (Soplantes) | Primario (SOP-1) | Caudal (m ³ /h) | (EPA 2002; Haslbeck 2008) |
| | Secundario (SOP-2) | | |
| | Recirculación (SOP-rec) | | |
| Control de partículas | FM/HF | Potencia (kW _e) | |
| Control de NO _x | SCR | Caudal NO _x <small>entrada</small> (ppm) | |
| | Proceso de Oxidación con Unidad ASU | Potencia (kW _e) | (Chiesa et al. 2013) |
| | Proceso de combustión sin captura | | |

Tabla 3–15 Resumen de equipos y parámetro de cálculo contemplados en la unidad ITM durante el balance de potencia

| Configuración | Equipos | Parámetro | Referencia |
|---------------|---|--|-------------------|
| Todas | Compresor Aire (COM _m) | Caudal másico (kmol/s) | Viguri 2006 |
| Todas | Soplante (SOP-1 _m) | Caudal molar (kmol/s) | |
| Todas | Intercambiador (INT-1 _m) | Caudal volumétrico (gpm) | Rubin et al. 2007 |
| Todas | Intercambiador (INT-3 _m) | Caudal volumétrico (gpm) | |
| 4,5 | Bomba (BV _m) | Caudal molar (kmol/s) y presión de vacío (mbar) | Castillo 2011b |
| Todas | Turbina (TUR _m) Economizador (ECO _m) Penalización | Potencia (kW _e) | Este trabajo |

Paso 2: Método de cálculo

A continuación, se describe el método de cálculo utilizado de los equipos recogidos en las Tablas 3–13 y 3–14, indicando los parámetros de diseño y la fuente de obtención de información:

Caldera Lecho fluido circulante (LFC) + Ciclo agua-vapor

Para la estimación del consumo de potencia en la sección “Caldera LFC+ Ciclo agua-vapor”, se ha escalado el consumo de cada auxiliar mediante la ecuación Ec 3-3 [Z. Fan et al. 2006; Haslbeck 2008; Liljedahl et al. 2004]. En este caso, la potencia bruta fijada en este trabajo se encuentra comprendida entre los valores referenciados, por lo que ha sido posible la linealización del consumo en función de este parámetro, aplicando un factor de escala de 0,6 [Koornneef et al. 2007].

$$P_{\text{auxiliar } i} (\text{kW}) = P_{\text{auxiliar } i, \text{ref}} (\text{kW}) \cdot \left(\frac{P_{\text{bruta,ref}} (\text{kWe})}{P_{\text{bruta}} (\text{kWe})} \right)^{0,6} \quad \text{Ec 3-3}$$

Donde:

- $P_{\text{auxiliar } i}$ es la potencia del equipo o auxiliar i de la sección “Ciclo + Caldera” contemplado en Tabla 3–14.
- $P_{\text{auxiliar } i, \text{ref}}$ es la potencia del equipo referencia, cuyo valor procede de información bibliográfica.
- P_{bruta} : Potencia bruta en el ciclo de vapor supercrítico igual a 863.000 kWe y fijada como dato de partida para todos los casos estudiados.
- $P_{\text{bruta,ref}}$: Potencia bruta en el ciclo de vapor supercrítico referencia procedente de la bibliografía.

Soplantes Primario, secundario y recirculación (SOP-1, SOP-2 y SOP-rec)

Para el cálculo de la potencia de las soplantes utilizadas en el proceso de oxidación se ha utilizado la ecuación Ec 3-4 [Agency 2002]:

$$P_{\text{soplantes}} (\text{hP}) = \frac{Q \cdot \Delta P}{6.356 \cdot \zeta} \quad \text{Ec 3-4}$$

Donde en la Tabla 3–16 se definen todas las variables de cálculo.

Tabla 3–16 Parámetros utilizados en balance de potencia de las soplantes

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación |
|-----------|-----------------------|----------------------|---------------|
| Q | Caudal de gases | ft ³ /min | Modelización |
| ΔP | Incremento de presión | Inch wáter | 0,5 |
| ζ | Rendimiento | % | 85 |

Control de partículas (FM o HF)

Para calcular el consumo energético del sistema de control de partículas se ha utilizado la ecuación Ec 3-5, cuyas variables de cálculo se resumen en la Tabla 3–18. Para los Casos 2, 3 y 4, se ha seguido el método de cálculo detallado en la referencia EPA 452B-02-002_Seccción 4. En el caso de la filtración en caliente (Caso 1), aunque el procedimiento de cálculo es el mismo, los

valores asignados en la ecuación difieren del resto de Casos, ya que el comportamiento de las partículas y, por tanto, el proceso de filtración se ven condicionados a la temperatura de operación. En este sentido, se ha realizado un estudio bibliográfico [Lee et al. 20015; Heidenreich et al. 2013; Heidenreich 2013; Lupion et al. 2013; Risnes 2002; Heidenreich et al. 2002; Ito et al.1997], en el que analizando las condiciones de operación y aspectos geométricos de los últimos avances referentes a esta tecnología, se han sacado valores promedios de las variables que, no sólo afectan al cálculo de potencia de esta unidad, sino que han sido necesarios para el balance económico (Tabla 3–17).

Tabla 3–17 Resumen de parámetros geométricos y operativos sobre estudios referente a la filtración en caliente

| Relación Gas/tela | Condición de operación | | | Carga Partículas | Material | Geometría | | Referencia |
|-------------------|------------------------|-----------|------------|----------------------------|--------------------|-------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| | T | P | ΔP | | | Nº | $L \times d_{ext} \times d_{in}$ | |
| | (ft/min) | (°C) | (bar) | | | (Pa) | Candelas | |
| 17,12 | 800 | 3 | 1.960 | - | Carburo de silicio | - | - | Lee, 2015 |
| 49,25-82,15 | 900-600 | 80 | - | 1 mg/Nm ³ | Cerámico | 48 | 1-3x60-150x140 | Heidenreich, 2013 |
| 1,6-3,3 | 550 | 7,5 | 2.940 | 0,21-2,6 g/m ³ | Carburo de silicio | 3,5x0,45 m ² | 1,8x125x95 | Lupión, 2013; Alonso-Fariñas, 2013 |
| 4,9-5,7 | 200-800 | - | 900-2.200 | 1,7 mg/Nm ³ | - | - | - | Havar, 2002 |
| - | 750-950 | 1-11 | - | 500-3.000 ppmv | Cerámico | - | - | Al-Otoom, 2003 |
| - | 500 | - | 2.170 | - | - | 18 | - | Heidenreich, 2001 |
| 7,87 | 600 | 10-1 | - | - | - | 6-1 | 1x0,5x- | Karlsruhe, 1999 |
| 7,48-13,09 | 818-860 | 10,6-11,3 | - | 11-15x10 ³ ppmv | - | 112 | - | Anne, 1996 |
| 9,45-13,97 | 820-920 | - | - | - | Carburo de silicio | - | 1-2,5x60-170x30-140 | Erickson, 1993 |
| 6,91 | 450-900 | 10,6-18,7 | 1.350 | 20 g/m ³ | Carburo de silicio | 112-118 | 1-3x60-170x30-140 | Rango de valores |

$$P_{\text{ventilador}}(\text{kW})=0,000181 \cdot Q \cdot \Delta P \cdot \theta \quad \text{Ec 3-5}$$

Tabla 3–18 Parámetros utilizados en balance de potencia de las unidades de control de partículas

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación | | Referencia |
|-----------|-----------------------|----------------------|---------------|------|--|
| Q | Caudal de gases | ft ³ /min | Modelización | | |
| θ | Tiempo de operación | h/año | 8640 | | Mussatti et al 2002 |
| ΔP | Incremento de presión | Inch wáter | FM | 3,62 | <i>Lee et al. 2015; Lupion et al. 2013; Risnes 2002; Abbott 1979</i> |
| | | | HF | 5,43 | |

Control de NO_x(Unidad SCR)

Para el caso de la unidad de eliminación de NO_x, se ha calculado su consumo de potencia a través de la ecuación Ec 3-6 [Mussatti et al 2002].

$$P_{\text{SCR}}(\text{kW}) = 0.105 * Q[\text{NO}_{x\text{in}} * \zeta + 0,5 * (\Delta P_{\text{conducto}} + n * \Delta P_{\text{catalizador}})] \text{Ec 3-6}$$

Donde todas las variables quedan definidas en la Tabla 3–19.

Tabla 3–19 Parámetros utilizados en balance de potencia de la unidad SCR

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación |
|--------------------|---------------------------------------|------------|-----------------|
| Q | Potencia térmica | MMBTU/h | |
| NO _x in | Concentración NO _x entrada | lb/MMBTU | Modelización |
| ζ | Rendimiento | - | |
| ΔP _{duct} | Pérdida de carga extra en el conducto | inch water | 2 inch water |
| ΔP _{cat} | pérdida de carga en el catalizador | inch water | 0.75 inch water |
| n | número de lechos | - | diseño |

Los valores de dichos parámetros han sido obtenidos siguiendo la

metodología descrita en *Mussatti et al 2002* para el diseño de este tipo de unidades en centrales térmicas, a partir de los balances de materia y energía de cada alternativa.

Caso Base (Proceso de Oxidación con Unidad ASU) y Caso de referencia (Proceso de combustión sin captura)

La determinación de potencia consumida para el Caso Base y el Caso de referencia mediante un escalado a partir de valores bibliográficos disponibles, realizando una linealización en función de la potencia bruta eléctrica de la instalación teniendo en cuenta si el proceso es una combustión convencional u oxidación [*Chiesa et al. 2013; Huang et al. 2012; Xiong et al. 2012 a; Xiong et al. 2012; Rubin et al. 2007*]. La ecuación y el factor de escalado coinciden con el procedimiento de cálculo utilizado en el área “Ciclo más Caldera LFC”.

Compresor multietapas y soplante de aire (COM_m y SOP-1_m)

En el caso de estos equipos de impulsión, el consumo energético se calculado a través de la Ecuación Ec 3-7 [*Viguri 2010*]:

$$P_{multietapasoplante}(kW) = \frac{m_{aire} \cdot N \cdot R \cdot T_i}{a \cdot \eta_{isentrópico}} \cdot \left[\frac{P_f}{P_i}^{\frac{a}{N}} - 1 \right] \quad \text{Ec 3-7}$$

Donde todas las variables quedan definidas en la Tabla 3–20.

Tabla 3–20 Parámetros utilizados en balance de potencia para los equipos de impulsión del aire

| Parámetro | Definición | Determinación |
|----------------------|--|--|
| m_{aire} | Caudal de entrada al equipo (Kmol/s) | Modelización |
| N | Número de etapas | 2 (C. multietapas) 1 (Soplante) |
| R | Constante de gases ideales (kJ/kmol·K) | 8,314 |
| T_i | Temperatura de entrada (K) | Modelización |
| a | Contante | 0,29 |
| P_f, P_i | Presión a la salida y entrada, respectivamente (bar) | Modelización |
| $\eta_{isentrópico}$ | Rendimiento isentrópico (%) | 82 |

Intercambiadores (INT-1_m y INT-3_m)

Todo enfriamiento implica un consumo energético relacionado al caudal de agua utilizado en el enfriamiento. Para su cálculo se ha utilizado la siguiente ecuación [Rubin et al.2007]:

$$W_{intercambiadores} = 0,047 \cdot M_{cooling} \quad \text{Ec 3-8}$$

Donde:

- $W_{intercambiadores}$: Consumo eléctrico relacionado a la impulsión del agua de refrigeración.

- $M_{cooling}$: Caudal de agua de refrigeración utilizado en la refrigeración [gpm].

Turbina y Economizador: (TUR_m y ECO_{c,a})

La potencia recuperada a través de la turbina y el economizador que van instalados en todas las configuraciones del sistema ITM, se ha obtenido a través de los resultados proporcionados por las modelizaciones de este trabajo.

Bomba de vacío: (BV_m)

En el caso de la bomba de vacío, utilizada en la configuración 4 y 5, se ha calculado la potencia energética a través de la siguiente ecuación:

$$P_{bombavacío} = 23,168 \cdot 10^3 \cdot m_{O_2} \cdot P_{vacío}^{-,08151} \quad \text{Ec 3-9}$$

Donde todas las variables quedan definidas en la Tabla 3–20.

Tabla 3–21 Parámetros utilizados en balance de potencia de BV_m

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación |
|--------------------|---|--------|---------------|
| $P_{bomba\ vacío}$ | Potencia consumida por la bomba de vacío | kW | Ec 3-8 |
| m_{O_2} | Caudal de oxígeno permeado | kg/s | Modelización |
| $P_{vacío}$ | Presión de vacío creado en el lado permeado | mbar | Modelización |

Penalización de los sistemas ITM

La integración de cada una de las configuraciones ITM en el proceso de oxidación requieren un acondicionamiento de presión y temperatura que implica una penalización energética, lo cual es importante contabilizarlo en el balance de potencia para la estimación técnico-económica. Dichas penalizaciones energéticas se obtienen tras la realización de las modelizaciones y se presentarán en el capítulo de resultados.

Paso 3: Evaluación de la potencia neta y del rendimiento global de la instalación

Realizando los Pasos 1 y 2 para cada alternativa estudiada en este trabajo, el siguiente paso es la calcular la potencia neta y el rendimiento global de la instalación. Todo ello queda reflejado en el Capítulo 4.

3.1.5 Balance y análisis económico

Una correcta estimación económica precisa de información sobre los gastos asociados al coste total de inversión (CTI) y al coste total de producción (CTP). Concretamente, el concepto CTI es el capital necesario para el diseño, construcción, arranque y operación inicial de una planta nueva. Para calcularlo se determina el capital fijo (CF), los costes de arranque (CA) y el capital circulante (CC). En el caso de los costes CTP es necesario calcular los gastos relacionados a las materias primas, servicios, consumibles, mantenimiento, salarios, etc.

Para llevar a cabo este procedimiento de cálculo, se ha recurrido a informes técnicos emitidos por el Departamento de Energía de los Estados Unidos [Christie et al. 2007; Matuszewski 2010], descripción de metodología seguida por este organismo [Veatch 2004], a diversos análisis sobre tecnologías de captura de CO₂ realizados por autores especializados [Guo et al. 2014; Linnestad 2013; Huang et al. 2012; Xiong et al. 2012; Xiong et al. 2012 b; Koornneef et al. 2007; Vente van et al. 2006; Liljedahl et al. 2004] y análisis específicos sobre tecnologías de producción de O₂ [Spallina et al. 2016; Chiesa et al. 2013; P. A. Armstrong et al. 2005; Christie et al. 2007; Matuszewski 2010; Rubin et al. 2007; Herzog 2016; Bhide et al. 1991;

[Alonso 2015; Fischer et al. 2016].

En base a toda esta información, se han elaborado distintas hojas de cálculos para las unidades principales del proceso, siguiendo la secuencia cronológica desarrollada en la sección 3.1.5.1.

3.1.5.1 Metodología empleada en el Análisis Económico

Como se ha mencionado anteriormente, la metodología desarrollada se basa en el cálculo secuencial de una serie de parámetros económicos que, a continuación, se procede a describir:

Paso 1: Determinación de capital fijo (CF)

El capital fijo es toda inversión relacionada con el diseño y construcción de las instalaciones de la planta. Dado que el CF es el principal componente del coste total de inversión (más de 90%-CTI), no se tendrán en cuenta el resto de conceptos económicos (CA y CC) durante el desarrollo de cálculo de este trabajo [Villanueva 2015; Costes, n.d.].

El capital fijo de cada instalación es la suma de los costes de cada equipo (Bare erected Cost o BEC), teniendo en cuenta:

- Costes directos, asociados al montaje eléctrico y mecánico, obra civil, tuberías y cimentación.
- Costes indirectos, asociados a las contingencias del proceso, del proyecto y a los honorarios de ingeniería y oficina técnica.

En el cálculo de CF, se han tomado como datos de partida los balances de materia y energía obtenidos a partir de las simulaciones y los requerimientos específicos necesarios para cada tecnología. Así mismo, para cada equipo se ha seleccionado aquel modelo que mejor se ajuste a las principales variaciones asociadas a cada tecnología. Los resultados obtenidos han sido contrastados con la bibliografía consultada, presentado un alto grado de coincidencia con los resultados comparables de otros estudios. En la Tabla 3-22 se recoge el parámetro de cálculo seleccionado para cada equipo o unidad, así como las fuentes consultadas para el análisis.

Tabla 3–22 Resumen de equipos y parámetro de cálculo para la estimación de CTI

| Equipo/Unidad | Parámetro | Referencia |
|---|---|---|
| <u>Caldera LFC+ Ciclo agua-vapor</u> | | |
| Caldera, Conductos y chimenea | | (Chiesa et al. 2013; Koornneef, et al. 2007; Liljedahl et al. 2004; Z. Fan; S. Goidich; A. Robertson1 2006; Xiong et al. 2012; Xiong, et al. 2012 b |
| Manipulación e inyección de combustible | Potencia | |
| Manipulación y almacenamiento de cenizas | (450 MW _e) | |
| Ciclo completo de vapor | | |
| Economizador | | |
| <u>Auxiliares</u> | | |
| RGH | Área de contacto | Atrens et al. 2011 |
| INT-2 | (m ²) | |
| OP-2 | | |
| SOP-1 | Caudal de gases | Viguri 2010 |
| SOP-2 | (m ³ /h) | |
| SOP-rec | | |
| <u>Unidad SCR</u> | | |
| | Potencia (MWe) | Christie et al. 2007; Matuszewski 2010; Agency 2002 |
| | Concentración (ppm) | |
| <u>Unidad FM/HF</u> | | |
| | Área filtrante | (Turner et al. 1998) |
| <u>Unidad ITM</u> | | |
| Compresor Aire (COM _m) | Potencia (HP) | |
| Soplante (SOP _{-1m}) | Caudal Volumétrico (m ³ /s) | |
| Intercambiadores (INT-1 _m y INT-3 _m) | Área (m ²) | Cost of Individual Equipment 2005; |
| Turbina (TUR _m) | Potencia (kW) | Atrens et al. 2011; Xiong et al. 2012; |
| Economizador (ECO _m) | Área (m ²) | DIQUIMA 2006; Vente 2009; D. Li et al. 2004; Jain 1989 |
| Combustor (COMB _m) | Potencia (kW) | |
| Membrana (MEM) | Área efectiva total (m ²) | |
| Bomba (BV _m) | Caudal O ₂ permeado (kg O ₂ /h) | |

A continuación, se describe el método de cálculo utilizado para cada uno de los conceptos recogidos en la Tabla 3–19:

Caldera LFC + Ciclo agua-vapor

Para la estimación económica del grupo “Caldera LFC + Ciclo agua-vapor” se ha utilizado un método de escalado, realizando una linealización a

partir de la potencia bruta de la instalación y empleando un factor de escala de 0,6 [Chiesa et al. 2013; Christie et al. 2007; Z. Fan et al.2006; Liljedahl et al. 2004; Costes, n.d.].Concretamente, la información utilizada para este trabajo fue desarrollada y estimada por el Grupo Foster Wheeler y el Instituto de Investigación de Energía eléctrica (EPIR) [Z. Fan et al. 2006] y cuyos ítems se enumeran en la siguiente tabla:

Tabla 3–23 Ítem considerados durante la estimación económica de caldera LFC y ciclo agua-vapor

| Concepto | Ítem |
|---|--|
| Preparación y manipulación de combustible | Molienda y transporte Almacenamiento y manipulación |
| Sistemas de inerte | Almacenamiento y manipulación |
| Manipulación de cenizas | Transporte de cenizas desde caldera (cenizas Fondo/Hot aire/Eco) Transporte de cenizas desde FM o HF Acondicionamiento y almacenamiento de cenizas |
| Preparación y manipulación de sorbente | Molienda, Inyección y Secado Almacenamiento y manipulación |
| Ciclo agua-vapor | Turbinas |
| | Generador de turbinas de vapor, bomba de condensado, calentadores de agua, bomba de alimentación de la caldera, |
| | Condensador |
| | Torre de refrigeración Bomba de circulación de agua |
| Estructura y obra civil | Sistema de eliminación de calor |
| | Transformador Cableado |
| Tratamiento de agua | Conmutación Estación |
| | Dimensiones y disposición de la planta Estructura del edificio de la caldera y diversas Estructura de las turbinas, cimientos Factores de ajuste de la carga del viento, de la zona sísmica Sistemas de control, auxiliares e instrumentación Monitoreo continuo de emisiones (CEM) |
| Servicio de bombeo de agua | Ciclo químico |
| | Sistema de desmineralización |
| | Tanques de agua desmineralizada y cruda Tratamiento de aguas residuales |
| Servicio de bombeo de agua | Ciclo de enfriamiento de agua |

Chimenea

Tamaño de chimenea, número de conducto y materiales

Auxiliares

En cuanto a la estimación económica de los intercambiadores “RGH, INT-2 y OP-2” se ha recurrido a la siguiente ecuación [Atrens et al. 2011; Viguri 2010; DIQUIMA 2006]:

$$C_c = \frac{I_{2016}}{I_{2001}} \cdot (B_1 + B_2 \cdot F_M \cdot F_p) \cdot F_s \cdot C_{Hx}^o \quad \text{Ec 3-10}$$

Donde:

- I_{2001} , I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 2001 y 2016.
- B_1, B_2 : Constantes con valor a 0,96 y 1,21 respectivamente.
- F_m : Factor de corrección de material igual a 2,9.
- F_s : Factor corrección de tubería, control, etc, con valor a 1,7.
- F_p : Factor corrección de presión cuyo valor se obtiene de la siguiente manera:

$$F_p = \begin{cases} 1 & P < 10 \text{ bar} \\ 0,939 \cdot P^{0,04759} & 50 < P \leq 100 \text{ bar} \\ 10^{(C_1 + C_2 \cdot \log P + [C_3 \cdot \log P]^2)} & P < 100 \text{ bar} \end{cases} \quad \text{Ec3-11}$$

- C_{Hx}^o : Coste base de referencia del equipo calculado con la siguiente ecuación:

$$C_{Hx}^o = \begin{cases} 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log A + K_3 (\log A)^2)} & A < 10.000 \text{ m}^2 \\ \frac{A}{10.000} \cdot 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log 10.000 + K_3 (\log 10.000)^2)} & A \geq 10.000 \text{ m}^2 \end{cases} \quad \text{Ec 3-12}$$

Donde:

- A : Área de contacto en el intercambiador [m^2].
- K_1, K_2, K_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 4, -0,23 y 0,05 respectivamente.

Con respecto a la determinación de coste de los sistemas de impulsión “SOP-1, SOP-2 y SOP-rec”, se ha utilizado la ecuación Ec 3-13.

$$C_{soplantes} = \frac{I_{2016}}{I_{2001}} \cdot C_{soplante}^o \cdot F_s \cdot 2,8 \quad \text{Ec 3-13}$$

Donde:

- I_{2001} , I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 2001 y 2016.
- F_s : Factor corrección de tubería, control, etc, con valor a 2.
- $C_{soplantes}^o$: Coste base de referencia del equipo calculado con la siguiente ecuación:

$$C_C^o = \begin{cases} \frac{V}{100} \cdot 10^{(R_1+R_2 \cdot \log 100+R_3[\cdot \log 100]^2)} si V \geq 100 \\ 10^{(R_1+R_2 \cdot V+R_3[\cdot \log V]^2)} si V < 100 \end{cases} \quad \text{Ec 3-14}$$

Donde:

- V : Caudal volumétrico a impulsa [m^3/s].
- R_1 , R_2 , R_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 4, -0,35 y 0,45 respectivamente.

Sistema de control de NOx (Unidad SCR)

El coste de inversión de la unidad de control de NO_x se ha realizado en base al método de cálculo desarrollado por The Cadmus Group, Bechtel Poer, Inc y Saic en el informe de la EPA [Mussatti, Ravi, and Hemmer 2002]. La ecuación del coste incluye el efecto de los parámetros específicos de diseño de la unidad SCR por medio de unos factores de ajuste, los cuales tienen en cuenta el volumen del catalizador, altura del reactor y caudal de amoniaco (Ec 3-14).

$$C_{SCR} = Q_B \left[\frac{\$3.380}{MMBTU} + f(h_{SCR}) + f(NH_{3,rate}) + f(new) + f(bypass) \right] \cdot \left(\frac{3.500}{Q_B} \right)^{0,35} + f(vol_{catalizador}) \quad \text{Ec 3-15}$$

Donde:

- C_{SCR} es el coste de la unidad SCR en 1998 (año Base de Coste).
- Q_B es el tamaño de la caldera en MMBtu/hr.
- $f(h_{SCR})$, $f(NH_{3,rate})$, $f(new)$, $f(bypass)$ y $f(vol_{catalizador})$ son los factores de ajustes que se calculan por medio de las ecuaciones listadas en la base bibliográfica [Mussatti, Ravi, and Hemmer 2002].

Sistema de control de partículas (Unidad FM o unidad HF)

Para el caso de la unidad de control de partículas, ya sea mediante filtro de mangas o por la tecnología HF, se ha seguido el procedimiento de cálculo desarrollado en el informe de la EPA [Turner *et al.* 1998]. En dicho informe, la inversión de esta unidad es suma del coste de la estructura, los elementos filtrantes, su aislamiento, el sistema de fijación y los equipos auxiliares para una correcta filtración.

En base a todo lo anterior, se ha elaborado una hoja de datos donde, gracias a las ecuaciones listadas por la bibliografía [Turner *et al.* 1998], se ha calculado cada uno de los parámetros económicos necesarios para determinar la inversión de ambos sistemas de control de partículas. Toda la información requerida para dichos cálculos, al igual que en el balance energético, ha necesitado una búsqueda bibliográfica para ajustarse a los últimos avances de estas tecnologías [Lee *et al.* 2015; Heidenreich *et al.* 2013; Lupion *et al.* 2013; Risnes 2002; Ito *et al.* 1997].

Sistema de generación de comburente (Unidad ITM)

Para calcular la inversión implícita de la unidad ITM, se precisa de la determinación de los gastos asociados a los equipos que componen cada configuración. A continuación, se describe el método de cálculo utilizado para cada uno de los equipos recogidos en la Tabla 3-19:

Compresor Multietapa (COM_m)

El coste del compresor Multietapa necesario para conseguir la presión de entrada en el lado de alimentación de la membrana se ha calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{COMm} = \frac{I_{2016}}{I_{2005}} \cdot C_{diseño}^o \cdot F_d \quad 3-16$$

Donde:

- I_{2005} , I_{2016} : Índices CEPSE (chemical engineering plant cost index) en los años 2005 y 2016.
- F_d : Factor de corrección de material = 1 [(Viguri 2010)Viguri, 2010].

- $C_{ref, 2005}$: Coste base de referencia calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{diseño}^o = C_{ref,2005} \cdot \left(\frac{HP_{diseño}}{HP_{ref}}\right)^f \quad \text{Ec 3-17}$$

Donde:

- HP_{ref} , $HP_{diseño}$: Potencia consumida del equipo referencia y del equipo a diseñar [HP].
- f : factor de escala igual a 0,77 [Viguri, 2010].
- $C_{ref,2005}$: Precio del compresor Multietapa tomado como referencia en el año 2005 [\$] calculado a partir de la siguiente fórmula:

$$C_{ref,2005} = 7900 \cdot (HP_{ref})^{0,62} [\text{\$}] \quad \text{Ec 3-18}$$

Soplantes e intercambiadores

Para estimar el coste de estos equipos auxiliares se han utilizado las ecuaciones Ec 3-10 y Ec 3-13.

Turbina (TUR_m)

En el caso de la turbina se ha calculado su coste de inversión a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{TURm} = \frac{I_{2016}}{I_{2008}} \cdot C_{TURm}^o \quad \text{Ec 3-19}$$

Donde:

- I_{2008} , I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 2008 y 2016.
- C_{turm}^o : Coste base calculado a partir de la siguiente ecuación teniendo en cuenta los kW producidos por este equipo:

$$C_{TURm}^o = 3644.3 \cdot W^{0,7} - 61.3 \cdot W^{0,95} \quad \text{Ec 3-20}$$

Combustor (COMB-1)

Para el cálculo del coste del Combustor se ha utilizado la siguiente ecuación:

$$C_F = \frac{I_{2016}}{I_{2006}} \cdot F_p \cdot C_F^o \quad \text{Ec 3-21}$$

Donde:

- I_{2006}, I_{2016} : Índices CEPSE (chemical engineering plant cost index) en los años 2006 y 2016.
- F_p : Factor corrección de presión, que este caso, es igual a 1.
- C_w^o : Coste base calculado a partir de la siguiente ecuación teniendo en cuenta los kW producidos por este equipo y una serie de parámetros:

$$C_F^o = 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log w + K_3 \cdot |\log w|^2)} \quad 100 < w \text{ [kW]} < 100.000 \quad \text{Ec 3-22}$$

Donde:

- W : kW producidos por el equipo [kW].
- K_1, K_2, K_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 7,349, -1,167 y 0,203 respectivamente.

Bomba de vacío (BV-001)

El coste necesario para la bomba de vacío se ha calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{VB} = 4.200(60 \cdot G_{O_2,permeado} \cdot R \cdot \frac{T_e}{P_e})^{0,55} \quad \text{Ec 3-23}$$

Donde:

- $G_{O_2,permeado}$: Caudal total de oxígeno permeado (kmol/s).
- R : Constante de los gases ideales igual a 8,314(kJ/kmol·K).
- T_e : Temperatura a la entrada (K).
- P_e : presión a la entrada (kPa).

Economizador (ECO-ITM)

El coste referente al economizar se ha calculado atendiendo a la ecuación:

$$C_{eco} = \frac{I_{2016}}{I_{2009}} \cdot F_p \cdot F_{bm} C_F^o \quad \text{Ec 3-24}$$

Donde:

- I_{2009}, I_{2016} : Índices CEPSE (chemical engineering plant cost index) en los años 2009 y 2016.
- F_p : Factor corrección de presión, que este caso, es igual a 1.
- F_{bm} : Factor de corrección de material igual a 2,9.

- C_{econ}^o : Coste base de referencia del equipo calculado con la siguiente ecuación:

$$C_{econ}^o = \begin{cases} 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log A + K_3 (\log A)^2)} & A < 10.000 \text{ m}^2 \\ \frac{A}{10.000} \cdot 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log 10.000 + K_3 (\log 10.000)^2)} & A \geq 10.000 \text{ m}^2 \end{cases} \quad \text{Ec 3-25}$$

Donde:

- A: Área de contacto en el economizador [m^2].
- K_1 , K_2 , K_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 4, 0,3698 y 0,0025 respectivamente.

Membrana

El coste de este equipo es, quizás, donde hay más incertidumbre de cálculo, puesto que su estado actual de desarrollo se encuentra a escala de laboratorio, capaz de trabajar con valores muy por debajo a las cantidades requeridas a escala industrial. Según bibliografía, su estimación económica se puede realizar por escalado en base al grado de permeabilidad (jO_2) o en base al área efectiva necesaria para conseguir el oxígeno permeado deseado [P.A. Armstrong 2014; Castillo 2011b; Carbo et al. 2009; Atrens et al. 2011; Ito et al. 1997; Jain 1989; Matson et al. 1986; Smith et al. 2001; Robertson 2006]. De las dos alternativas, se ha tomado como base de cálculo el área efectiva puesto que es un parámetro que se ve afectado por la configuración ITM seleccionada y ha sido resultado de la fase de modelización. Todo ello, se resume a partir de las siguientes ecuaciones

$$C_{memb} = \frac{I_{2016}}{I_{1988}} \cdot C_{diseño}^o = \frac{I_{2016}}{I_{1988}} \cdot C_{diseño}^o \cdot A_{eff} \quad \text{Ec 3-26}$$

Donde:

- I_{1988} , I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 1988 y 2016.
- C_{ref}^o coste de referencia para la configuración i en el año 1988 que contempla al sistema completo de unidad ITM y que, en base a la referencia es igual a $75\$/\text{m}^2_{membrana}$.
- A_{eff} es el área efectiva de la configuración i necesaria en la unidad ITM calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$A_{eff_{confi}} = GO_{2,permeado} (\text{mol/s}) / J_{O_2,diseño_{confi}} \quad \text{Ec 3-27}$$

- $G_{O_2\text{permeado } i}$: Caudal de oxígeno permeado a través de ITM en la configuración i .
- $J_{O_2\text{diseño}}$: Flujo de oxígeno permeado calculado a partir de la ecuación de Wagner (sección 2.2.2 para su definición) durante la modelización.

Una vez conocida el área efectiva de la unidad ITM y, con objeto de estudiar la viabilidad de fabricación e implantación, se ha realizado un diseño conceptual de cada configuración ITM estudiada en este trabajo. Atendiendo al trabajo realizado por Vente et al en 2005, la unidad ITM esta confinada en una serie de módulos, donde las membranas adoptan geometría tubular (Figura 3-12), por presentar mejores problemas durante la fabricación y sellado [Vente van et al. 2006].

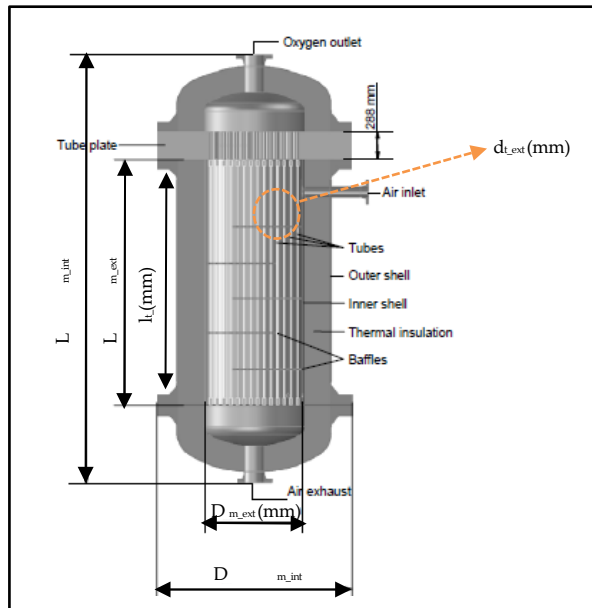


Figura 3-14 Diseño conceptual de un módulo de geometría tubular [Vente van et al. 2006]

A continuación, se presenta la Tabla 3–21 donde se describe, de manera resumida, el diseño conceptual de la unidad ITM para cada caso estudiado

Tabla 3–24 Diseño conceptual de la unidad ITM de geometría tubular para cada configuración estudiada basado en el procedimiento de cálculo de *Vente van et al. 2006*

| Pasos realizados para el diseño conceptual | | |
|--|--|---------------------|
| Paso1: Fijar las suposiciones de ciertos parámetros partiendo de una geometría tubular [Engels et al. 2010; Vente van et al. 2006; Drioli, Curcio, and Fontanovana, n.d.] | | |
| Diámetro externo de los tubos fabricados de material ITM: | d _{tubo} (19 mm) | |
| Longitud de los tubos fabricados de material ITM: | l _{tubo} (2550 mm) | |
| Relación entre la longitud interna del módulo (L _{m int}) y el diámetro interno del módulo (D _{m int}): | R (2,55) | |
| Espesor de los tubos fabricados de material ITM: | d _{mem} (0,6 mm) | |
| Densidad de empaque en el interior del módulo: | A _{int} (350 m ² /m ³) | |
| Densidad de empaque porcentual con disposición hexagonal de los tubos: | Φ _{hexagonal} (90,7 %) | |
| Paso 2: Determinación de Geometría de módulos (N _t , D _{m int} , L _{m int} , D _{m ext} , L _{m ext}) resolviendo un sistema de tres ecuaciones | | |
| Ecuaciones: | $A_{int} = \frac{4 \cdot n_t \cdot d_t \cdot l_t}{D_{m int}^2 \cdot L_{m int}}; \Phi_{hexagonal} = n_t \frac{d_t^2}{D_{m int}^2}; L_{int} = R \cdot D_{m int}$ | |
| D _{m int} y L _{m int} : Diámetro y longitud interna del módulo | D _{m ext} y L _{m ext} : Diámetro y longitud interna del módulo | |
| n: Número de tubos fabricados de material ITM repartidos de manera hexagonal en cada módulo | | |
| Paso 3: Determinación del área cada tubo (A _t), módulo (A _m), así como el número de módulos (N _m) necesarios para satisfacer el área efectiva [Vente, 2005] | | |
| $A_m (m^2) = A_t \cdot n_t$ | $A_t (m^2) = \pi \cdot d_t \cdot l_t$ | $N_m = A_{eff}/A_m$ |

Paso 2: Determinación de la inversión total (CTI)

En base a la información presentada por el DOE [Agency 2002], el capital total de inversión se determina por medio de unos cálculos secuenciales (Tabla 3–22) que parten de la suma del coste de los equipos o unidades principales más auxiliares (resultado del Paso anterior).

Tabla 3–25 Resumen bases metodológica para determinar costes CTI [Agency 2002]

| Concepto | Parámetro económico | Factor |
|------------|--|-------------------|
| 1 | Coste de equipos principales | - |
| 2 | Coste de Equipo Auxiliares | - |
| A | Coste de los equipos más sus auxiliares | Suma (1+2) |
| 3 | Instrumentación | 0,1·A |
| 4 | Impuesto sobre la venta | 0,03·A |
| 5 | Trasportación | 0,05·A |
| B | Costes del equipo adquirido | 1,18·A |
| 6 | Cimientos y soportes | 0,04·B |
| 7 | Manejo | 0,5·B |
| 8 | Sistema eléctrico | 0,08·B |
| 9 | Tuberías | 0,01·B |
| 10 | Aislamientos para sistema de conductos | 0,07·B |
| 11 | Pintura | 0,04·B |
| DC | Costo de la instalación directa | 0,74·B |
| 12 | Ingeniería | 0,01·B |
| 13 | Gastos de construcción y de campo | 0,2·B |
| 14 | Honorarios del contratista | 0,1·B |
| 15 | Inicio de obra | 0,01·B |
| 16 | Prueba de rendimiento | 0,01·B |
| 17 | Contingencia | 0,03·B |
| IC | Costo Indirecto Total | 0,26·B |
| CTI | Inversión total de la instalación | DC+IC |

Paso 3: Determinación de la anualización del coste de inversión (CTI_a):

Para la determinación de los costes de producción de energía eléctrica y de captura, es necesario anualizar la inversión requerida a lo largo de la vida útil de la planta. Este resultado permite comparar y operar costes de inversión con coste fijos y variables de operación y mantenimiento. A fin de

homogeneizar el proceso de análisis, se han considerado tecnologías con similares riesgos de inversión, con una vida útil de 20 años, periodo de construcción de 3 años y una tasa de interés del 7% anual. La ecuación utilizada para realizar la anualización del coste de inversión es la indicada como ecuación Ec 3-26:

$$CTI_a = \frac{CTI}{\frac{(1+i)^n - 1}{i(1+i)^n}} \quad \text{Ec 3-28}$$

Paso 4: Determinación de Costes total de producción anuales (CTP)

Como se observa en la Tabla 3–26, los costes anuales contemplan una serie de conceptos económicos, los cuales se clasifican entre Costes directos anuales (CDA) y Costes indirecto anuales (ICA). En cuanto al método de cálculo, resaltar que en algunos conceptos como la mano de obra y el mantenimiento se ha aplicado un criterio más o menos estricto en base a dos categorías (tecnología consolidada o tecnología emergentes). En el caso de una tecnología consolidada, como son las áreas de ciclo termodinámico, caldera LFC, auxiliares, unidad SCR y unidad FM, el método de cálculo será menos estricto. En cambio, en unidades como la Unidad ITM o la unidad de filtración en caliente al ser tecnologías de segunda generación y estar en fase de desarrollo, se aplicará un criterio más estricto puesto que se entiende que, en un primer momento, ambas tecnologías serían más complejas de manejar y operar.

En cuanto a los costes variables, el método de cálculo se ha sectorizado por unidades, ya que no todos los conceptos mostrados en la Tabla 3–23 se consumen en todas las secciones de la instalación. De cualquier manera, el coste de cada uno de los consumibles se determinará de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$CV_{consumible,ix} = P_{consumible,ix} \cdot PC_{ix} \cdot \text{Factor de capacidad} \quad \text{Ec 3-29}$$

Donde:

- $CV_{consumible,ix}$ (\$/a) es el coste variable anual del consumible i de la unidad x. Dicha la unidad x puede ser zona caldera, ciclo termodinámico, unidad ITM, unidad SCR o unidad de filtración de partículas.
- PC_{ix} es el parámetro de cálculo del consumible i de la unidad x. Su unidad dependerá del consumible y de cómo se exprese el precio de

dicho consumible.

- $P_{\text{consumible, ix}}$ es el precio del consumible i de la unidad x anual. Su unidad queda resumida en la Tabla 3–26.
- Se ha supuesto un factor de capacidad igual al 85 %.

Tabla 3–26 Resumen bases metodológica de costes anuales [Agency 2002]

| Costes anuales directos (CDA) | | | | | |
|---|---------------------|--|--|-----------------------|-------|
| | Conceptos | h/turno | Turnos | \$/h | |
| Costes Fijos (CFA) | Mano de obra | Operarios | 2* | 3 | 17,26 |
| | | Supervisor | 0,15·Coperador (15% de las horas del operador) | | |
| | Mantenimiento | Mano de obra | 1,00** | 3,00 | 17,74 |
| | | Materiales | 1·Coperador (100% del coste de mano de obra) | | |
| | Partes de repuestos | Depende de la unidad que se esté analizando económicamente | | | |
| | Ítem | Precio (\$/unidad) | Ítem | Precio (\$/unidad) | |
| Costes Variables Consumibles | Carbón (FUEL) | 100 \$/t carbón | Auxiliares Ciclo | 1\$/ 1.000 GAL | |
| | Caliza | 10 \$/t caliza | Gas Natural | 0,06\$/m ³ | |
| | Agua | 0,038 \$/m ³ | Otros consumibles | 6\$/MMBtu | |
| | Amoniaco | 0,122 \$/ lb amoniaco | Reposición Catalizador | 290\$/ft ² | |
| Costes Variables Deposición de Residuos | Fly and Bottom Ash | 8,00 \$/t cenizas | Residuos | | |
| Costes anuales indirectos (ICA) | | | | | |
| Concepto | | | Coste | | |
| Gastos generales | | | 60% CFA | | |
| Cargos administrativos | | | 2% CTI | | |
| Impuestos sobre la propiedad | | | 1% CTI | | |
| Aseguradora | | | 1% CTI | | |
| Coste total de producción anual (CTP) | | | | CDA+ICA | |

Paso 5: Parámetros de análisis económico (LCOE, Coste CO₂ capturado y Coste CO₂ evitado:

Con objeto de facilitar la comparativa entre los casos de estudio seleccionados y, en base a la bibliografía consultada, se han definido tres parámetros clave, los cuales se describen a continuación:

Levelized cost of electricity (LCOE)

Coste de la electricidad expresado en dólares actuales (2016) por kilovatio hora neto. Para calcular este parámetro se ha empleado la Ecuación Ec 3-28 [Christie et al. 2007; Coal 2010; Veatch 2004]:

$$LCOE_p (\text{M}\$/\text{MWh}) = \frac{(CTI_a) + (CDA) + (ICA)}{0,85 \cdot P_{\text{neto}} \cdot 360 \cdot 24} \quad \text{Ec 3-30}$$

Donde:

- El numerador se corresponde a la suma de los costes anualizados de inversión y todos los costes anuales (fijos y variables) (M\$/a).
- El denominador se calcula como el producto del balance de potencia, obtenido a partir de la simulación y modelado de cada equipo y la potencia del ciclo (863 MW_{be}), y el factor de capacidad de la planta (85%).

Coste CO₂ capturado

El coste por tonelada de CO₂ capturado se calcula a partir de la Ecuación Ec3-31 [Christie et al. 2007; Coal 2010; Veatch 2004]:

$$\text{Coste}_{\text{CO}_2 \text{ capturado}} [\$/\text{ton}] = \frac{(\text{LCOE}_{\text{with removal}} - \text{LCOE}_{\text{w/o removal}}) [\$/\text{MWh}]}{\text{CO}_2 \text{ removed} [\text{ton}/\text{MWh}]} \quad \text{Ec3-31}$$

El cálculo de este parámetro requiere la definición de un caso de referencia sin captura, el cual se ha escalado a partir de la información de una instalación de similares características del caso base definido para esta actividad [Chiesa, 2013].

La ecuación Ec3-31 recoge la relación entre la diferencia de costes por megavatio hora entre las alternativas con captura y el caso de referencia sin

captura y las toneladas de CO₂ capturado específicas (por megavatio hora neto producido). El balance de CO₂ capturado ha sido obtenido a partir de la simulación de cada caso.

Paralelamente y, con vista a comprobar si las alternativas evaluadas en este trabajo resultan más ventajosas frente al sistema convencional existente, se ha realizado los mismos cálculos para un proceso de oxidación dotado de un sistema comburente vía ASU (Caso Base).

Coste CO_{2, evitado}

El coste por tonelada de CO₂ evitado se calcula a partir de la ecuación Ec3-32 [Christie et al. 2007; Coal 2010; Veatch 2004]:

$$\text{Coste } CO_{2, \text{evitado}} \left[\frac{\$}{\text{ton}} \right] = \frac{\left(LCOE_{\text{with removal}} - LCOE_{\text{w/o removal}} \right) [\$/\text{MWh}]}{\left(\text{Emissions}_{\text{w/o removal}} - \text{Emissions}_{\text{with removal}} \right) [\text{ton}/\text{MWh}]} \quad \text{Ec3-32}$$

Esta ecuación recoge el cociente entre la diferencia de costes por megavatio hora entre las alternativas con captura y el caso de referencia sin captura y las toneladas de CO₂ específicas (por megavatio hora neto producido) que no son emitidas al implementar cada tecnología. El balance de CO₂ evitado ha sido obtenido a partir de la simulación de cada caso.

3.2 Programa experimental

Como parte complementaria al estudio técnico-económico presentado en el apartado 3.1, se ha elaborado un programa de investigación experimental orientado a desarrollar una herramienta que permita analizar y evaluar el comportamiento de materiales ITM en las condiciones de proceso a las que, finalmente, deberán enfrentarse en operación. Es necesario contextualizar que, dado el estado de avance de los materiales utilizado en esta investigación, el estudio de la permeabilidad y conductividad se han dejado fuera del alcance de este trabajo, con vista a realizarlos en una unidad de ensayos de mayor escala, tras la obtención de resultados y conclusiones de esta Tesis Doctoral.

Bajo esta premisa, la metodología llevada a cabo durante el estudio experimental sigue la secuencia cronológica presentada en la Figura 3-15, cuyos puntos clave quedan descritos en las siguientes secciones.

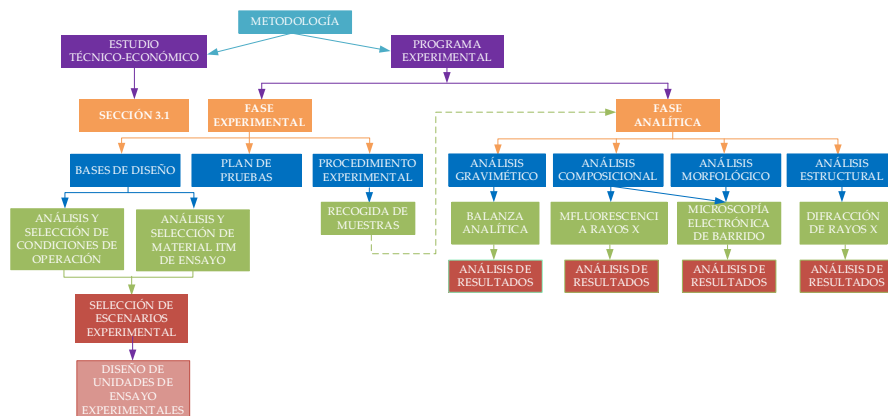


Figura 3–15 Metodología desarrollada durante el programa experimental

Analizando la Figura 3-15, el programa experimental propuesto se ha planificado en dos bloques:

- Fase Experimental: primera parte del programa donde se describe el conjunto de tareas que engloban a los ensayos experimentales, desde la selección de bases de partida (condiciones de operación, materiales ITM objeto de estudios y escenarios), el diseño y montaje de dispositivos de medidas hasta, finalmente, el desarrollo de un plan de pruebas siguiendo un procedimiento experimental que garantiza la máxima repetitividad durante la realización de ensayos.
- Fase Analítica: segundo bloque donde se describen las técnicas de caracterización que permiten evaluar el comportamiento de los materiales ITM antes y después de cada ensayo experimental. En este sentido, este trabajo se ha centrado en analizar la estabilidad química de los materiales utilizando técnicas de análisis gravimétrico, composicional, estructural y morfológico.

3.2.1 Fase experimental

En base a los últimos avances en la oxicomcombustión y al estado actual de la tecnología ITM, la idea principal de este trabajo experimental es obtener suficiente información para seleccionar aquellos materiales ITM que, al presentar buena estabilidad química, son aptos para pasar a una fase experimental a mayor escala.

La consecución de esta idea obliga a desarrollar y acondicionar una serie de escenarios experimentales que permitan:

- Caracterizar el efecto de las diferentes atmósferas sobre los distintos materiales ITM, con objeto de identificar el material menos sensible a la degradación al contacto con atmósferas compatibles con la generada por la operación en modo 4-end en un proceso de oxicomcombustión.
- Establecer las condiciones específicas de operación para cada uno de los testigos ITM, caracterizando los posibles problemas de degradación que puedan surgir con cada uno de ellos a lo largo de la operación.

Ambos objetivos específicos serán evaluados tras la realización de la fase analítica (3.2.2), donde mediante distintas técnicas de caracterización es posible detectar las diferencias, en cuanto a estabilidad química, entre un mismo material bajo distintas condiciones atmósferas de oxicomcombustión o entre distintas muestras bajo una misma condición atmosférica específica.

3.2.1.1 Bases de diseño

A continuación, se presentan las bases de partida fijadas que delimitarán las pruebas experimentales:

3.2.1.1.1 Análisis y selección de Materiales ITM

Como se ha mencionado en el sub-apartado 1.2, este trabajo de investigación se enmarca dentro de las actividades del proyecto AvantO₂_II, en colaboración con Inabensa (líder del proyecto) y el instituto de tecnología química (ITQ) de la universidad politécnica de Valencia (responsable del desarrollo de los materiales para la fabricación de las membranas en el

proyecto). Bajo esta premisa y, una vez estudiado la naturaleza y composición de los materiales ITM comúnmente empleados (sección 2.2.4), se preselecciona una serie de materiales, de los cuales el ITQ de Valencia envía un total de 8 tipos de muestras, cuya composición y nomenclatura se recoge en la Tabla 3–27.

Tabla 3–27 Lista de muestras empleadas durante el programa experimental

| Código | Nombre Testigo | Código | Nombre Testigo |
|--------|----------------|--------|----------------|
| ITM_1 | LSFC | ITM_5 | CGO-FCO-B3 |
| ITM_2 | FNC-CG | ITM_6 | 60NFO-40CTO-F |
| ITM_3 | CGO-Co | ITM_7 | NFO |
| ITM_4 | 8YSZ | ITM_8 | 40NFO-60CTO-F |

3.2.1.1.2 Análisis de las condiciones de operación

A la hora de fijar las condiciones de operación en el plan de pruebas se ha tenido en consideración dos aspectos: en primer lugar, se ha realizado una búsqueda bibliográfica para analizar y evaluar qué aspectos operacionales han considerado otros trabajos similares a esta investigación (Tablas 3–28 y 3–29); seguidamente, se ha analizado las especies gaseosas presentes en un proceso de oxidación reproduciendo las bases de partida fijadas durante el estudio técnico-económico (composición gaseosa procede de una caldera de lecho fluido circulante en modo oxidación que utiliza carbón antracítico como combustibles).

Tabla 3–28 Aspectos operacionales bibliográficos sobre materiales ITM

| Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | | Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | |
|-------------------------|-----------------|---|--------------------|---------------------|-----------------|---|--------------------|
| | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) | | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) |
| Ramasamy, 2017 | 200 | Mezcla CO ₂ /H ₂ O/O ₂ /SO ₂ (0-100/0-2,5/0- 5/0-250ppm) | - | Zhang,2015 | 130 | Mezcla CO ₂ /He (0-10/100-90) | 75-150 |
| Franke, 2016 | - | 0-600 ppm NO | 25-50 | Chen, 2014 | - | Mezcla CO ₂ /N ₂ (80 / 20) | 100 |
| González, 2016 | - | 100 % Ar | - | Gaudillere, 2014 | 150 | 100% Ar o CO ₂ | 300-500 |
| Ramanchandra, 2016 | - | 100 % H ₂ | 200 | Balaguer, 2013 | 76 | 100% Ar o CO ₂ | - |
| García-Fayos, 2015 | 24-100 | Mezcla Ar/CO ₂ (0-100/0-100) | - | He, 2013 a | - | Mezcla He/ O ₂ / SO ₂ 30 / 5/ 15 | 5 |
| García-Fayos, 2015 a | 1 | Mezcla CO ₂ / 250 ppm SO ₂ Mezcla 100 % Ar o CO ₂ | 300 | Nemilallah, 2013 | - | Mezcla CH ₄ /CO ₂ (2,5-90 / 97,5-10) | - |

Tabla 3–29 Aspectos operacionales bibliográficos sobre de trabajos utilizados para estudiar el comportamiento de materiales ITM (cont.)

| Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | | Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | |
|--------------------|--------------|--|------------------|----------------|--------------|--|-----------------|
| | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) | | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) |
| Serra, 2013 | - | 100 % Ar | 300-750 | Meng, 2009 | - | 100 % He | 15 - 60 |
| García-Fayos, 2012 | - | 100 % Ar | 300-750 | Bose, 2009 | - | 100 % He o Ar | 2500 |
| Jolomi, 2012 | - | 100 % He o Ar 100 % CO ₂ | - | Doz, 2009 | - | 100% Ar | 20,8 - 334 |
| Kirchen, 2012 | - | Mezcla CO ₂ /CH ₄ | 465-500/ 0-35 | Ellet, 2009 | 20 - 100 | Mezcla O ₂ /N ₂ /CO ₂ /H ₂ O 1-43 / 8-99 / 10 - 67 / 0 - 20 | 1.000 |
| Tan, 2012 | 100 | 100 % CO ₂ | 100-200 | Sunarso, 2008 | - | 100 % He o Ar | - |
| Rutkowski, 2012 | - | Mezcla CO ₂ /He (0-12/100-88) | - | Tan, 2008 | 0,33 | - | 15,2-51,9 |
| Balaguer, 2011 | 0,1 | 100% Ar Mezcla Ar /CH ₄ | 200 | Zang, 2008 | - | 100 % He | 20 - 260 |
| Baumam, 2011 | - | 100% Ar | 400 | Alan, 2007 | 1,3 – 192 | 100 % He | 9 – 172 |
| Lobera, 2011 | - | Mezcla CO ₂ /Ar Mezcla CH ₄ /Ar | 100 | Sundkinst,2007 | - | Mezcla CO ₂ /O ₂ (72-86/14-28) | - |
| Xing, 2011 | <4 | 100 % CO ₂ | 50 | Yen,2006 | - | Mezcla CH ₄ /O ₂ 70/30 | 100 |
| Engels, 2010 | - | 100 % He | 10 - 100 | Lee, 2003 | - | Mezcla O ₂ /He | 100 |

Atendiendo a la información mostrada en las Tabla 3–28 y 3–29, la mayoría de los estudios consultados utilizan Ar o He como gas de arrastre

para el proceso de separación de oxígeno a través de membranas ITM. Entorno al 36 % de la bibliografía consultada contempla CO₂ puro o mezclado con Ar o He o H₂ y tan sólo tres publicaciones experimentan, en muy bajas concentraciones, con SO₂ o NO.

Si, al mismo tiempo, se analiza las condiciones operacionales de un proceso de oxicomustión dentro de una caldera de lecho fluido circulante, los constituyentes presentes en la composición gaseosa son; CO₂, H₂O, O₂, N₂ (Constituyentes mayoritarios en concentración del orden de unidades porcentuales); NO_x, SO₂, SO₃, HCl, y CO (Constituyentes minoritarios en concentraciones del orden de las ppmv) y elementos trazas (elementos presentes en la Tabla 3–30 con una concentración del orden de los µg / Nm³) [Scheffknecht 2017; Hanloa et al. 2015; Hu 2011; Sekine et al. 2008; T. F. Wall 2007].

Tabla 3–30: Trazas en gases de combustión de carbón [Vejahati et al. 2010]

| Elemento | µg/MJ | Elemento | µg/MJ | Elemento | µg/MJ |
|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| As | 15-100 | Mg | 70-450 | Se | 7-50 |
| Cd | 2-25 | Mo | 15-150 | Sn | 10-50 |
| Cr | 80-500 | Ni | 90-600 | Tl | 10-40 |
| Cu | 60-200 | Pb | 50-300 | V | 20-300 |
| Hg* | 10-35 | Sb | 10-50 | Zn | 70-500 |

- Salvo este elemento, no se dispone de estudios que hagan referencia a cómo pueden verse modificadas estas emisiones en un proceso de oxicomustión respecto a los valores registrados en una combustión convencional [Mitsui et al. 2011].

Atendiendo a todo lo anterior, llama la atención que ningún estudio previo a este trabajo analiza el efecto de todas las sustancias presentes en una corriente de oxicomustión sobre los materiales ITM. En consecuencia, estas evidencias hacen que la línea de investigación de este trabajo se centre en realizar ensayos experimentales que contemplen una composición de gases de oxicomustión, dotando de carácter innovador al trabajo realizado. Bajo esta premisa, se ha decidido fijar varios escenarios, cuyas principales diferencias radican en la composición gaseosa presente en el experimento, su ubicación y

las características específicas de cada uno. Dichos escenarios quedan descritos en la sección 3.2.1.1.3.

3.2.1.1.3 Selección de los escenarios de investigación

Partiendo de los supuestos anteriores, es necesario aclarar que durante la fase experimental surge la posibilidad de utilizar varias localizaciones:

- Planta de ensayos a nivel de laboratorio: escenario ubicado en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ETSI) de Sevilla en el que, partiendo desde cero, se puede diseñar una planta de ensayos capaz de generar una atmósfera artificial, controlada y cuya composición contemplaría los gases mayoritarios y algunos minoritarios de un proceso de oxidación libre de partículas. Este escenario es la primera alternativa barajada para esta Tesis doctoral puesto que permite un diseño cómodo y de fácil acceso para evaluar el comportamiento de los materiales ITM. Las principales características para esta primera alternativa quedan descritas en la sección 3.2.1.1.3.1.
- Planta Piloto de 1,5 MW: instalación ubicada también en la ETSI capaz de operar en modo convencional, oxidación total y oxidación con aire enriquecido. Constructivamente, la planta está dividida en dos secciones: zona de combustión donde se dispone de una caldera de combustible Diesel con 300 Nm³/h de caudal y capaz de generar una composición gaseosa con un rango de CO₂ desde el 15%v/v hasta el 60 %v/v; y zona de captura de CO₂ cuyo proceso responde básicamente a la concepción clásica de un sistema cíclico de absorción química con regeneración.

Dada la capacidad para generar una corriente de gases en unas condiciones reales de oxidación, esta planta piloto cumple los requisitos para que sea una buena candidata como escenario. No obstante, esta instalación se ha reservado para implantar una unidad de separación ITM a escala semi-industrial que, actualmente, se encuentra en vías de desarrollo y que permitirá un estudio pormenorizados de los materiales ensayados con éxitos en este Tesis doctoral.

- Planta piloto de 30 MW: instalación seleccionada Constructivamente, esta

instalación está dotada de un proceso de oxidación capaz de quemar carbón en una caldera LFC; seguido de un sistema de tratamiento de final de línea (De-NOx + FM) más una unidad de compresión y purificación de CO₂.

Esta localización resulta ser atractiva ya que permite la caracterización del material ITM con gases reales (mayoritarios, minoritarios y trazas), permitiendo así contrastar los resultados obtenidos, con los ensayos realizados en el escenario 1. Los trabajos llevados a cabo en estas instalaciones aportan como valor añadido a la realización de ensayos en una caldera de LFC capaz de operar en condiciones de oxidación. Además, este escenario guarda gran similitud con el Caso 1 del estudio técnico-económico. La descripción de esta segunda unidad de ensayo se describe en la 3.2.1.1.3.2.

3.2.1.1.3.1 Diseño de la unidad de ensayo (UE1) para el Escenario 1 (Escala laboratorio)

En el caso del primer escenario se ha desarrollado una planta a escala laboratorio cuya versatilidad permite la realización de ensayos en diferentes condiciones de temperatura, presión y composición de gases. Dicha instalación responde al esquema representado en la Figura 3-16.

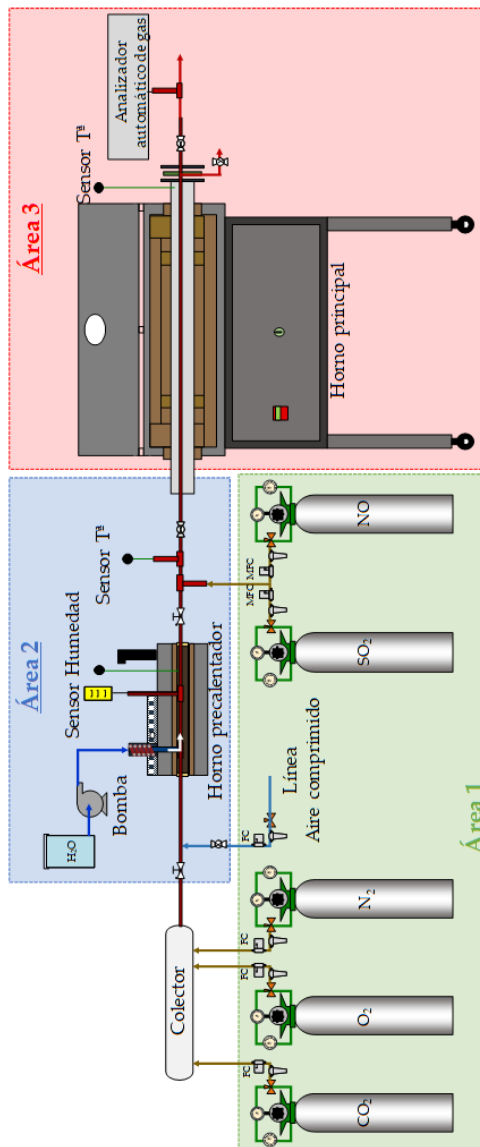


Figura 3-16 Diagrama de la instalación UE1 para el Escenario 1 [Diseño y elaboración propia]

Las bases de diseño utilizadas para los principales parámetros constructivos y de operación han sido:

- Composición de la corriente gaseosa generada: se considerará exclusivamente componentes mayoritarios más algunos minoritarios (NO y SO₂) cuya horquilla de valores ha sido fruto de realizar un balance de materia tras la oxicomustión de un carbón antracítico bajo los supuestos de: 4 % v/v de oxígeno a la salida de la caldera; 100% de pureza de oxígeno como comburente; y transformación total del S contenido en el carbón en SO₂. En la Tabla 3-31 se recogen los valores límites de composición propuestos durante el diseño de la planta de ensayos.

Tabla 3-31 Valores límites de composiciones durante el diseño de la planta de ensayos

| Gases de combustión | CO ₂ (%) | H ₂ O (%) | O ₂ (%) | N ₂ (%) | SO ₂ (%) | NO _x (ppm _v) |
|---------------------|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------------------------------|
| Mínimo | 50 | 10 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| Máximo | 80 | 50 | 5 | 1 | 6 | 1.500 |

- Temperatura. El otro parámetro fundamental tenido en cuenta durante el diseño y la construcción de la planta experimental, ha sido la temperatura. En base al estudio realizado durante el desarrollo de la sección 2.2.3 (Conceptos y condiciones de operación), este parámetro puede oscilar entre los 700 y 900°C.

Como se observa en la Figura 3-16, la instalación cuenta con tres grandes áreas, cuyas características generales son:

- Área I. Zona de generación de las diferentes composiciones gaseosas a partir de botellas presurizadas desde la zona de almacenamiento. Los gases utilizados para la generación de la atmósfera artificial empleada en los ensayos se clasifican en: mayoritarios (CO₂, O₂ y N₂) y minoritarios (SO₂ y NO) que, por cuestiones de afino en el control de composición, se incorporan tras el sistema de precalentamiento y humidificación.

- Área II. Zona de dosificación de vapor de agua a la corriente gaseosa mediante un sistema de inyección y horno precalentador de dos cuerpos con temperatura regulable.
- Área III. Zona de operación con membranas. La planta dispone de un segundo horno dotado de circuito de entrada y salida de gases con válvulas de cierre en los extremos, lo cual permite hacer ensayos tanto en continuo, con gases pasantes, como en discontinuo, a modo de autoclave con atmósfera controlada. Este horno está diseñado para de alcanzar temperaturas por encima de 1.000 °C.

1. Construcción y descripción de equipos e instrumentación

Apartado donde se describe cada una de las secciones que componen la instalación de ensayos diseñada para el Escenario 1 de este trabajo.

1.1 Construcción

Como ya se ha mencionado, la planta de ensayos se ubica en las instalaciones de Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla, concretamente, en el edificio de los laboratorios L4 primera planta (L4, P1), exceptuando la zona de almacenamiento de gases. Dicha área, por cuestiones de seguridad, se localiza en una caseta de acero galvanizado, situada en el patio exterior de este mismo edificio (Figura 3-17 y planos de implantación adjuntados en el Anexo II (Planos)).



Figura 3-17 Caseta de gases más centrales descompresoras de la instalación UE1

Los gases procedentes de esta instalación son dirigidos hacia el sistema de generación de mezcla de gases ubicado en el interior del laboratorio (L4, P1). Cada línea procedente de la correspondiente botella se conecta al panel de control por medio de los distintos puntos de servicio. El panel está fabricado en acero inoxidable e incluye controladores másicos, valvulería y filtros requeridos para su correcto funcionamiento (Figura 3-18).

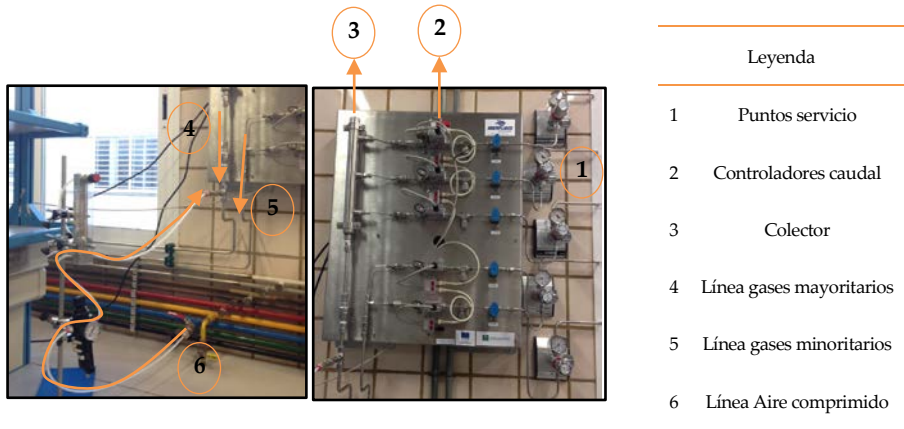


Figura 3–18 Perspectivas del Panel de control de la instalación UE1

A la salida del panel, el sistema se divide en dos líneas:

- Línea principal: tramo donde gases mayoritarios pasan a un colector y se mezclan. Una vez generada la mezcla de gases, esta es dirigida hacia el horno precalentador (**UE1-H-001**) donde se realiza la inyección de vapor de agua y un precalentamiento de la mezcla de mayoritarios más humedad. Previo a la entrada de dicho horno se ha dotado de un picaje que permite la inyección de aire comprimido en el sistema. Dicho picaje cuenta con una válvula de corte, un filtro de partículas y un rotámetro con objeto de controlar el caudal deseado de aire (Figura 3-16). Para minimizar las pérdidas de calor de este sistema, se ha usado como aislante coquilla de lana de vidrio en las conducciones de entrada y salida del equipo (Figura 3-19).



Figura 3–19 Entradas al horno precalentador (UE1-H-001)

Tras la inyección de vapor de agua y precalentamiento (Figura 3-20), se realiza la mezcla con los minoritarios, generándose así la corriente gaseosa problema, con su composición definitiva para la realización del ensayo en la zona III.



Figura 3–20 Sistema de generación de vapor de agua (Tubería con resistencia blindada, panel de control de humedad, bomba peristáltica) desde dos perspectivas de la instalación UE1

- Línea secundaria: tramo en el que se introducen los compuestos minoritarios al sistema. Está conectada a la línea principal en el conducto que une los 2 hornos de la instalación (Figura 3-21). Como este tramo se considera punto frío, se ha instalado una resistencia blindada y se ha recubierto todo el tramo de aislante térmico.



Figura 3-21 Tramo de conexión entre hornos y línea de gases minoritarios de la instalación UE1



Figura 3-22 Vista general de UE1-H-002

A la salida del segundo horno (UE1-H-002), la instalación cuenta con un sistema de refrigeración por agua para la evacuación en condiciones de seguridad de los gases residuales. Además, en la zona de evacuación de gases se ha incluido una purga de condensados y un picaje toma de muestra de gases. Una vez refrigerada, la corriente gaseosa es expulsada al exterior a

través de una campana extractora (Figura 3-23).

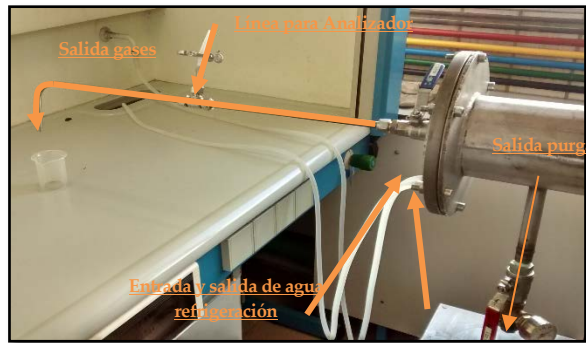


Figura 3-23 Perspectivas de la salida de UE1-H-002

1.11 Descripción de equipos e instrumentación

En este sub-apartado se describen y especifican las características técnicas de los equipos principales referidos para la construcción del primer escenario de este trabajo. Posteriormente, se detalla la instrumentación de la planta experimental.

1.11.i Equipos:

Horno precalentador (UE1-H-001)

La misión principal de este equipo es precalentar la corriente de gases mayoritarios. Las características principales son:

- Presenta una carcasa (Figura 3-23) de dimensiones 527x259x318 mm. Internamente este equipo tiene dos cuerpos de calentamiento independientes hasta 300 °C cada uno, cubiertos por una estructura de material refractario 100 mm de diámetro. El control de temperatura del sistema se realiza mediante un panel de mandos con dos controladores West 6100 con alarma de seguridad contra sobrecalentamientos.

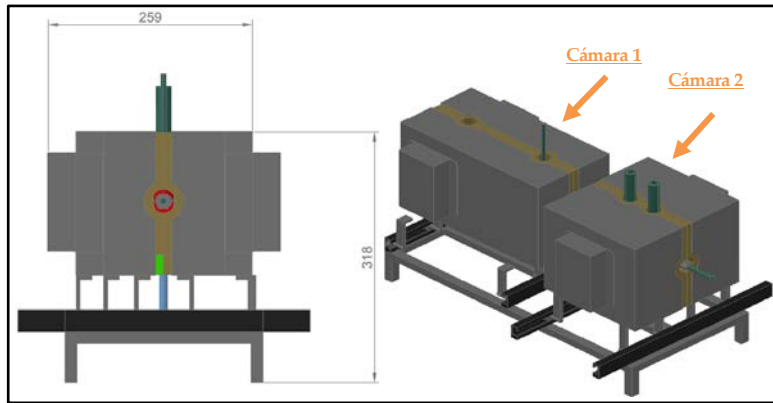


Figura 3-24 Perspectivas de UE1-H-001 para instalación de ensayos para el Escenario 1 [Elaborado por Atercan]

Como se observa en la Figura 3-25, la posición de estas cámaras es regulable por medio de un sistema de desplazamiento compuesto por guías y ruedas. Todas las partes del horno son desmontables.

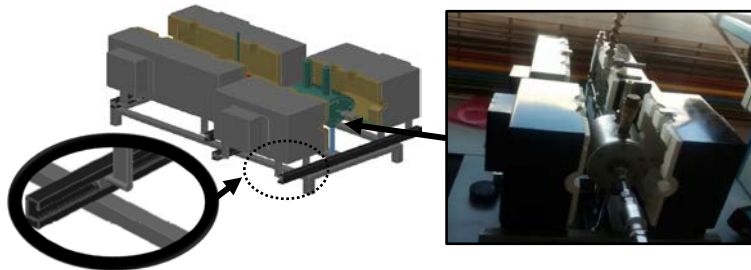


Figura 3-25 Diseño por ordenador y fotografía de las Cámaras de calentamiento de UE1-H-001 [Elaborado por Atercan]

- El equipo cuenta con cuatro picajes, uno para la extracción de una muestra para análisis composicional (AA); otro para la inyección de vapor de agua; y dos para la medición de temperatura y humedad respectivamente. Tanto a la entrada como a la salida principal, el horno cuenta con válvulas antirretorno (Figura 3-26) que evitan el retroceso de

la corriente de proceso.

Por otro lado, el banco de soporte del equipo dispone de un sistema de regulación de altura para su instalación, siendo todas las partes del horno desmontables.



Figura 3-26 Diseño por ordenador y fotografía de detalles internos de las Cámaras de calentamiento de UE1-H-001 [Elaborado por Atercan]

Horno principal (UE1-H-002)

Este equipo permite mantener las condiciones de composición de gases y de temperatura adecuados a cada tipo de atmósfera programada en el plan de pruebas. Para ello, este equipo cuenta con:

- Una carcasa (Figura 3-27) de 834x633x392 mm, cuyo interior dispone de recinto cilíndrico cerámico de 114,3 mm de diámetro externo y tapones refractarios.

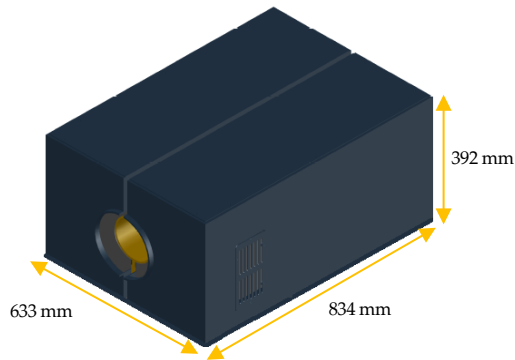


Figura 3–27 Carcasa exterior del horno UE1-H-002 [Elaborado por Atercan]

- Internamente dispone de una mufla tubular de acero refractario AISI 310 con una longitud total de 1100 mm. El primer extremo incluye una tapa soldada al horno con orificio roscado para entrada de gases reactivos. El segundo extremo acaba en una brida dotada de sistema de refrigeración con líquido y un orificio roscado por donde salen los gases. Además, se ha instalado una purga para la evacuación de posibles condensados. La entrada de los gases se realiza a través del conducto de entrada, situado en la parte frontal y el extremo interior al horno incorpora una boquilla con orificios para distribuir uniformemente los gases.
- Como se muestra en la Figura 3-28, el equipo cuenta con una estructura de soporte independiente y con ruedas de desplazamiento en la que se monta un panel de control que incluye: controlador eurotherm 2416 de 4 programas y varios segmentos para rampas, mantenimiento y finalización de proceso; y sistema de alarma de seguridad contra sobrecalentamiento.

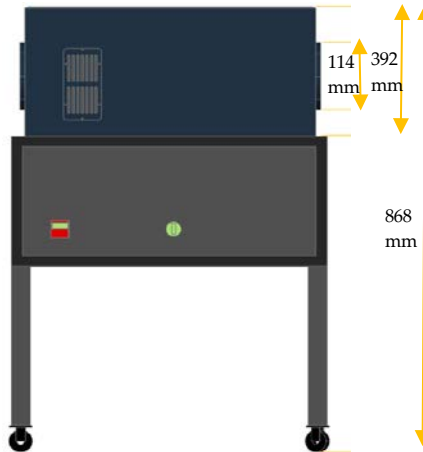


Figura 3-28 Soporte estructural donde va apoyado el horno UE1-H-002
[Elaborado por Atercan]

Bomba peristáltica (UE1-B-001)

Equipo auxiliar utilizado para impulsar agua destilada desde un depósito hasta el sistema de generación de vapor de agua (UE1-CA-001). Se ha seleccionado una bomba peristáltica de la marca Kronos (Figura 3-28), cuyas principales características son:

- Campo de trabajo oscila entre los 2 L/h hasta 2 mL/h con una presión nominal de hasta 3 bar.
- El medio de dosificación se consigue por medio de la compresión del rotor sobre el tubing, lo cual evita la necesidad de manguera y asegura una manipulación suave de los medios de medida.
- Equipo multifuncional con 6 configuraciones diferentes (Figura 3-29), en función a las necesidades del proceso.

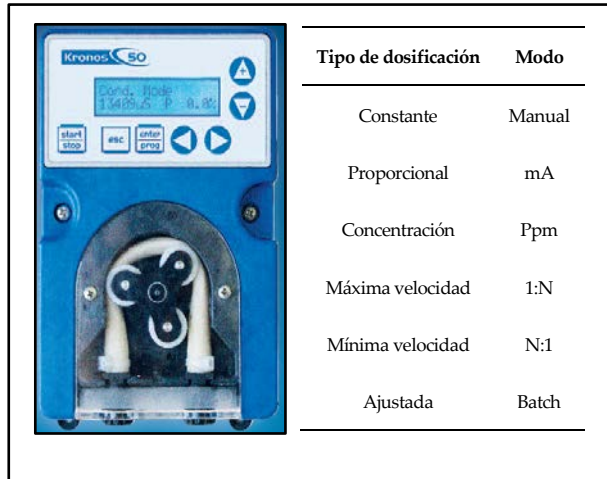


Figura 3–29 Imagen de Bomba peristáltica (UE1-B-001) y modo de operación

Filtros de partículas (F-001 ÷ F-006)

Con objeto de proteger los diferentes equipos de medida e impulsión de la instalación, se ha incluido un total de 5 filtros de partículas aguas arriba de los instrumentos. En concreto, se ha seleccionado:

- 1 filtro de la marca T HOKE de AISI 316 con juntas de teflón y conexión ¼ in OD rácor de compresión Gyrolok.
- 4 filtros de la marca T HOKE de material AISI 316 con juntas de teflón y conexión 1/8 in OD rácor de compresión Gyrolok.
- Por otro lado, se ha incluido un sexto filtro en la línea de aire comprimido, además de su correspondiente sistema de valvulería.

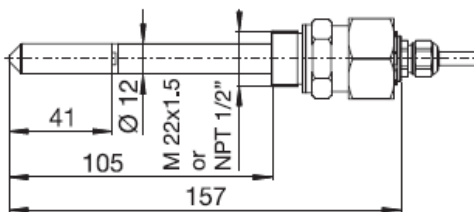
Higrómetro (UE1-HR-001)

Analizador de la marca JUMO encargado de medir el contenido de humedad presente en la mezcla de gases circulante y cuyas características

principales se adjuntan en la Tabla 3-32:

Tabla 3-32 Características principales de UE1-HR-001

| Rango de medidas | | |
|---|---|------------------------|
| Humedad relativa (%): 0 - 100 | Temperatura (°C): -70 - 180 | Presión (bar): 0 - 100 |
| Características | | |
| Carcasa resistente a la corrosión | Capacidad de medida en presencia de CO ₂ , O ₂ y N ₂ | |
| Limitaciones con respecto al contenido de gases ácidos en el gas de proceso. | Kit de montaje mediante conexión roscada macho de 22 x 1,5 | |
| Display LCD gráfico con retroiluminación y cuya conexión eléctrica es mediante cables M 20x 1,5 | | |



Sistema de generación de vapor (UE1-CA-001)

El propósito de este sistema es generar el vapor de agua necesario para obtener la mezcla de gases en la corriente principal con el contenido en humedad correspondiente a cada ensayo en las pruebas experimentales (Figura 3-16). Este sistema está compuesto por:

- Tubo de acero inoxidable AISI 316 de 12 mm de diámetro y 120 mm de longitud.
- Resistencia blindada inoxidable, marca TOPE, con termopar tipo J incluido. Como restricción técnica, este equipo no puede rebasar los 600 °C.
- Con vistas a reducir las pérdidas de calor, todo el sistema está aislado con lana de vidrio.

- Para el control del calentamiento, el sistema cuenta con dos controladores de temperatura, uno para la temperatura de proceso y el otro como seguridad para disparar una señal de alarma que salvaguarde a la resistencia blindada (planos de Anexo II).

Soporte de muestreo (SM-001)

Para la adecuada sujeción y manejo de las muestras en el interior del horno principal, es necesario utilizar un porta-cápsulas. Dado que físicamente los testigos ITM tienen una geometría desigual e inferior a 1 cm de diámetro, estas se colocan individualmente en crisoles, previamente enumerados y distribuidos en el interior del mencionado porta-cápsulas, tal como se muestra en la Figura 3-30.



Figura 3–30 Sistema de sujeción de muestras en el interior de UE1-H-002

I.II.ii INSTRUMENTACIÓN

Para finalizar con esta sección, en la Tabla 3–33 se suministra el listado de todos los instrumentos de la planta de ensayos utilizada en el Escenario 1, especificando su localización y una breve descripción.

Tabla 3-33 Lista de instrumentación utilizada en el Escenario 1

| Centrales descompresoras para CO₂, O₂, N₂, SO₂, NO | | | | | |
|---|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| Sistema de suministro de gases localizado en Área I y equipado con purga de gas interna en alta presión El conjunto, montado en base de acero inoxidable, consta de un regulador de presión, dos manómetros y válvula para el gas de purga. La presión de salida oscila entre 2,5 y 14 bar. | | | | | |
| Calentador botella SO₂ | | | | | |
| Manta calefactora ubicada en Área I destinada para cilindros de gas de 230 x 1.600 mm con termostato de control regulable 0/40 °C y 3.000 mm de cable de alimentación, de 230 V. 350 W nominales. | | | | | |
| Medidores / Controladores máscico Bronkhorst HI-TEC para CO₂, O₂, N₂, SO₂, NO | | | | | |
| Controladores máscicos de gases con cuerpo de AISI 316 y juntas vitón ubicados en Área I. Cuenta con una precisión de +/- 0,8 % de la lectura, rango de temperaturas de 0 – 70 °C y con una presión máxima de trabajo de 64 bar. | | | | | |
| Rango de medida(NmL/min) | Rango O ₂ | Rango N ₂ | Rango CO ₂ | Rango SO ₂ | Rango NO |
| | 7,2 a 360 | 1,2 a 60 | 0,104 a 5,2 | 1,2 a 60 | 0,3 a 15 |
| Sistema de válvulas | | | | | |
| Conjunto de válvulas ubicado a lo largo de la instalación cuyas características principales se adjunta en la lista de válvulas incluido en el Anexo III del presente informe. | | | | | |
| Analizador de gases | | | | | |
| Instrumento automático capaz de analizar de CO ₂ , O ₂ , N ₂ , SO ₂ y NO dotado de una Unidad de control y caja analizadora conectados mediante cable de bus de datos. Se puede ubicar tanto en el área II como en el III. | | | | | |
| Termopar Tipo K, tipo J y Pt100 | | | | | |
| Instrumentos localizados en Área II y III necesarios para controlar y medir las temperaturas en el interior de CA-001, H-001 y H-002. Las características principales se adjuntan en la lista de equipos incluido en el Anexo III del presente informe. | | | | | |

3.2.1.1.3.2 Diseño de la unidad de ensayo (UE2) para el Escenario 2 (Escala semi-industrial)

A tenor de lo expuesto en la sección 3.2.1.1.3 (Selección de los escenarios de investigación), se procede a describir la segunda unidad de ensayo del programa experimental. En este caso, el objetivo perseguido es desarrollar una herramienta que permita evaluar el comportamiento de materiales ITM en una atmosfera real de gases procedentes de caldera, resultado de un proceso de oxidcombustión de una instalación piloto semi-industrial. Para ello, la unidad de ensayo desarrollada consiste en un tren de muestreo, cuya sonda de extracción de gases es insertada en el seno de la caldera, concretamente entre el sistema ciclónico y el economizador (línea secundaria de la Figura 3-31).

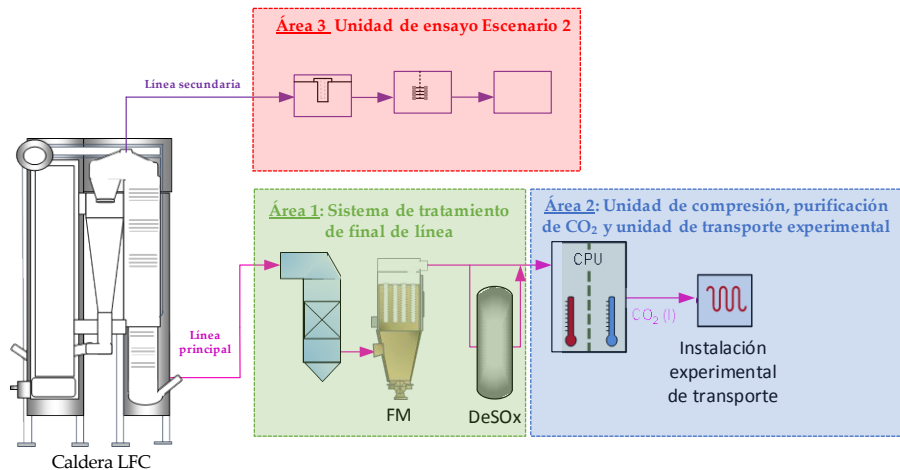


Figura 3–31 Diagrama del esquema de pruebas para el Escenario 2 [Elaboración propia]

Analizando el esquema presentado en la Figura 3-31 y, como ya se ha mencionado, esta unidad de ensayo sigue el esquema propuesto por el “Caso 1 del estudio técnico-económico”, es decir, el tren está dotado de un dispositivo experimental de filtración de partículas en caliente (HF) previo a la localización de las muestras ITM. Así mismo, para llevar a cabo los ensayos con la máxima representatividad de resultados, el tren debe realizar la

extracción y toma de muestras en condiciones adaptadas al flujo de gases de la caldera de LFC. Dicha extracción no sólo permite evaluar el comportamiento de las muestras ITM, sino que también es válido para:

- El estudio y caracterización de las partículas sólidas a alta temperatura recogidas en la zona de filtración del tren, lo cual permite evaluar el comportamiento de la materia mineral en la combustión del carbón, con vista a analizar índices empíricos operativos como los fenómenos de escoriación (slagging) y ensuciamiento (fouling).
- La determinación de la concentración de los componentes gaseosos tales como óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y contenido en humedad. Los datos obtenidos son contrastados en cada momento con los valores proporcionados por la propia instalación en ese punto de la misma.
- El estudio, mediante una segunda etapa de filtración a temperatura controlada, de la posible generación de partículas por condensación de componentes de la fase gaseosa.

1. Construcción y descripción del tren experimental

A continuación, se procede a detallar los distintos elementos que engloban la segunda unidad de ensayo de esta investigación.

1.1 Ubicación de foco de muestreo

La ubicación de la zona de toma de muestras y su geometría son aspectos clave que condicionan el diseño estructural del tren de muestreo en la instalación piloto. Concretamente, se utiliza un picaje instalado tras la zona de lecho donde transcurren las reacciones de combustión y desulfuración de la caldera de LFC. En la Figura 3-32 se presentan sendas fotografías de la localización del punto de toma muestras y zona de trabajo donde se ha ubicado el tren. Entre las especificaciones técnicas consideradas durante el diseño del equipo de trabajo están:

- Boca de muestreo, fabricado de AISI 310, con un diámetro de 2 ½ in NPT y altura de 1,50 m desde la plataforma de trabajo.
- Sellado entre la boca de muestreo y la línea de circulación del gas a lo largo del tren, dada la peculiaridad de operar a unas condiciones de muy

alta temperatura.



Figura 3–32 Punto de muestreo y zona de trabajo disponibles para el Escenario 2

I.II Equipos y materiales del tren de muestreo

Bajo la premisa de las consideraciones técnicas del emplazamiento y, atendiendo a los objetivos buscados, la Figura 3-33 presenta el esquema del tren experimental diseñado, cuyos integrantes se resumen en la Tabla 3–34. El funcionamiento de este tren está basado en los propuestos como método manual de referencia por la normativa EPA para la medición de emisiones de contaminantes en fuentes estacionaras: *EPA Method 8 “Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from stationary sources”* y *EPA Method 4 “Determination of Moisture Content in Stack Gases”* [EPA 1923; EPA, n.d.].

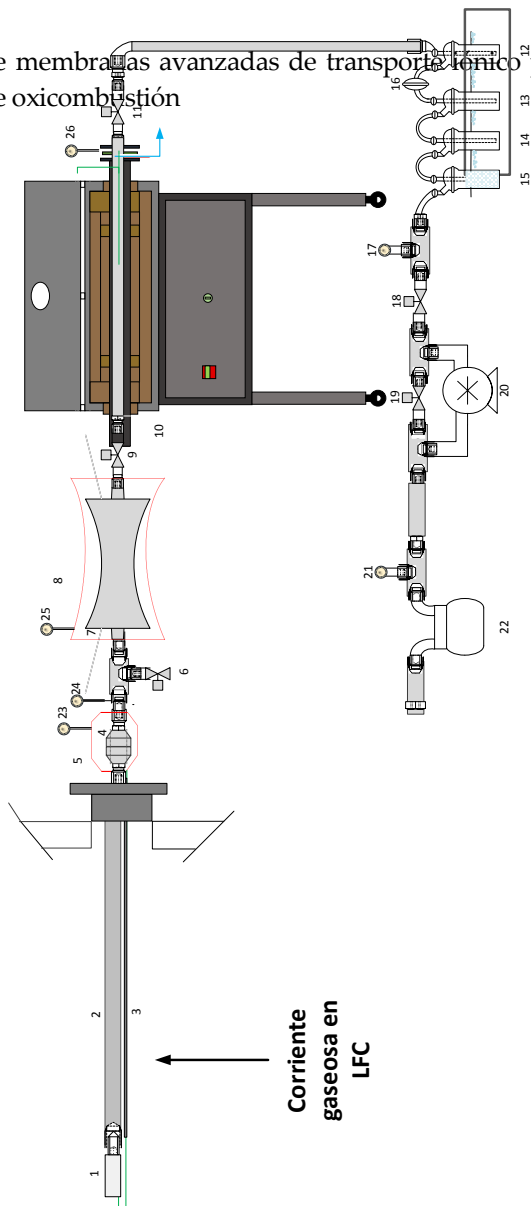


Figura 3-33 Esquema del tren experimental UE2

Tabla 3–34 Elementos integrantes del tren experimental de la segunda unidad de ensayo

| ITEM | SERVICIO | ITEM | SERVICIO |
|------------|---|----------------------------|--|
| 1 | Filtro para alta temperatura (1ª etapa de filtración) | 3, 19, 21, 23, 24, 25 y 26 | Termopares tipo K para control de temperatura a lo largo del tren |
| 2 | Sonda de muestreo | 5 y 8 | Zonas calefactadas para controlar la temperatura del gas a lo largo del tren |
| 4 | Filtro (2ª etapa de filtración) | 9 y 11 | Válvulas para la regulación de caudal de gas |
| 7 | Caudalímetro | 12, 13, 14 y 15 | Absorbedores |
| 6, 19 y 20 | Válvula de entrada de aire comprimido | 18 | Filtro para la determinación de SO ₂ y H ₂ SO ₄ |
| 10 | Horno tubular donde se colocan las muestras ITM para someterlos a las condiciones previstas durante los ensayos | 20 | Bomba de vacío |
| | | 22 | Contador de gas seco |

Para una mejor comprensión del papel que juegan los distintos elementos que componen el tren de muestreo y, previo a su definición individual, es conveniente dar una descripción del funcionamiento en su conjunto.

Una vez ensamblado el tren y, previo al inicio de cada prueba, la metodología de trabajo precisa de la realización de pruebas de estanqueidad que testifiquen la ausencia de fugas o infiltraciones en el recorrido del gas. Tras ello, se realiza una prueba de calentamiento con la que se asegura el correcto funcionamiento en las condiciones de la temperatura de consigna de la unidad de ensayo.

Seguidamente, se inicia el muestreo multiparamétrico para el que se ha diseñado el tren. Para ello, la adecuada manipulación de las válvulas y la

puesta en marcha de la bomba de aspiración (**UE2-B-001**) fuerzan el paso del gas problema desde la caldera LFC hacia el filtro (**UE2-F-001**), el cual se sitúa en la cabeza de la sonda en el interior de la propia caldera. En este primer dispositivo de filtración quedan retenidas las partículas sólidas a alta temperatura. Tras el paso por la sonda de extracción (**UE2-S-001**), el gas es conducido a un segundo filtro colocado en un Portafiltro calefactado (**UE2-PFP-001**). Una de las principales ventajas de este dispositivo es regular y controlar la temperatura de trabajo con objeto de estudiar el comportamiento térmico de las partículas retenidas [UNE EN 13284:2002]

Seguidamente, el gas libre de partículas pasa a través de un medidor de caudal (Venturi gas muestra calefactado, **UE2-VGC-001**) y llega al horno tubular (**UE2-H-001**) donde se encuentran depositadas las muestras ITM para someterlas al ensayo experimental. Es necesario puntualizar que el horno empleado para estos trabajos es el mismo que el horno principal del escenario 1 (**UE1-H-002**), pues su diseño permite el cambio de escenarios siempre y cuando se incluya una zona de acondicionamiento previo. A su salida, el tren continúa con un sistema de absorbedores que permiten caracterizar la composición del gas extraído (SO_2 , SO_3 y humedad). Además, en paralelo a la medición de los citados parámetros, se ha completado la caracterización de la composición de los gases en caldera mediante la utilización de un analizador automático (**UE2-AA-001**).

Una vez finalizado el muestreo, se retira la sonda del punto de muestreo, se registran los datos y se lleva a cabo una nueva prueba de estanqueidad a modo de comprobación post muestreo.

En la Figura 3-34 se muestra una imagen del equipo experimental una vez instalado en el punto de muestreo durante la campaña de medidas del escenario 2.



Figura 3–34 Tren experimental implantado en el punto de medida de la segunda unidad de ensayo

I.II.i Equipos:

Portafiltro con filtro para alta temperatura (UE2-F-001)

Primer elemento filtrante capaz de retener partículas a la temperatura en la que se encuentra la caldera, evitando la obturación en la sonda de muestreo. Las características técnicas de este dispositivo se presentan en la Tabla 3–35.

Tabla 3–35: Datos técnicas UE2-F-001

| | | |
|--|---|-----------------------|
| Modelo: 0600 7616 | Marca: Testo | Tmáx: +1.000°C |
| Geometría: Longitud 105 mm, Ø 30 mm | Retención de partículas: Tamaño > 10 µm | |
| Material portafiltros: Inconel | Material filtro: Carburo de silicio poroso | |

Sonda de extracción (UE2-S-001)

Elemento que permite transferir el gas muestreado desde el interior de la caldera hasta la entrada del portafiltro (UE2-PFP-001), para la retención de partículas filtrables en UE2-F-002. Aunque en el mercado hay sondas isocinéticas disponibles para muestreos en conductos o chimenea, las condiciones específicas en la toma de muestras, obligan a diseñar una sonda específicamente que se adapte a la geometría y condiciones del emplazamiento del foco de muestreo.

En la Figura 3-35 se muestra una imagen de la sonda de extracción, previo a una prueba experimental, conectada al filtro de cabeza (UE2-F-001).



Figura 3–35 Imagen de la sonda de extracción de gases diseñada para la segunda unidad de ensayos

Las especificaciones técnicas impuestas para el diseño son:

- Línea de acero inoxidable 310 de diámetro schedule 40 y con 800mm de longitud.
- Termopar tipo K para la medida de temperatura del gas de muestra en el interior de la caldera.
- El anclaje de la sonda a la boca de muestreo se ha realizado incorporando una brida roscada. Para facilitar la manipulación de la sonda durante el

procedimiento de entrada y salida de caldera, esta lleva incorporada un asa que abarca el perímetro de la brida a una distancia de 50 mm de la misma.

- Finalmente, la sonda termina con una tapa soldada con taladro para soldadura de racor 5/8 in, para conexión del Portafiltro **UE2-PFP-001**.

Portafiltro para segunda etapa de filtración (UE2-PFP-001)

Dispositivo fabricado en acero inoxidable AISI 316 L para el alojamiento de filtros planos y circulares de diámetro de 47 mm (Figura 3-36). Durante los ensayos experimentales se han empleado filtros de microfibras de cuarzo Whatman 1854-047 de alta pureza (SiO_2) de uso habitual en el muestreo de aire en gases ácidos, chimeneas, conductor de humos y aerosoles y especialmente a temperatura hasta 500°C.



Figura 3-36 Imágenes de UE2-PFP-001 (a la izquierda) y filtro UE2-F-002 (a la derecha) utilizados para la segunda unidad de ensayos

Venturi de gas de muestra calefactable (UE2-VGC-001)

Equipo capaz de medir el caudal indirectamente mediante dispositivos de presión diferencial. Atendiendo a la Figura 3-37 las tomas de presión se localizan, una en la admisión y otra en la garganta. Para la obtención de las medidas de velocidad y caudal necesarias para el desarrollo de los muestreos, se han empleado medidores de presión diferencial tipo Magnehelic. Estos Magnehelic se encuentran ubicados en un panel de metacrilato para facilitar las lecturas durante la toma de muestras. Así mismo, el equipo se encuentra aislado térmicamente con coquilla de lana de vidrio. Los datos técnicos de

ambos equipos se presentan en Tabla 3–36:

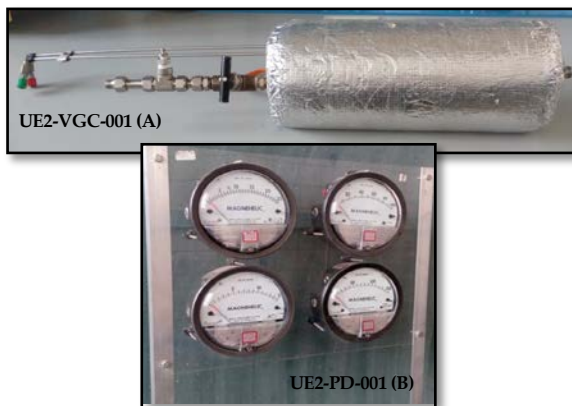
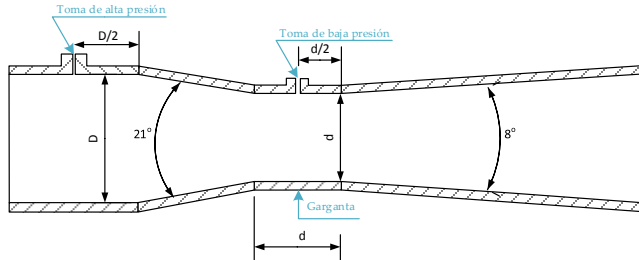


Figura 3–37 Venturi de gas calefactado con válvula de regulación de caudal implantado en el tren de muestreo (imagen A) y panel de medidores de presión diferencial tipo Magnehelic (Imagen B)

Tabla 3–36 Datos técnicos de UE2-VGC-001

| | | |
|--|---|--------------------------------------|
| Venturi tipo: Herschel | Material: Acero inoxidable 316 | Diámetro de entrada: 5/8 in |
| Sección entrada: Cono de convergencia con 21° de ángulo | Sección salida: Cono de divergencia con 8° de ángulo | Diámetro de garganta: 0,16 in |
| Factor β (Relación entre el diámetro de la restricción y el diámetro interno del conducto):0,3 | | |
| Rango de medida Magnehelic: 0 - 15 cmca, 0 - 25 mmca, 0 - 100 mmca y 0 - 150 cmca | | |



Unidades de control (UE2-UC-001 y UE2-UC-002)

Para un correcto funcionamiento durante los ensayos experimentales, el tren precisa de un estricto control de parámetros como la presión, temperatura y caudal de circulación gases muestreados. Para ello, se han utilizado dos unidades de control (UE2-UC-001 y UE2-UC-002), las cuales han sido elaboradas por personal cualificado perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Ambos dispositivos se muestran en la Figura 3-38.



Figura 3-38 Unidad de control para el accionamiento de la bomba de aspiración (Imagen de la izquierda) y unidad de control de temperaturas (Cara

A y B de las Imágenes de la derecha)

En el primer lugar, la unidad **UE2-UC-001** es la responsable del accionamiento de la bomba de aspiración y regulación del caudal de muestra extraído por ésta. Esta unidad cuenta con medidores de presión, válvulas de regulación de caudal y un contador de gas seco.


La segunda unidad de control está compuesta por dos controladores de temperatura PID, un medidor de temperatura y un interruptor selector de temperatura. Las principales funciones de este dispositivo son: Controlar el funcionamiento tanto del calefactado de la línea calefactada de **UE2-VGC-001** como **UE2-PFC-001**; y mostrar la temperatura en los distintos puntos de interés del tren de muestreo.

Analizador automático (UE2-AA-001)

Equipo empleado para determinar la composición de los gases ha sido el analizador automático de gases de combustión marca TESTO modelo 350. Se trata de un analizador multiparamétrico capaz de medir simultáneamente NO_x , CO_2 , O_2 , CO , SO_2 . Además, el equipo permite medir presión y temperatura ambiental y del propio conducto a través de una sonda. El equipo está compuesto: una unidad de control con pantalla a color y menús desplegados que muestra los valores medidos; y una caja analizadora, responsable de las mediciones en cuyo interior se disponen los sensores correspondientes para cada uno de los parámetros a medir. En la Tabla 3-37 se presenta el rango de medidas y resolución de cada uno de los parámetros registrados por el analizador automático. Como ocurrió en el caso del horno, el analizador automático de gases también ha sido utilizado en el escenario 1 con vista a garantizar un correcto funcionamiento durante los ensayos.

Tabla 3–37 Rangos de medidas, resolución de la caja analizadora e imagen del analizador automático TESTO 350 utilizado durante el programa experimental

| Parámetro | Rango de medición | Resolución |
|------------------|-------------------|------------|
| CO ₂ | 0–90 % v/v | 0,1 % v/v |
| O ₂ | 0–25 % v/v | 0,01 %v/v |
| CO | 0–10.000 ppm | 1 ppm |
| SO ₂ | 0–5.000 ppm | 1 ppm |
| NO | 0–4.000 ppm | 1 ppm |
| NO ₂ | 0–500 ppm | 1 ppm |
| Presión absoluta | 600–1.150 hPa | 1 hPa |
| Flujo | 0–40 m/s | 0,1 m/s |



3.2.1.2 Plan de pruebas

Para la consecución de los objetivos marcados en este trabajo de investigación, se ha desarrollado un plan de pruebas que contempla diferentes condiciones de operación coincidentes con los rangos esperables con el modo 4-end durante la integración entre el sistema ITM-OXI. En este contexto, las condiciones de operación adoptadas durante el plan de pruebas han sido resultado de la realización previa de una campaña de medidas ejecutada en el

escenario 2 (sección 3.2.1.1.3.2). Como fruto de esa campaña de medidas, se obtuvieron 4 condiciones de operación cuya composición se presenta en la Tabla 3–38.

Tabla 3–38 Condiciones reales de operación en una caldera de LFC durante una campaña de medidas previa al plan de pruebas

| Composición (b.s) | Prueba 1 | Prueba 2 | Prueba 3 | Prueba 4 |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|
| CO ₂ (%) | 83,5 | 83,2 | 84 | 80 |
| O ₂ (%) | 3,5 | 4,8 | 4,5 | 3,96 |
| CO (ppm) | 194 | 94,5 | 93 | 841 |
| SO ₂ (ppm) | 1.000 | 500 | 300 | 700 |
| NO _x (ppm) | 106 | 138 | 140 | 176 |
| Humedad (%) | 18,20 | 14,20 | 21 | 24,40 |

Bajo estas condiciones de operación, se ha planteado un total de 8 experimentos donde la principal variante es el contenido de SO₂ (1.000 ppm a 300 ppm) y la presencia o no de algunos elementos minoritarios y trazas en la composición gaseosa. En la Tabla 3–39 se recogen las condiciones de funcionamiento, así como los materiales que serán atacados durante los ensayos. Todos los ensayos se realizan a 900 °C con 7 horas de duración en modo discontinuo. Dicho de otro modo, una vez que los materiales entran en contacto con la atmósfera fijada en el plan de pruebas, se cierra la entrada y salida del horno **UE2-H-001** o **UE1-H-002**, creando una cámara estanca en su interior.

Tabla 3–39 Matriz de ensayos fijados durante el programa experimental

| Ensayo | Escenario | Elementos Mayoritarios (E. May) | | | Elementos Minoritarios (E. Min) | | | Presencia Elementos Traza | Código |
|--------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------|
| | | CO ₂ (%,b.s) | O ₂ (%,b.s) | H ₂ O (%) | SO ₂ (ppm,b.s) | NO _x (ppm,b.s) | Presencia de otros E. Min | | |
| 1 | 1 | 83,5 | 3,5 | 18,20 | 1.000 | 106 | No | No | E-1-L |
| 2 | 1 | 83,23 | 4,8 | 14,20 | 500 | 138 | No | No | E-2-L |
| 3 | 1 | 84 | 4,5 | 21 | 300 | 140 | No | No | E-3-L |
| 4 | 1 | 79,84 | 3,96 | 24,40 | 700 | 176 | No | No | E-4-L |
| 1* | 2 | 83,5 | 3,5 | 18,20 | 1.000 | 106 | Sí | Sí | E-1-P |
| 2* | 2 | 83,23 | 4,8 | 14,20 | 500 | 138 | Sí | Sí | E-2-P |
| 3* | 2 | 84 | 4,5 | 21 | 300 | 140 | Sí | Sí | E-3-P |
| 4* | 2 | 79,84 | 3,96 | 24,40 | 700 | 176 | Sí | Sí | E-4-P |
| Ensayo | Naturaleza de Muestras utilizadas | | | | | | | | |
| 1, 1* | LSFC | CGO-Co | 8YSZ | CGO-FCO-B3 | 6OFO-40CTO-F | FNC-CG | | | |
| 2, 2* | LSFC | CGO-Co | 8YSZ | NFO | 40NFO-60CTO-F | - | | | |
| 3, 3* | LSFC | CGO-Co | 8YSZ | NFO | 40NFO-60CTO-F | - | | | |

| | | | | | | |
|-----|------|--------|------|-----|---------------|---|
| 44* | LSFC | CGO-co | 8YSZ | NFO | 40NFO-60CTO-F | - |
|-----|------|--------|------|-----|---------------|---|

Analizando las condiciones atmosféricas fijadas en el plan de prueba, los cuatro primeros ensayos (1 al 4) se realizan en el Escenario 1 donde solamente se consideran elementos mayoritarios y algunos minoritarios (NO y SO₂). Con ello se pretende evaluar el comportamiento de los materiales ITM ante condiciones atmosféricas controladas, libres de partículas, con distinto porcentaje de SO₂. Seguidamente, el plan de prueba se considera 4 ensayos adicionales (1* al 4*) en los que el mismo grupo de materiales ITM se someten a unas condiciones atmosféricas reales como consecuencia de realiza un proceso de oxidación real en una caldera de LFC (Escenario 2). Con todo ello se pretende analizar si, ante la presencia de todas las especies químicas (mayoritarios, minoritarios y trazas) de una corriente gaseosa, en modo oxidación, aparece algún cambio adicional frente a los ensayos realizados en el escenario 1.

3.2.1.3 Procedimiento experimental

Una vez detalladas las unidades experimentales y fijado el plan de pruebas, el siguiente paso es describir el conjunto de operaciones que garantizan la máxima calidad y repetitividad durante la realización de ensayos y su posterior análisis. Para ello se ha desarrollado un procedimiento experimental dividido en tres secciones, clasificadas por orden cronológico al momento del ensayo (antes, durante y después de cada experimento). Cabe recordar que los últimos 4 ensayos (1* al 4*) se realizan con un tren de muestreo donde no sólo se evalúa el comportamiento de los testigos ITM, sino que también se realizan tareas complementarias capaces de proporcionar información valiosa para evaluar el correcto funcionamiento de la caldera LFC, contribuyendo al desarrollo de este tipo de instalación piloto.

3.2.1.3.1 Tareas preliminares a los ensayos experimentales

Previo a cualquier ensayo experimental es necesario seguir unas pautas que permitan llevar un control en la manipulación de muestras. Todo ello se resume en los siguientes pasos:

Recogida y recuento

Una vez recibido el material procedente de Valencia, se cuantifica el número de testigos de diferente naturaleza, con vista a estimar el total de muestras utilizadas en cada ensayo. En este sentido, es necesario disponer de al menos tres muestras por cada tipo de material (blanco, muestra para el escenario 1 y muestra para el escenario 2).

Identificación

A fin de identificar cada muestra hasta el momento de su utilización, es necesario fijar una codificación, cuya nomenclatura es la siguiente:

ITM-X-YYY (P/L)

Dónde:

- ITM es la naturaleza del material que está evaluando.
- X es número asignado a cada tipo de testigo, correspondiente a la lista presentada en la Tabla 3–27.
- YYY es el número de orden asignado a cada muestra del testigo X.
- P/L se corresponde a la localización donde tiene lugar el ensayo, asignando P a la instalación piloto semi-industrial y L a la instalación a escala laboratorio.

Pesada

Tras el recuento e identificación de muestras, el siguiente paso es determinar el peso de cada testigo. Para ello se realizan pesadas hasta pesada constante con una diferencia inferior a 0,0005 g en intervalos de al menos 6 horas. Finalmente, se anota el peso promedio de dichas pesadas y se trasvasan individualmente a una cápsula Petri para evitar cualquier fragmentación o contaminación durante su traslado.

Tareas Adicionales

Entre los trabajos adicionales previos a las medidas en el Escenario 2 están la identificación y manipulación de filtros. Atendiendo al número muestreo y condiciones de trabajo a lo largo del tren experimental, es

necesario un total de 4 filtros para el interior de la caldera y 4 filtros ubicados tras la sonda de extracción. En cuanto a la codificación de filtros se guarda una cierta similitud a la nomenclatura utilizada en los testigos ITM:

F-X-YYY

Dónde:

- F es la sigla asignada para los filtros.
- X es la naturaleza del tipo filtro teniendo en cuenta las condiciones de trabajo a las que se enfrenta, asignando la letra C para material Carburo de silicio y Q para un material de Cuarzo.
- YYY es el número de orden asignado a cada muestra del filtro X.

Adicionalmente, se ha realizado una serie de pautas que exigen los métodos manuales de referencia como: preparar las soluciones sorbentes utilizadas durante los muestreos; recuento, selección y adquisición de botes necesarios para el trasvase de muestras líquidas; y limpieza de todo el material con abundante agua destilada que evite la contaminación de muestras.

3.2.1.3.2 Tareas durante los ensayos experimentales

Al igual que en las tareas preliminares, un correcto procedimiento experimental exige seguir una serie de pautas durante los ensayos. Todo ello se resume en los siguientes puntos:

Preparación y colocación de muestras

En primer lugar, se registran los testigos que van a ser utilizados en el ensayo experimental, se introducen individualmente en crisoles y se fotografían. Seguidamente, se colocan en el porta-cápsulas (Figura 3-30), se ubican en el interior del horno (UE1-H-002 o UE2-H-001) y se cierra el equipo garantizando su estanqueidad.

Como tareas adicionales en el Escenario 2 se realiza lo siguiente:

- Colocación de los filtros en cabeza y cola y verificación de estanqueidad.
- Preparación de las soluciones absorbentes, trasvase de estas a los absorbedores y pesada de cada uno para posterior determinación del contenido en humedad del gas de muestra.

- Registro de temperatura y composición de la corriente gaseosa en el foco de muestreo, mediante instrumentación de campo de la propia instalación, para detectar el instante de los ensayos hábiles.
- Ensamblaje del tren de muestreo.
- Verificación de estanqueidad del tren ensamblado al completo y comienzo del experimento programado en la matriz de ensayos.

Para llevar un registro durante el trascurso de los ensayos, es necesario completar una hoja de campo (**Anexo III**) anotando condiciones de operación, material utilizado en el ensayo, observaciones y posibles incidencias.

Procedimiento de la realización del ensayo

En esta etapa del procedimiento experimental es donde se detecten ciertas diferencias entre la realización de ensayos en el laboratorio o en la instalación semi-piloto:

- Escenario 1 (Laboratorio, ensayos del 1 al 4): Cada ensayo experimental comienza con la correcta manipulación de las válvulas alojadas entre el Área I y II de la instalación. Atendiendo al plan de pruebas, el siguiente paso es manipular los controladores máxicos de cada componente gaseosos por medio de un software instalado en el ordenador que rige el funcionamiento general de la planta. Inicialmente, se fija el valor de los controladores de elementos mayoritarios, luego el sistema de humedad y finalmente, los controladores de SO₂ y NO_x. Una vez conseguida la composición deseada medida mediante el analizador automático, se cierran las válvulas de salida y entrada al horno **UE1-H-002**, dejando a las muestras en su interior en condiciones de estanqueidad permanente.
- Escenario 2 (Semi-piloto, ensayos del 1* al 4*): Una vez asegurado un periodo hábil de ensayo durante la operación de la instalación del escenario 2, comienza el muestreo siguiendo las pautas detalladas durante la descripción de la unidad UE-2. Aunque el muestreo tiene una duración de 7 horas donde los testigos ITM permanecen bajo una atmosfera regulada en el interior del horno (**UE2-H-001**) en condiciones de estanqueidad, los 30 primeros minutos del ensayo deben realizarse en continuo con el fin de conseguir medidas representativas en la carga de

partículas, contenido en humedad de los gases y muestras gaseosas retenidos en filtros y sorbentes líquidos, respectivamente.

3.2.1.3.3 Tareas una vez finalizado los ensayos experimentales

Transcurrido el tiempo previsto de operación, el siguiente paso es la recolección de muestras. Dada las condiciones extremas de temperatura en ambas instalaciones experimentales, la extracción de muestras se realiza en las condiciones adecuadas de temperatura una vez finalizado el ensayo. Finalmente, se procede a la recolección de muestras con extremo cuidado llevando los siguientes pasos:

- Extracción del porta-cápsulas del horno y recolección cada testigo en su cápsula Petri para garantizar un traslado seguro. En el caso de los filtros de partículas utilizados en UE-2, esta extracción debe realizarse en condiciones de laboratorio, para evitar pérdidas de partículas capturadas. En la Figura 3-38 se muestran imágenes de ambos filtros (F-C-001 y F-Q-001) en el momento de su recolección.

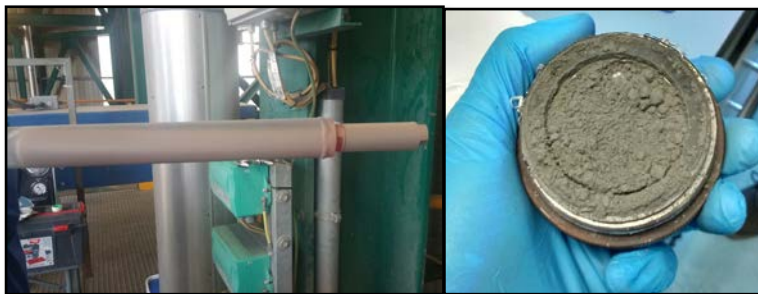


Figura 3-39 Fotografía de F-C-001 (a la izquierda) y F-Q-001 (a la derecha) para su recolección tras el ensayo 1 de la Campaña 1

- Fotografiar los testigos ITM utilizados en el experimento, con vista a visualizar posibles cambios físicos.

- En base a lo que proponen los métodos manuales de referencia utilizados como base de diseño de los procedimientos de muestreo, se procede a trasvasar las muestras líquidas y materia particulada en sus respectivos botes y cápsulas.
- Durante el almacenaje hasta el estudio de resultados todas las muestras deben permanecer a una temperatura inferior a 30 °C y evitar la vibración de muestras durante su transporte.
- Realizar la evaluación analítica de las muestras recolectadas tras los 8 ensayos experimentales y sus blancos, siguiendo las técnicas de caracterización descritas en la sección 3.2.2.

3.2.2 Fase analítica

Apartado donde se describen las técnicas analíticas utilizadas con el fin de tratar de comprender y justificar el comportamiento de los materiales ITM empleados durante los ensayos experimentales. Concretamente, estas técnicas otorgan conocimiento físico-químico desde un punto de vista gravimétrico, estructural, morfológico y composicional. Las características, fundamentos teóricos y equipos de cada una de las técnicas se describen a continuación.

3.2.2.1 Análisis Gravimétrico

Análisis que consiste en cuantificar la diferencia de pesada de las distintas muestras antes y después de cada ensayo. Este procedimiento debe realizarse hasta pesada constante o presentar una diferencia inferior a 0,0005 g en intervalos de 6 horas. El equipo utilizado, balanza analítica capaz de proporcionar hasta 4 cifras decimales significativas (Figura 3-39), debe ubicarse en una sala de balanzas donde las condiciones de temperatura y humedad estén controladas. Previo a la pesada, las muestras se colocan individualmente en un vidrio reloj y se introducen en un desecador durante 24 h [UNE 103-300-93; UNE 118006:2003].



Figura 3–40 Balanza analítica empleada

3.2.2.2 Análisis micro-estructural, elemental y morfológico

Entre las técnicas que se utilizan para la caracterización de materiales a nivel composicional, este trabajo ha utilizado: Difracción de rayos X, Microfluorescencia de Rayos X, Microscopía electrónica de barrido y EDAX. Dichos análisis se han realizado en las instalaciones del Centro de Investigación Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

Difracción de rayos X (DRX) [Serra 2004; González 2013; Araújo et al. 2012; Van 2008]

Técnica capaz de analizar las distintas fases cristalinas presentes en las muestras de forma semicuantitativa, así como la realización de estudios estructurales.

El análisis DRX constituye una parte de la llamada espectroscopía de rayos X (RX), que se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética con longitud de onda entre 0,1 y 10 nm. Para producir rayos X en difracción se aplica un voltaje entre un cátodo y un ánodo metálicos, ambos en el vacío. Cuando se calienta el cátodo se liberan electrones que, al chocar con el anticátodo, se emiten rayos X. El análisis puede llevarse a cabo por dos formas: emplear rayos X de espectro continuo dejando inmóvil la muestra y detectando las reflexiones en cierta región del espacio; o emplear radiación monocromática, rotando la muestra y detectando reflexiones en una posición fija o en una combinación de rotaciones y desplazamientos del detector.

Cuando el material es semicristalino, como es el caso, hay que tener en cuenta que las zonas que no presentan orden atómico de largo alcance (parte amorfa) no produce reflexiones en difracción. Ello se manifiesta en el difractograma como un máximo redondeado sobre el que aparecen las reflexiones de la parte cristalizada.

Además de determinar la fase cristalina de las muestras, la DRX permite calcular:

- Tamaño de cristalitas por medio de la ecuación Debye-Scherrer (Ec 4-1) y con ayuda de los difractogramas de cada uno de los testigos ITM

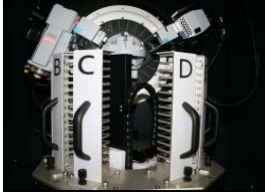
$$d_p = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ec 3-33})$$

Donde:

- o d_p es el tamaño de partícula cristalina en el ángulo de difracción θ .
 - o B es el ancho del pico o altura media del pico utilizado para determinar el tamaño de la partícula del ángulo de difracción θ .
 - o λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, que en este caso es igual a 1,5418 Å.
 - o k parámetro igual a 0,9.
 - o θ es el ángulo de difracción.
- Densidad específica, expresada en g/cm³, de las fases cristalinas mediante el Método Rietveld con el software TOPAS 5.0 y a partir del volumen de su celda unidad y del peso atómico de los elementos

Las medidas de difracción se han realizado en el Difractómetro marca Bruker (modelo D8 Advance A25) de anticátodo de Cu con opción de giro de muestras durante el análisis e intercambiador de muestras automático de 90 posiciones. Este equipo dispone de juego de rendijas incidentes, variable o fijas; rendijas soller; filtro de Ni en el haz difractado; y detector lineal. Las condiciones de trabajo en el equipo se muestran en la Tabla 3-40.

Tabla 3–40 Condiciones de medida del Difractómetro D8 Advance A 25 [U.S n.d.]


| | | | |
|--|---|---|---|
|  | Equipo: D8 Advance A 25 | Marca: Bruker | Detector: Lineal Lynxeye de Bruker |
| | Ángulo Inicial: 3, 00° 2 θ | Ángulo Final: 70, 00° 2 θ | Incremento de Ángulo: 0,015 ° 2 θ |
| | Tiempo de medida: 0,1 s/ 0,015 ° 2 θ | | |
| Óptica y rendijas: Bragg Brentano con configuración θ:θ. Has incidente; Rendija de 0,5°, Filtro de Niquel | | Tubo de Rayos X: Cobre, Kα1= 1,5406 Å; Kα2= 1,5444 Å; Excitación a 40 kV y 30 mA | |

Micro-fluorescencia de rayos X (μFRX) [U.S n.d.]

La Micro-fluorescencia de Rayos es una técnica de análisis elemental que permite examinar desde áreas de muestra muy pequeña y localizada hasta distribuciones espaciales de elementos de la superficie completa de la muestra (*mapping*). A diferencia de la Fluorescencia de RX convencional, la μFRX utiliza la óptica de RX para restringir el tamaño del haz de excitación o enfocararlo en un pequeño punto de la superficie de la muestra. Permite una resolución espacial para composición elemental de 10 μm.

El equipo utilizado para este trabajo es un Espectrómetro de fluorescencia de Rayos X marca Panalytical (modelo AXIOS) de tubo de Rh para el análisis elemental de muestras sólidas y líquidas. Cuenta con un sistema robotizado para el cambio de muestras, lo que permite programar un gran número de análisis. Así mismo, permite un análisis químico cualitativo y cuantitativo desde el O al U en un amplio rango de concentraciones desde componentes mayoritarios a trazas. Las condiciones de medida se muestran en la Tabla 3–41.

Tabla 3–41 Condiciones de medida del equipo utilizado para μ FRX
 [<http://investigacion.us.es/scisi/sgi>]

| | |
|---|--|
|  | Equipo: EAGLE III |
| | Marca: EDAX |
| | Tubo de Rayos X: Rodio excitado a un máximo de 0,4 kW |
| | Detector: De estado sólido Si(Li) |
| | Características: Espectrómetro de dispersión de energía. Videocámara de 10x y 100x. Capilar de 300 μ m |

Tanto el análisis DRX como la μ FRX son las dos técnicas utilizadas para no sólo evaluar el comportamiento de las muestras ITM, sino que también han permitido la caracterización de las muestras particulada, recogidas durante los ensayos en el escenario 2. A partir de la información sobre la fase cristalina y composición elemental de las cenizas, es posible complementar y reforzar la interpretación de los análisis sobre las muestras ITM.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) [(Ferreira 2015; González 2013)]

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite observar la superficie de objetos masivos con una resolución espacial de 1 a 3 nm, proporcionando información a nivel estructural. A priori, una muestra no precisa de ninguna condición especial para su observación en este equipo, tan sólo debe ser conductora eléctrica y ser estable ante condiciones de vacío y bombardeo con electrones que se dan en la cámara del microscopio. En el caso de que no fuese conductora, que no es el caso, se suele recubrir el material de un conductor eléctrico como es el caso de oro y es necesario operar a alto vacío (las condiciones de trabajo en la Tabla 3–37). Con ello, se produce un aumento de la señal de electrones secundarios, mejorando la calidad de la imagen. Sin embargo, bajo estas condiciones implican una técnica destructiva, impidiendo la realización de otro procedimiento analítico.

El equipo utilizado para el análisis morfológico es un microscopio electrónico de Barrido convencional JEOL 6460LV (Figura 3-41). Con esta

técnica se pretende analizar la presencia de cualquier elemento ajeno a su composición natural, así como observar si ha sufrido cambios en su aspecto físico a nivel microscópico.



Figura 3-41 Microscopio electrónico de barrido y porta-muestras con Muestras ITM soportadas en una placa de vidrio

Las partes fundamentales del equipo son:

- Cámara de vacío que contiene la muestra: el equipo es capaz de operar a bajo y alto vacío (condiciones de trabajo en la Tabla 3-42). En ambos casos, las muestras se colocan sobre un porta-muestras metálico conectado a tierra para asegurar neutralidad a pesar de la incidencia de un haz de electrones.
- Haz de electrones que “barre” la superficie de la muestra emitido por un filamento de Tungsteno.
- Detector de señales: el equipo dispone de tres tipos de detectores con funciones diferentes:
 - o E. Secundarios. Configuración Everhart-Thornley. Material destellante. Detector que se utiliza para realizar un análisis morfológico.
 - o E. Retrodispersados. Configuración Everhart-Thornley. Material semiconductor (unión P-N). Condiciones cuando se trabaja a bajo vacío, permitiendo un análisis composicional.
 - o Microanálisis (EDS). Si(Li). Oxford Instruments INCA x-sight. Modelo: 7573. Ventana: ATW2.

Tabla 3-42 Condiciones de trabajo de JEOL 6460V [*US_microscopía n.d.*]

| Modo | Alto Vacío | Bajo Vacío |
|------------------------------------|--|--|
| Resolución | 3 nm (a 30kV) | 4 nm (a 30kV) |
| Voltaje Aceleración | 0.3 - 30 kV (paso 100 V) | |
| Aumentos | 10X - 200.000X | |
| Cámara de vacío | 10-5 Pa | 10 a 270 Pa |
| Modos de Imagen | BSE (Electrones Retrodispersados) - Imagen composicional (BEC) - Imagen topográfica (BEW) - Imagen estereoscópica (BES) SEI (Electrones Secundarios) | BSE (Electrones Retrodispersados) - Imagen composicional (BEC) - Imagen topográfica (BEW) - Imagen estereoscópica (BES) |
| Posibilidades de movimiento | X: 0 a 125 mm // Y: 0 a 100 mm // Z: 5 a 80 mm T: -10° a 90° // R: 360° | |
| Requisitos de la muestra | Tamaño: 20mm x 20mm | |
| | Naturaleza: conductora | Naturaleza: Sin restricción |
| | Masa < 1 Kg | |
| Microanálisis | Análisis puntual | |
| | Análisis área | |
| Accesorios | Dedo Frío. Hasta -25°C | |
| | Portamuestras hasta 2 muestras | Portamuestras hasta 2 muestras |
| | Portamuestras hasta 7 muestras | |
| Software | Imagen | Windows 2000 |

Asociada a esta microscopía electrónica se encuentra la técnica de microanálisis elemental por sonda electrónica, que permite realizar un análisis químico elemental in-situ con resolución espacial de 1 μm en SEM. Concretamente, al incidir un haz de electrones del microscopio sobre las muestras, se producen colisiones electrón-electrón que provocan que parte de los electrones atómicos del material sean arrancados, dejando huecos en los niveles de los átomos excitados. Aquellos electrones que ocupan niveles menos ligados tienen la opción de ocupar el hueco y, lo hacen, liberando la energía correspondiente a la diferencia entre los niveles atómicos inicial y final. Al determinar esta energía, se identifica cada tipo de átomo.

Todas las condiciones del SEM se gestionan a través de un software específico y las imágenes se recogen para su posterior análisis. Como resultado del microanálisis se obtiene un espectro de la muestra (Figura 3-42),

proporcionando un análisis cualitativo de los constituyentes mayoritarios y minoritarios de pequeñas áreas (1 mm).

Es conveniente remarcar que los análisis composicionales mediante el EDAX se han utilizado: para comparar y validar los resultados obtenidos con la μ FRX; y como medida complementaria a los análisis morfológicos, permitiendo analizar la composición de secciones de la muestra donde se observan deposiciones o incrustaciones intrínsecas en la superficie de las muestras ITM.

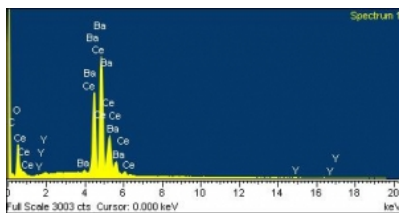


Figura 3-42 Espectro de muestra mediante análisis con SEM

CAPÍTULO 4
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se recoge un resumen global de los resultados obtenidos tras el proceso de investigación de esta Tesis Doctoral. En concreto, en la sección 4.1 se presenta todo lo referente a la evaluación técnico-económica de los casos presentados en el apartado 3.1.2.1, tras la realización de modelizaciones, balance termodinámico y balance económico. Con todo ello, se persigue determinar cuál es la integración OXY-ITM más prometedora en términos energéticos y económicos. Seguidamente, en la sección 4.2 se presentan los resultados obtenidos tras realización de los ensayos dispuestos en el programa experimental. Con esta información y, tras el desarrollo de técnicas de caracterización, es posible seleccionar que materiales ITM de los propuestos en esta Tesis Doctoral, son válidos para dar un salto de escala en su integración con el proceso de oxicomustión.

4.1 Resultados de la evaluación técnico-económica

Como se ha comentado previamente, una completa evaluación técnico-económica requiere la elaboración de un balance de potencia y un balance económico de todas las alternativas planteadas. En este sentido, a continuación, se presentan los resultados obtenidos en ambos análisis. Cabe mencionar, que todos los cálculos se han realizados en 6 hojas Excel cuyas ecuaciones, simplificaciones y suposiciones quedan desglosadas en la sección 3.1.

4.1.1 Resultados de balance de potencia

En la Tabla 4-1 se presentan los principales datos de funcionamiento obtenidos tras la realización de las modelizaciones de los casos estudiados. Seguidamente, en la Tabla 4-2 se muestra el balance de potencia del Caso Base y de todas las alternativas contempladas en el estudio, así como el balance del Caso referencia (Proceso de combustión convencional sin captura).

Tabla 4–1 Datos de funcionamiento de los casos de estudio 1, 2, 3 y 4 obtenidos durante la realización de las modelizaciones

| Item | Casos | | | |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Área Caldera LFC y Ciclo agua-vapor | | | | |
| Caudal (kg/s) agua alimentación a caldera | 666 | 666 | 666 | 666 |
| Caudal (kg/s) vapor vivo | 666 | 666 | 666 | 666 |
| Caudal (kg/s) vapor recalentado | 585 | 585 | 585 | 585 |
| Caudal (kg/s) corriente gaseosa tras la combustión | 2.518 | 808 | 1.875 | 1.877 |
| Caudal (kg/s) corriente gaseosa a salida caldera | 390 | 808 | 850 | 853 |
| Caudal (%) corriente gaseosa en recirculación | 64 | 32 | 29 | 29 |
| Caudal (t/h) CO ₂ producido | 746 | 783 | 751 | 751 |
| Eficacia de captura (%) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Unidad ITM | | | | |
| Caudal (kg/s) aire alimentado | 752 | 1.000 | 1.213 | 1.069 |
| Caudal (kg/s) oxígeno alimentado | 202 | 184 | 174 | 174 |
| Ratio de separación de oxígeno (%) | 70 | 70 | 70 | 70 |
| T _{mem} (°C) | 775 | 775 | 850 | 850 |
| Π_{feed_medio} | 1,58 | 1,58 | 8,77 | 8,56 |
| $\Pi_{permselectivo_medio}$ | 0,19 | 0,18 | 3,01 | 3,01 |
| Π_{medio} | 8,32 | 8,70 | 5,89 | 5,78 |
| JO ₂ (mol/cm ² ·s) | 1,19·10 ⁻⁰⁶ | 1,02·10 ⁻⁰⁶ | 1,33·10 ⁻⁰⁶ | 1,32·10 ⁻⁰⁶ |
| A _{efectiva} ITM (m ²) | 530.439 | 562.033 | 409.073 | 413.123 |
| A _t (m ²) | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| A _{módulo} (m ²) | 210 | 210 | 210 | 210 |
| n _t | 1410 | 1410 | 1410 | 1410 |
| n _m | 2.523 | 2.673 | 1.946 | 1.965 |
| Área _{específica} (m ² /kW _{ne}) | 0,69 | 0,85 | 0,62 | 0,64 |

Atendiendo a los aspectos geométricos de las unidades ITM presentes en las Tabla 4–1, se observa que el Caso 3 es la alternativa que necesita menor área efectiva y, por tanto, menor número de módulos ITM (1.946) y área específica (0,62 m²/kW_{ne}). Por el contrario, el Caso 2 es la opción que requiere un 27% más de área, lo que implica un mayor número de módulos (2.673) y área específica 0,85 m²/kW_{ne}).

Tabla 4–2 Balance de potencia de los casos de estudio 1, 2, 3 y 4 y casos referencia

| Casos | Balance de potencia | | | | | |
|--|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | Referencia | Base |
| Potencia bruta, kWe | 863.250 | 863.250 | 863.250 | 863.250 | 863.250 | 863.250 |
| Rendimiento global (%) | 38,4 | 38,4 | 38,4 | 38,4 | 38,4 | 38,4 |
| Zona/Unidad | Consumo, kWe | | | | | |
| Caldera LFC + Ciclo | 22.792 | 22.780 | 22.830 | 22.830 | 36.524 | 50.425 |
| Control de partículas (Fm/hot filter) | 5.611 | 798 | 1.087 | 1.087 | 937 | 1.087 |
| Control de No _x (SCR) | 2.020 | 2.084 | 2.021 | 2.027 | 2.296 | 2.027 |
| Unidad de separación de O ₂ Vía ITM | 61.764 | 172.885 | 172.195 | 193.420 | - | 158.422 |
| Consumo total de Auxiliares, kWe | 92.187 | 198.548 | 198.132 | 219.365 | 39.757 | 211.955 |
| Potencia neta, kWe | 771.063 | 664.702 | 665.118 | 643.885 | 823.493 | 651.295 |
| Rendimiento, real (%) | 34,3 | 29,6 | 29,6 | 28,6 | 36,6 | 29,0 |

Los resultados obtenidos (Tabla 4–2) reflejan el impacto que supone la implantación de cada una de las configuraciones propuestas sobre el rendimiento global (38,4 %). Como puede verse, el Caso 1 es la alternativa que presenta un rendimiento mayor, siendo un 5% superior al Caso Base, lo que supone una importante ventaja. En los Casos 2 y 3, se observa una leve mejoría en el rendimiento, siendo el Caso 4 la alternativa más desfavorable en términos termodinámicos.

Comparando la distribución de demanda energética (kW consumidos por un auxiliar *i* frente a los kW totales consumidos) entre las diferentes configuraciones (Figura 4-1), se observa lo siguiente:

- En los casos de oxidación (Caso Base y Casos estudiados), el sistema de separación de oxígeno es el principal responsable de la demanda energética en el proceso, ya sea mediante unidad ITM o tecnología ASU, siendo el Caso 1 la configuración que presenta un menor requerimiento energético.
- La zona de combustión (caldera LFC + ciclo agua-vapor) es el segundo demandante de energía, siendo el Caso Referencia la alternativa con mayor

requerimiento energético, tal como lo corroboran los estudios [Nsakala, 2004 a; Chiesa, 2013; Arias, 2014; Fan, 2006]. En el resto de casos, se observa que cuanto mayor es el requerimiento energético en el sistema de separación de oxígeno, menor es el requerimiento en la zona de combustión.

- En el sistema de control de NO_x se observan las mismas tendencias que en el equipo de combustión.
- Zona de control de partículas: auxiliar con una importante penalización energética en el Caso 1, cuya configuración contempla filtración en caliente, a diferencia del resto de alternativas que utilizan la tecnología FM.

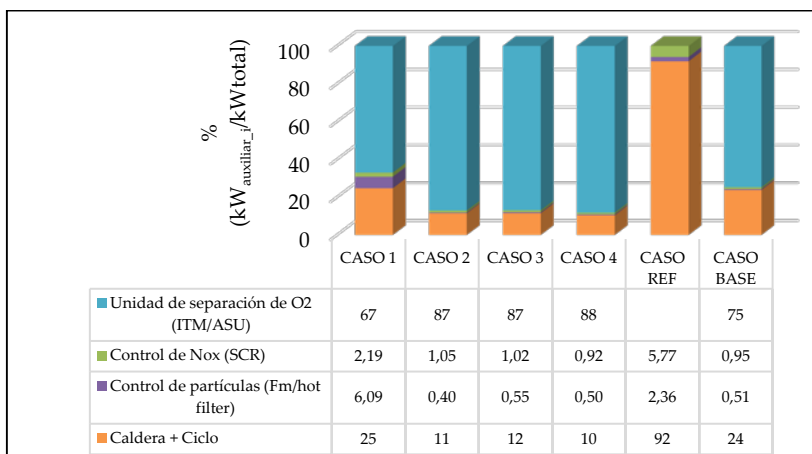


Figura 4–1 Comparación de consumo de auxiliares entre las distintas alternativas estudiadas

4.1.2 Resultados del balance económico

A continuación, se muestran los principales resultados tras la aplicación de la metodología económica [sección 3.1.5.1].

4.1.2.1 Costes de Inversión

En la Tabla 4–3 se resumen los principales costes asociados a la inversión de cada alternativa. Como se puede observar, el Caso 4 es la configuración ITM que requiere una menor inversión anual si se compara con el resto de alternativas.

Tabla 4–3 Resumen capital asociado a la inversión de cada alternativa

| Zona/Unidad | Caso 1 | Caso 2 | Caso 3 | Caso 4 | Caso Ref | Caso Base |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Grupo de combustión (caldera + ciclo) | 1.039 | 1.031 | 1.034 | 1.035 | 1.334 | 1.572 |
| SCR | 87 | 90 | 92 | 92 | 101 | 92 |
| FM/HF | 281 | 47 | 63 | 63 | 48 | 63 |
| ITM/ASU | 539 | 530 | 555 | 348 | - | 465 |
| CTI (M\$₂₀₁₆) | 1.946 | 1.698 | 1.744 | 1.538 | 1.482 | 2.192 |
| CTL (M\$/año₂₀₁₆) | 184 | 160 | 165 | 145 | 140 | 207 |

Si la información de capital asociado a la inversión de cada alternativa se representa gráficamente ($M\$_{Zona}$ i/ $M\$_{CTI}$ frente al caso de estudio), se observa lo siguiente (Figura 4-2):

- En todas las alternativas, el grupo de combustión es el concepto que requiere una mayor inversión, siendo el Caso Ref la alternativa que necesita un 37 % de inversión adicional con respecto al Caso 1.
- Con respecto a la unidad de separación de oxígeno, el Caso Base es la unidad que requiere una menor inversión (21%) seguido del Caso 4 (23%). Por el contrario, los Casos 2 y 3 son las alternativas que requiere una mayor inversión.
- En cuanto al control de NOx se observan valores muy próximos entre ellos, siendo el Caso Base y Caso 1 las configuraciones más baratas en este sentido.

- Con respecto al sistema de control de partículas, la configuración que requiere una mayor inversión en el Caso 1, presentando un 12 % de más con respecto al Caso Ref.

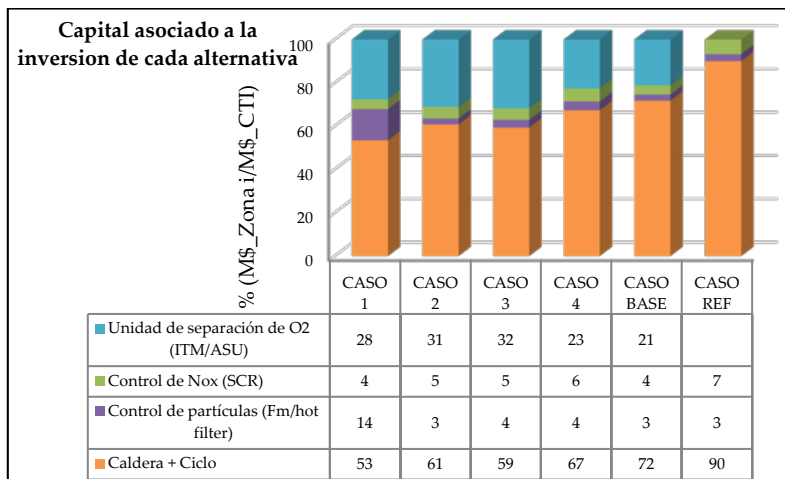


Figura 4–2 Comparación de coste total de inversión entre las distintas alternativas estudiadas

4.1.2.2 Coste total de producción (CTA)

En la Tabla 4–4 se resumen los principales costes asociados al coste total de producción para cada una de las alternativas estudiadas en este trabajo, los cuales se clasifican en Costes directos anuales (CDA) y Costes indirectos anuales (CIA).

Tabla 4–4 Costes total de producción (M\$_2016) para las alternativas estudiadas

| Costes Anuales directos (CDA) | | | | | | |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| Concepto | Caso 1 | Caso 2 | Caso 3 | Caso 4 | Caso Base | Caso Referencia |
| <u>C.F. operación y mantenimiento</u> | | | | | | |
| Mano de obra (operario y supervisor) | | | | | | |
| Mantenimiento (operario y supervisor) | 34,20 | 34,15 | 34,15 | 34,15 | 44,19 | 27,94 |
| Materiales | | | | | | |
| <u>C.V. Consumibles</u> | | | | | | |
| Caliza, Agua, Gas Natural, Amoniaco, Catalizador | 27,52 | 15,31 | 16,91 | 16,13 | 40,52 | 16,88 |
| Otros y Eliminación de cenizas | | | | | | |
| <u>C.F. Consumibles: Carbón</u> | 270,98 | 270,98 | 270,98 | 270,98 | 270,98 | 270,98 |
| CDA (M\$_2016) | 332,70 | 320,43 | 322,03 | 321,26 | 355,69 | 315,80 |
| Costes anuales indirectos (CIA) | | | | | | |
| Concepto | Caso 1 | Caso 2 | Caso 3 | Caso 4 | Caso Base | Caso Referencia |
| Gastos generales | | | | | | |
| Cargos administrativos | | | | | | |
| Impuestos sobre la propiedad | 98,35 | 88,41 | 90,26 | 82,02 | 114,21 | 75,41 |
| Aseguradora | | | | | | |
| CTA (M\$_2016) | 431 | 409 | 412 | 403 | 470 | 391 |

Analizando los resultados resumidos en la Tabla 4–4, se observa que el Caso 4 es la alternativa, bajo condiciones en oxidación, que requiere un menor coste

de producción anual, siendo el Caso Base la alternativa más cara (con una diferencia de un 14 % y 8).

4.1.2.3 Indicadores económicos

Para llevar a cabo una completa evaluación económica es necesario evaluar una serie de indicadores económicos (LCOE y coste de CO₂ capturado y evitado), los cuales se definieron en la sección 3.1.4.1.

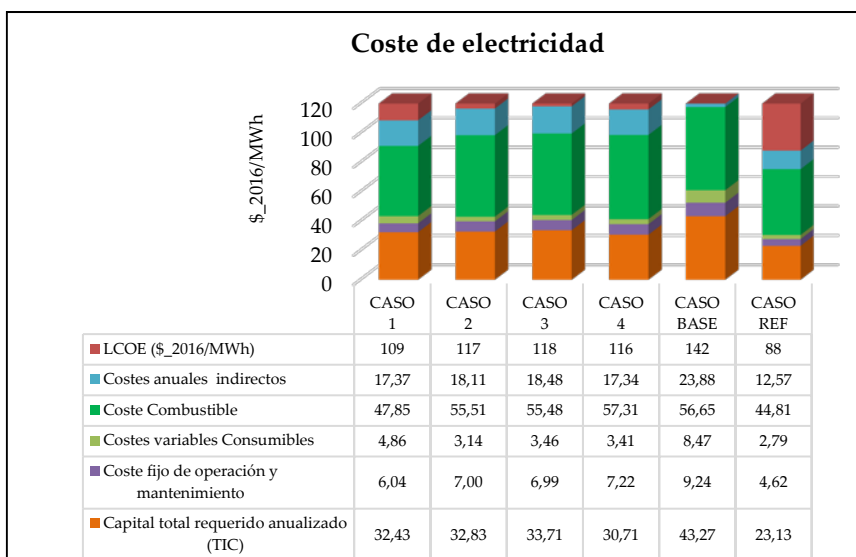


Figura 4-3 Coste de electricidad para los diferentes Casos estudiados

Analizando los resultados del indicador LCOE (Figura 4-3), se observa que el hecho de incluir un proceso de captura de CO₂ en modo oxidación con unidad ITM, como sistema de generación de oxígeno, frente al Caso Referencia supone un incremento de 21 a 54 \$/MWh. Si, al mismo tiempo, se comparan las distintas alternativas de obtención de oxígeno, se observa que el Caso 1 es la opción

más rentable, presentando una diferencia del 37,4 % frente al proceso de oxidación con tecnología ASU.

Del mismo modo, cuando se calcula los costes totales de eliminación asociados a todos los Casos (Figura 4-4), se observa que el Caso 1 (configuración 1 integradas a la oxidación dotado con filtración en caliente) supone una importante reducción económica frente al resto de configuraciones, siendo 30,28 \$₂₀₁₆/tCO₂ más barato frente a la tecnología ASU.

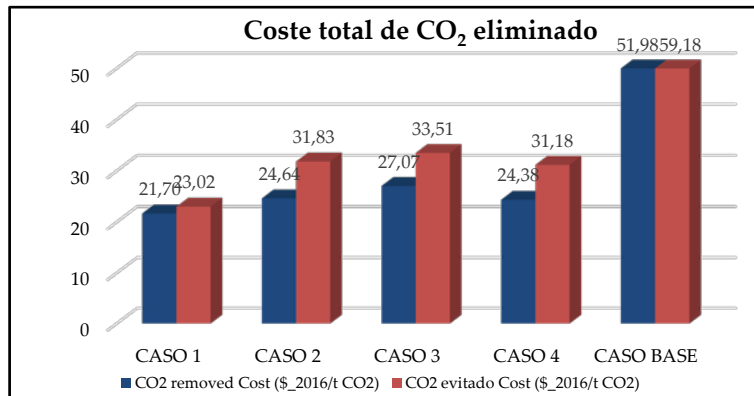


Figura 4-4 Coste CO_{2,evitado} para los diferentes Casos estudiados (\$/tCO₂)

Atendiendo a todas las observaciones realizadas durante la discusión en el balance de potencias y el balance económico, se puede concluir con las siguientes apreciaciones:

- Desde un punto de vista termodinámico, un sistema ITM integrado a un proceso de oxidación supone una mejora frente a la tecnología ASU, corroborando los estudios bibliográficos consultados [Gunasekaron, 2013; Markewitz, 2013; Repasky, 2013; Shreiber, 2013; Gambini, 2012; Castillo, 2011b; Foy, 2011; Quintrell, 2011; Standler, 2011; Tonziello, 2011; Pfaff, 2009; Foy, 2007].
- Dentro de las alternativas barajadas en este trabajo, el modo de operación con gas de arrastre en una unidad ITM resulta ser más eficaz frente al modo

a vacío, siendo el Caso 1 (*Proceso de oxidación con unidad ITM con gas de arrastre dotado de un sistema de filtración en caliente*) la mejor opción desde un punto de vista termodinámico.

- Adicionalmente, este trabajo ha demostrado que la tecnología ITM supone un ahorro próximo al 30 %, siendo del 36 % para el Caso 1 y del 26 % para el Caso 3, como así lo corroboran diferentes estudios bibliográficos consultado [*Chao, 2015; Chen, 2014; Chiesa, 2013; Figueroa, 2013; Jolomi, 2012; Hashim, 2011; Mancini, 2011a; Hurgers, 2009; Doe, 2007; Foy, 2007; Li, 2007*].
- Finalmente, de todas las alternativas evaluadas en este trabajo, se podría decir que el caso 1 es la alternativa que presenta mejores resultados técnico-económicos, por lo que los esfuerzos para futuros trabajos e investigaciones deben centrarse en la búsqueda de un material capaz de presentar estabilidad estructural y funcional ante la presencia de un gas arrastre. Así mismo, es conveniente analizar problemas asociados a su implantación y modo de operación.

4.2 Resultados de la experiencia experimental

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en los ensayos experimentales programados en el plan de pruebas. Estos ensayos fueron realizados con vista a desarrollar una herramienta que permita evaluar la estabilidad química de un grupo de muestras ITM bajo unas condiciones de oxidación generadas en dos escenarios distintos. Para ello, se ha utilizado una serie de técnicas analíticas de caracterización capaces de: realizar análisis gravimétrico, determinar la composición química vía microfluorescencia de rayos X (μ RX) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDAX); y realizar un análisis semi-cuantitativo porcentual, tamaño de poros y densidad específica de las fases cristalinas presentes en las muestras. En este contexto, en los sucesivos sub-apartados quedan expuestos los resultados obtenidos de cada una de las técnicas analíticas, así como la discusión de los mismos para, finalmente, seleccionar entre las muestras analizadas, los materiales ITM óptimos que, desde el punto de vista estructural, permitan un posible salto de escala.

4.2.1 Análisis Gravimétrico

El método de análisis gravimétrico consiste en cuantificar la diferencia de pesada de las distintas muestras ITM antes y después de cada ensayo. Con este método se pretende obtener información sobre la cantidad adsorbida en el interior de los materiales ITM y sobre los procesos de descomposición y eliminación de los mismos ante diferentes condiciones atmosféricas. En las Tablas 4-5, 4-6, 4-7 y 4-8 se muestran los resultados de las medidas realizadas tras el plan de pruebas, expresando la diferencia de pesada en valor absoluto porcentual.

Tabla 4-5 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 1 en ambos escenarios (Escala Laboratorio y Semi-piloto)

| E-1-P | | E-1-L | |
|---------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) | Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) |
| ITM-1-001 (P) | 5,42 | ITM-1-005 (L) | 0,37 |
| ITM_2-001 (P) | 7,84 | ITM-2-002 (L) | 0,78 |
| ITM_3-005 (P) | 0,18 | ITM-3-005 (L) | 0,15 |
| ITM_4-001 (P) | 0,26 | ITM-4-001 (L) | 0,01 |
| ITM_5-002 (P) | 3,20 | ITM-5-002 (L) | 0,04 |
| ITM_6-002 (P) | 3,23 | ITM-6-002 (L) | 2,06 |

Atendiendo a los resultados de la Tabla 4-5, todas las muestras ITM sufren pérdida de peso, aunque en la instalación semi-piloto se observa una mayor variación de pérdida de peso. Este hecho puede deberse a la presencia de especies químicas abrasivas no contempladas en el escenario 1 durante la prueba 1. Así mismo, al comparar el comportamiento entre las muestras sometidas al ensayo, ITM_3 e ITM_4 son testigos que presentan un menor porcentaje de pérdida de peso.

Tabla 4–6 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 2 en ambos escenarios (escala Laboratorio y Semi-piloto)

| E-2-P | | E-2-L | |
|---------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) | Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) |
| ITM_1-002 (P) | 2,05 | ITM_1-006 (L) | 8,22 |
| ITM_3-002 (P) | 0,98 | ITM_3-006 (L) | 0 |
| ITM_4-011 (P) | 0,23 | ITM_4-014 (L) | 0,01 |
| ITM_7-001 (P) | 2,73 | ITM_7-004 (L) | 2,37 |
| ITM_8-001 (P) | 2,78 | ITM_8-004 (L) | 1,24 |

Los resultados mostrados en la Tabla 4–6 revelan un comportamiento similar al ensayo 1, es decir, las pérdidas de peso son, por lo general, mayores cuando se opera en un escenario donde se contempla una atmósfera con gases procedentes de una oxcombustión real. Así mismo, los testigos ITM_3 e ITM_4 vuelven a presentar una mejor estabilidad frente al resto de membranas.

Tabla 4–7 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 3 en ambos escenarios (escala Laboratorio y Semi-piloto)

| E-3-P | | E-3-L | |
|---------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) | Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) |
| ITM_1-003 (P) | 3,81 | ITM_1-007 (L) | 0,12 |
| ITM_3-003 (P) | 0,12 | ITM_3-007 (L) | 0 |
| ITM_4-012 (P) | 0,23 | ITM_4-015 (L) | 0,08 |
| ITM_7-002 (P) | 1,63 | ITM_7-005 (L) | 0,47 |
| ITM_8-002 (P) | 1,52 | ITM_8-005 (L) | 2,3 |

A simple vista, los resultados presentados en la Tabla 4-7 indican que las muestras sometidas a ensayos en el escenario 1 sufren un menor % de pérdida de peso. Este hecho es, por lo general, menos acusado que en el Ensayo-2, puesto que la atmósfera generada presenta un menor porcentaje de SO₂ en la corriente gaseosa.

Tabla 4-8 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 3 en ambos escenarios (escala Laboratorio y Semi-piloto)

| E-4-P | | E-4-L | |
|-----------|--------------------------------|-----------|--------------------------------|
| Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) | Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) |
| ITM_1-004 | 0,45 | ITM_1-012 | 65,1 |
| ITM_3-004 | 0,04 | ITM_3-012 | 16 |
| ITM_4-013 | 0,11 | ITM_4-016 | 0,13 |
| ITM_7-003 | 2,46 | ITM_7-006 | 7,85 |
| ITM_8-003 | 1,81 | ITM_8-006 | 41,34 |

En el caso del ensayo 4, los elevados porcentajes de pérdida de peso durante las pruebas realizadas en el laboratorio se deben a problemas operativos durante la extracción de testigos del horno, por tanto, estos resultados no son concluyentes. Con respecto a los resultados en el escenario 2, se observa un comportamiento similar a las muestras sometidas a E-2-P.

En resumen, todas las muestras ITM han experimentado pérdida peso tras las 8 pruebas experimentales, siendo ITM_3 e ITM_4 las muestras con mejor comportamiento desde el punto de vista gravimétrico.

4.2.2 Análisis químico elemental

El análisis composicional de las muestras ITM se lleva a cabo mediante dos técnicas de caracterización (μ RX y EDAX), las cuales proporcionan un análisis cualitativo y semi-cuantitativo en la superficie de las muestras. Ambas técnicas permiten la comparativa composicional del efecto de las distintas atmósferas de trabajo sobre las muestras ITM, analizando si estas son susceptibles a problemas de sulfatación o a otro tipo de especies distintas al azufre presentes en la atmósfera fijada en el plan de pruebas.

El principal motivo de realizar el análisis químico con ambas técnicas es para validar los resultados con dos procedimientos analíticos distintos. En este sentido, este trabajo ha considerado a la micro-fluorescencia de Rayos X como técnica principal para la interpretación de resultados, pues su procedimiento analítico realizar un mapeo de toda la superficie de la muestra, proporcionando un valor más representativo en la composición. Los resultados a partir del EDAX servirán para la comparativa de resultados y como medida complementaria ante la detección de alteraciones morfológicas durante los análisis con el SEM.

A continuación, se resumen en las Tablas 4-9, 4-10, 4-11 y 4-12 los aspectos más relevantes en los distintos testigos tras someterlos a los diferentes ensayos experimentales. En este contexto, se ha distinguido entre % S, expresado en su forma oxidada como SO_3 , y % de elementos minoritarios, diferentes al azufre, absorbidos en la superficie de las membranas que no forman parte de la composición estructural de las mismas.

Tabla 4–9 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 1

| E-1-P | | | | | E-1-L | | | | |
|-----------|-------------------------------|------|------------|------|-----------|-------------------------------|------|------------|------|
| Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | | Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | |
| Técnica | EDAX | μRX | Técnica | μRX | Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX |
| ITM_1-001 | 26,96 | 27,2 | 0 | 0,24 | ITM_1-005 | 1,14 | 1,75 | 0 | 0,15 |
| ITM_2-001 | 0,72 | 0,85 | 16,47 | 0 | ITM_2-002 | 0 | 0,48 | 8,81 | 0 |
| ITM_3-005 | 0,56 | 0,4 | 2,5 | 0 | ITM_3-005 | 0 | 0 | 0,86 | 0 |
| ITM_4-001 | 0 | 0 | 0 | 0,56 | ITM_4-001 | 0 | 0 | 0,84 | 0,82 |
| ITM_5-002 | 0,29 | 0 | 3,27 | 9,16 | ITM_5-002 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ITM_6-002 | 0 | 0,64 | 1,51 | 1,6 | ITM_6-002 | 0 | 0,87 | 0 | 1,21 |

Nota * Se entiende por E.Min a los elementos minoritarios adsorbidos y presentes en la superficie de la

Analizando los resultados obtenidos a partir de la μRX mostrados en la Tabla 4–9, se observa que en la mayoría de las muestras, el porcentaje tanto de elementos minoritarios como de SO₃ es mayor en los ensayos realizados en la instalación semi-piloto. En este contexto, las muestras ITM_4 e ITM_3 son los testigos que se ven menos afectadas ante la presencia de SO₃. Por el contrario, muestra ITM_1 seguida de ITM_2 son los testigos que sufren una mayor adsorción de azufre durante el Ensayo 1, ya sea en la instalación semi-piloto como en el laboratorio.

Con respecto a la detección de otras especies adsorbidas en la superficie de la membrana que no forman parte de la composición estructural de la misma, se observa ITM_2 e ITM_5 experimentan una mayor alteración en su composición en ambos escenarios. Por el contrario, las muestras que sufren una menor alteración composicional son ITM_4 seguida de ITM_1 e ITM_6.

Tabla 4-10 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 2

| E-2-P | | | | | E-2-L | | | | |
|---------------|-------------------------------|------|------------|------|---------------|-------------------------------|------|------------|------|
| Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | | Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | |
| Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX | Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX |
| ITM_1-002 (P) | 15,67 | 20,9 | 0 | 0,1 | ITM_1-006 (L) | 0 | 0,74 | 0 | 0,21 |
| ITM_3-002 (P) | 0 | 0 | 1,56 | 0 | ITM_3-006 (L) | 0 | 0 | 1,6 | 1,14 |
| ITM_4-011 (P) | 0 | 0 | 0 | 0,36 | ITM_4-014 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,81 |
| ITM_7-001 (P) | 0 | 0 | 1,02 | 0,15 | ITM_7-004 (L) | 0 | 0 | 1,24 | 1,22 |
| ITM_8-001 (P) | 0 | 0,17 | 1,43 | 1,01 | ITM_8-004 (L) | 0 | 0,08 | 0,39 | 0,96 |

Nota * Se entiende por E.Min a los elementos minoritarios adsorbidos y presentes en la superficie de la

En el caso de los resultados obtenidos tras el ensayo 2 (Tabla 4-10), se observa que una disminución en el % de azufre en las condiciones de operación conlleva un menor porcentaje de azufre adsorbido en los materiales ITM, siendo inexistente en todos los casos con la excepción de ITM_1. Con respecto al porcentaje de elementos minoritarios distintos al azufre, se observa una leve disminución con respecto al ensayo anterior, no alcanzando en ningún caso el 1,5 % de elementos minoritarios. En este sentido, la muestra que, en ambos escenarios, presenta menores cambios en su composición química es ITM_4, siguiéndola ITM_3 e ITM_7.

Tabla 4–11 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 3

| E-3-P | | | | | E-3-L | | | | |
|---------------|-------------------------------|------|------------|------|---------------|-------------------------------|------|------------|------|
| Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | | Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | |
| Técnica | EDAX | μRX | Técnica | μRX | Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX |
| ITM_1-003 (P) | 18,55 | 19,8 | 2,38 | 0,85 | ITM_1-007 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,26 |
| ITM_3-003 (P) | 0 | 0,15 | 2,28 | 1,72 | ITM_3-007 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,73 |
| ITM_4-012 (P) | 0 | 0 | 0 | 0,31 | ITM_4-015 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,48 |
| ITM_7-002 (P) | 0 | 0 | 1,3 | 0,21 | ITM_7-005 (L) | 0 | 0 | 1,9 | 0,15 |
| ITM_8-002 (P) | 0 | 0 | 0 | 1,59 | ITM_8-005 (L) | 0 | 0,17 | 0,88 | 1,39 |

Nota * Se entiende por E.Min a los elementos minoritarios adsorbidos y presentes en la superficie de la

En el caso de los resultados obtenidos tras el Ensayo 3 (Tabla 4–11), se observa que el porcentaje de minoritarios se encuentra en órdenes de magnitud próximos a los obtenidos en el Ensayo 2.

Una comparativa del comportamiento de las muestras respecto a los anteriores ensayos, permite observar que, unas condiciones de operación con mayor porcentaje de azufre en la composición gaseosa, provocan una menor alteración composicional para ITM_4 e ITM_7.

Finalmente, el análisis químico realizado tras la prueba 4 (resumen en Tabla 4–12) indica que en unas condiciones más severas comparadas con los Ensayos 2 y 3, las muestras con excepción al testigo ITM_1 e ITM_8, no adsorben azufre superficialmente. Con respecto a los elementos minoritarios, se observa un incremento porcentual en la superficie de las muestras.

Tabla 4–12 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 4

| E-4-P | | | | | E-4-L | | | | |
|---------------|-------------------------------|------|------------|------|---------------|-------------------------------|------|------------|------|
| Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | | Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | |
| Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX | Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX |
| ITM_1-004 (P) | 22,58 | 22,9 | 0 | 0,07 | ITM_1-012 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,22 |
| ITM_3-004 (P) | 0 | 0 | 0,95 | 1,62 | ITM_3-012 (L) | 0 | 0 | 0,63 | 1,17 |
| ITM_4-013 (P) | 0 | 0 | 2,76 | 1,44 | ITM_4-016 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,29 |
| ITM_7-003 (P) | 0 | 0 | 3,04 | 0,13 | ITM_7-006 (L) | 0 | 0 | 1,16 | 1,17 |
| ITM_8-003 (P) | 0 | 0,5 | 1,1 | 5,21 | ITM_8-006 (L) | 0 | 0,87 | 2,21 | 3,01 |

Nota * Se entiende por E.Min a los elementos minoritarios adsorbidos y presentes en la superficie de la

A tenor de los resultados obtenidos en los ensayos experimentales, donde se han detectado, en mayor o menor medida, trazas de especies que no forman parte de la composición estructural de las muestras ITM, se hace necesario un análisis de la posible procedencia de estos contaminantes, distinguiendo entre los dos escenarios empleados en el plan de pruebas:

Escenario 1

Atendiendo a las características inherentes de la instalación diseñada para el Escenario 1, es necesario distinguir entre dos posibles focos de contaminación de las muestras:

- Por un lado, las atmósferas generadas en el plan de pruebas proceden de botellas individuales que contienen CO₂, O₂, N₂, SO₂ y NO. Aunque el posible origen de la contaminación pudiera ser las impurezas procedentes de estos gases, el certificado de calidad de todas las botellas utilizadas garantiza una pureza superior al 99,999% para el nitrógeno y oxígeno, 99,995 % para el

dióxido de carbono y 99,5 % para NO, SO₂, siendo el N₂, Ar, HC, H₂O o CO las posibles impurezas (del orden de ppm/v) presentes en el gas. De este modo, esta opción queda descartada.

- Por otro lado, la corrosión del porta-muestras, el cual está fabricado de Acero austenítico AISI 316 L podría ser el origen de las impurezas detectadas en la muestra. Teniendo en cuenta que la mezcla de gases generada en el laboratorio contiene gases ácidos, como SO₂ y NO en presencia de oxígeno y humedad, se generan las condiciones apropiadas para iniciar la corrosión del porta-muestras. La Tabla 4-13 muestra los elementos mayoritarios y minoritarios, en su fase oxidada, presentes en la composición química del acero AISI 316 L, frente a las especies contaminantes detectadas en las muestras ITM tras los ensayos de laboratorio.

Tabla 4-13 Comparativa cualitativa entre las especies químicas presentes en el acero e impurezas detectadas en las muestras ITM tras los ensayos en laboratorio

| ACERO AISI 316L | | ENSAYOS | | | |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Especies | | E-1-L | E-2-L | E-3-L | E-4-L |
| Mayoritarias | Cr ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ |
| | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ |
| | Ni ₂ O ₃ | Ni ₂ O ₃ | Ni ₂ O ₃ | Ni ₂ O ₃ | Ni ₂ O ₃ |
| | SiO ₂ | SiO ₂ | SiO ₂ | SiO ₂ | SiO ₂ |
| | SO ₃ | SO ₃ | SO ₃ | SO ₃ | SO ₃ |
| Minoritarias | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ |
| | Mn ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ |
| | Mo ₂ O ₃ | Mo ₂ O ₃ | Mo ₂ O ₃ | Mo ₂ O ₃ | Mo ₂ O ₃ |
| | CO ₂ | CO ₂ | CO ₂ | CO ₂ | CO ₂ |
| - | ZnO | ZnO | ZnO | ZnO | |
| - | ZrO ₂ | ZrO ₂ | ZrO ₂ | ZrO ₂ | |

Atendiendo a los valores mostrados en la Tabla 4-13, en todos los ensayos se

han detectado trazas de especies químicas que coinciden con los elementos constituyentes del acero utilizado para la construcción del porta-muestras. Concretamente, los análisis composicionales han detectado la aparición de SiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 más SO_3 que, al tratarse de un elemento minoritario en la composición del acero, su procedencia posiblemente sea de la composición gaseosa generada. Por tanto, estos resultados demuestran que las muestras ITM no sólo son susceptibles a la atmósfera a la que se ven expuestas, sino también al material utilizado para la construcción de las unidades de ensayo experimentales. En consecuencia, a la hora de una aplicación industrial de mayor escala para este tipo de materiales es necesaria la búsqueda de materiales que presenten estabilidad y compatibilidad química con las condiciones atmosféricas a las que se verán expuestos. En este sentido, se debería buscar materiales más resistentes a la corrosión como aceros austeníticos estabilizados con titanio (Ti), niobio (Nb) o tántalo (Ta) o aceros sometidos a “recocido brillante” [Bilmes, 2012; Tesina, 2006].

Escenario 2

En el caso de las pruebas en el Escenario 2, la única variante introducida en el plan de pruebas con respecto a los ensayos en el laboratorio, es la utilización de atmósferas con composición de gases procedentes de caldera. Como se ha podido comprobar en las Tablas 4-9, 4-10, 4-11 y 4-12, hay una mayor alteración composicional durante las pruebas en este escenario. Por tanto, es posible que estas condiciones provoquen la adición de contaminantes provenientes del propio gas, además de agravar la problemática generada por la corrosión del porta-muestras.

Para validar esta observación desde un punto de vista amplio, además de los análisis realizados a la fase gaseosa procedente de la instalación semi-piloto, se ha analizado la composición química de las cenizas recogidas en los filtros de cuarzo (F-Q-YYY) utilizados durante los ensayos, cuya información se ha obtenido de la técnica μFRX . Esta metodología permite comprobar, de manera cualitativa, que la presencia de nuevos contaminantes en la superficie de la membrana, es debida

exclusivamente a la composición de los gases a la que las muestras se ven expuestas. Todo ello, queda resumido en Tabla 4-13 y Figuras 4-5, 4-6 y 4-7 con vistas a facilitar la interpretación de resultados.

Tabla 4-14 Comparativa composicional resumida de cenizas y muestras ITM tras la realización de la primera campaña realizada en las instalaciones semi-piloto

| ENSAYO | E-1-P | | E-2-P | | E-3-P | | E-4-P | | |
|------------|--------------------------------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|-------|
| | Q-F-001 | ITM | Q-F-002 | ITM | Q-F-003 | ITM | Q-F-004 | ITM | |
| Óx. Ácido | Al ₂ O ₃ | 9,83 | 14,95 | 13,99 | 16,48 | | | | |
| | SiO ₂ | 17,22 | 1,85 | 24,94 | 10,8 | 23,93 | 12,3 | 28,75 | 1,46 |
| | TiO ₂ | 0,56 | | 0,71 | | 0,7 | | 0,9 | |
| | P ₂ O ₅ | 0,36 | | 0,49 | | 0,48 | | 0,52 | |
| | SO ₃ | 9,55 | 27,2 | 9,73 | 20,85 | 11,42 | 19,75 | 8,75 | 22,86 |
| Óx. Básico | CaO | 16,73 | 0,26 | 13,96 | 0,1 | 19,38 | 0,02 | 14,23 | 0,44 |
| | Fe ₂ O ₃ | 3,66 | 0,22 | 4,75 | 0,19 | 4,46 | 0,19 | 3,61 | 0 |
| | K ₂ O | 1,69 | | 2,12 | | 2,2 | | 2,71 | |
| | MgO | 1,40 | | 1,72 | | 1,6 | | 1,28 | |
| | Na ₂ O | 0,46 | | 0,61 | | 0,58 | | 0,69 | |
| | Mo ₂ O ₃ | 0,13 | | 0,01 | | 0,17 | | 1,28 | |
| | MnO | 0,05 | | 0,05 | | 0,05 | | 0,04 | |
| | BaO | 0,23 | | 0,34 | | 0,4 | | 0,49 | |
| Metales | ZnO | 0,05 | 0,07 | 0,08 | 0,1 | 0,04 | 0,21 | 0,06 | 0,17 |
| | Cr ₂ O ₃ | 0,01 | 0,17 | 0 | 0 | 0,06 | 0,64 | 0 | 0,33 |
| | Ni ₂ O ₃ | 0,10 | 0,08 | 0,09 | 0,07 | 0,1 | | 0,14 | 0,09 |
| | SrO | 0,02 | | 0,03 | | 0,04 | | 0,03 | |
| | V ₂ O ₅ | 0,42 | | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | |

Analizando los resultados mostrados en la Tabla 4-13, los analitos detectados en las muestras son también detectados en los análisis de cenizas. En este sentido, se observa que en las cuatro pruebas experimentales siempre aparecen las mismas especies químicas depositadas sobre las muestras, presentando un porcentaje en órdenes de magnitud próximos entre todos los ensayos. Desde un punto de vista cuantitativo se observa que, como contaminantes, los óxidos ácidos SiO_2 y SO_3 son predominantes en la composición química de las muestras, seguidos de óxidos básicos como CaO y Fe_2O_3 y óxidos metálicos (ZnO , Cr_2O_3 y Ni_2O_3).

Analizando la evolución composicional en los distintos ensayos experimentales representado en las Figuras 4-5, 4-6 y 4-7, se observa que cuanto mayor porcentaje de analitos detectados en las cenizas, tanto óxidos ácidos (SiO_2 y SO_3) como ácidos básicos (CaO y Fe_2O_3), menor es el porcentaje detectado en las muestras ITM ubicadas agua abajo del tren experimental.

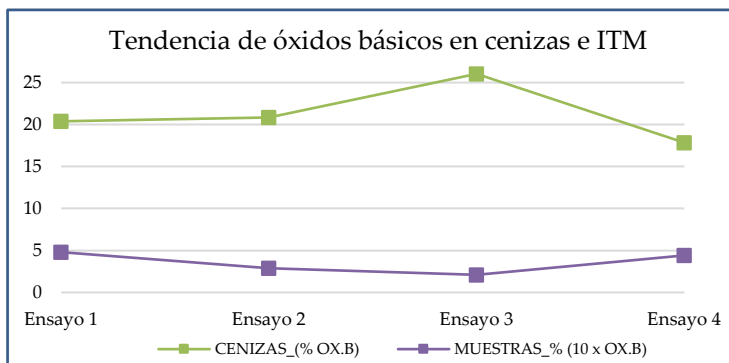


Figura 4-5 Tendencias de óxidos básicos presentes en cenizas e ITM durante las pruebas en el Escenario 2

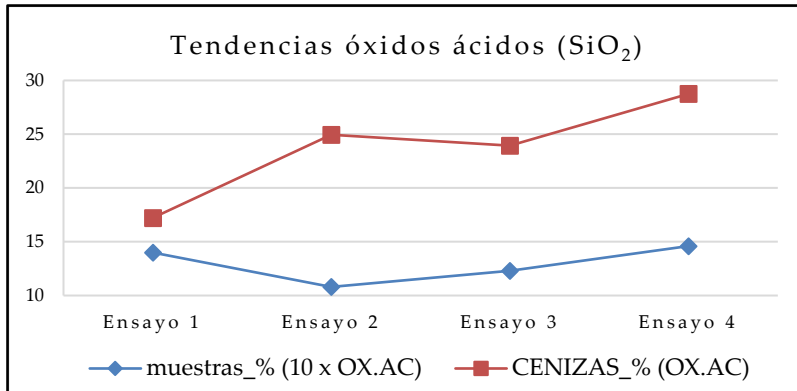


Figura 4-6 Evaluación de % de SiO_2 en cenizas e ITM durante las pruebas en el Escenario 2

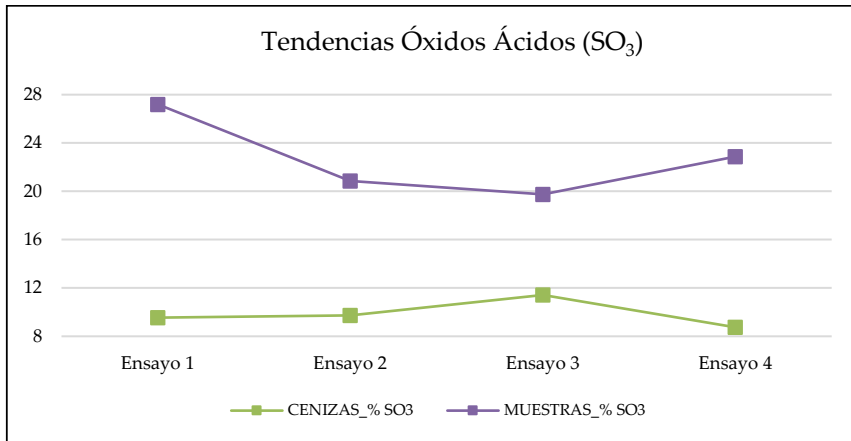


Figura 4-7 Evaluación de % de SO_3 en cenizas e ITM durante las pruebas en el Escenario 2

En resumen, atendiendo a todas las observaciones realizadas durante la discusión en el análisis composicional, es conveniente resaltar las siguientes apreciaciones:

- El análisis composicional de las muestras ITM sometidas a los 8 ensayos experimentales sigue, en su mayoría, la misma tendencia tanto en los ensayos en laboratorio como en la instalación semi-industrial. No obstante, la variación composicional de las muestras ITM es más acusada en atmósferas con gases en condiciones reales.
- Haciendo una comparativa de resultados entre las técnicas EDAX y μ RX, se observa que se encuentran en órdenes de magnitud próximos.
- Se observa que los principales analitos distintos a los constituyentes presentes en las muestras blancas son óxidos de silicio y azufre. Esta apreciación es importante resaltarla, puesto la mayoría de las investigaciones previas a este trabajo únicamente han evaluado la estabilidad química frente al CO_2 y SO_2 , sin centrarse en otras especies ácidas que podrían alternar la funcionalidad de las muestras ITM.
- Atendiendo a los resultados composicionales de todas las muestras y, haciendo un promedio de los valores obtenidos por las diferentes muestras, ITM_8 seguida de ITM_3, ITM_4 e ITM_7 son los testigos que sufren una menor alteración composicional en todos los ensayos experimentales, tanto en laboratorio como en la instalación semi-piloto.

4.2.3 Análisis estructural

Entre las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo, se ha llevado a cabo la difracción de rayos X (DRX) que permite el estudio de la estabilidad estructural de las muestras ITM mediante el análisis de la descomposición de las fases cristalinas y/o aparición de nuevas fases (carbonatos, sulfatos, silicatos, etc.) antes diferentes condiciones de operación. Así mismo, se ha determinado el tamaño de cristalito y densidad específica de las fases cristalinas principales para comprobar si ambos parámetros se ven alterados tras las pruebas experimentales.

En este sentido, se ha realizado una comparativa entre materiales ITM de la misma naturaleza distinguiendo entre muestras “Blanco” y muestras sometidas a pruebas en laboratorio y pruebas semi-piloto.

A continuación, se presentan la interpretación de resultados a partir de los difractogramas de cada una de las familias de muestras ITM, incluyendo el análisis

semi-cuantitativo de las especies cristalinas, el tamaño de poro y la densidad específica.

Muestra ITM_1 (LSFC)

Los resultados obtenidos tras la realización de la técnica DRX sobre las muestras ITM_1, se presentan en las Tablas 4–15 y 4–16 .

Tabla 4–15 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas presentes en la muestra “Blanco” y las muestras ITM_1 tras las pruebas en el laboratorio

| BLANCO ITM_1-000 (B) | E-1-L ITM_1-005 (L) | E-2-L ITM_1-006 (L) | E-3-L ITM_1-007 (L) | E-4-L ITM_1-012(L) |
|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Óx. Sr, La, Fe y Co 100 | Óx. Sr, La, Fe y Co 17 | Óx. Sr, La, Fe y Co 25 | Óx. Sr, La, Fe y Co 22 | Óx. Sr, La, Fe y Co 20 |
| Óx. Co, Sr y Fe - | Óx. Co, Sr y Fe 40 | Óx. de Co 13 | Óx. de Sr, Co y Fe 50 | Óx. Sr y Co 14 |
| Óx. Fe y Sr - | Óx. Fe y Sr 21 | Óx. Fe y Sr 30 | Óx. Sr y Co 12 | SrLa 50 |
| Óx. La, Co y Fe - | Óx. La, Co y Fe 8 | Sr 32 | Óx. Sr, La y Co 9 | Óx. Sr, Co y Zn 8 |
| Sulfuro de La - | Sulfuro de La 5 | Sulfuro de La y Co - | Sr 7 | Sulfuro de La 8 |
| SiO ₂ - | SiO ₂ 9 | SiO ₂ - | SiO ₂ - | SiO ₂ - |

Partiendo de un material ITM_1 cuya estructura presenta óxido de Co, Sr, La y Fe como fase cristalina, en la Tabla 4–15 se observan pequeñas alteraciones cuando las muestras se someten a las pruebas experimentales en el laboratorio. Con respecto a la presencia de impurezas, solamente se detecta sulfuro de La, entre un 5 y 8 %, en las condiciones de operación donde se ha fijado 1.000 y 700 ppm de SO₂, respectivamente. Así mismo, el análisis refleja un 9% de cuarzo en el Ensayo 1.

Tabla 4–16 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas presentes en las muestras ITM_1 tras la realización de las pruebas en la instalación semi-piloto

| E-1-P ITM_1-001 (P) | | E-2-P ITM_1-002 (P) | | E-3-P ITM_1-003(P) | | E-4-P ITM_1-004(P) | |
|------------------------|----|------------------------|----|------------------------|----|-----------------------|----|
| Sr | - | Sr | 10 | Sr | 17 | Sr | - |
| Co | 20 | Co | - | Co | 16 | Co | - |
| Fe | - | Fe | - | Fe | 15 | Fe | - |
| S | 12 | S | - | S | - | S | - |
| Óx. de Fe y Sr | 24 | Óx. de Fe y Sr | 10 | Óx. de Fe y Sr | 15 | Óx. de Fe y Co | 5 |
| Óx. de Co y Sr | 5 | Óx. de Co | 10 | Óx. de Co | 7 | Óx. de Co | - |
| Óx. de Co y La | 4 | Óx. de Sr, La, Fe | 15 | Óx. de Sr, Co y Fe | 9 | Óx. de Sr, Co y Fe | - |
| Óx. de Co, Sr, Fe y La | 3 | Sulfuro Sr y La | 16 | Óx. de Co, Sr, Fe y La | 9 | Óx. de Co, Fe y La | 4 |
| Sulfuro de Sr | 18 | Sulfato Fe hidratado | 8 | Óx. de Co, Sr, Fe | 7 | Óx. Sr, La, Fe y Co | 53 |
| Sulfuro de Fe | 9 | Sulfuro de Fe | 8 | Sulfuro de Fe | - | Sulfato Sr | 38 |
| Sulfuro Óxido de La | 5 | Sulfuro La | 5 | Sulfuro La | - | Sulfuro La | - |
| Hidruro La y Fe | - | Hidruro La y Fe | 2 | Hidruro La y Fe | - | Hidruro La y Fe | - |
| Hidróxido de Fe | - | Hidróxido de Fe | 16 | Hidróxido de Fe | 15 | Hidróxido de Fe | - |

En cuanto al comportamiento de las muestras ITM bajo unas condiciones atmosféricas con gases en condiciones reales, se observa nuevas formaciones de fases cristalinas si se comparan con la muestra “Blanco”. En cuanto a la presencia de impurezas, una exposición con baja concentración de azufre en la corriente gaseosa (Ensayo 3) implica que la muestra no presenta formación de fase cristalina de compuestos azufrados. Sin embargo, a medida que se incrementa el porcentaje de azufre en la composición gaseosa, el porcentaje de compuestos azufrados en la fase cristalina comienza a incrementar, pasando de 0 al 44%, mientras que el resto de especies en fase cristalina disminuye. Dicha observación se puede apreciar en la Figura 4–8. Así mismo, comparando los resultados de ambos escenarios, se observa que las muestras sometidas a pruebas en laboratorio no presentan hidruros ni hidróxidos.

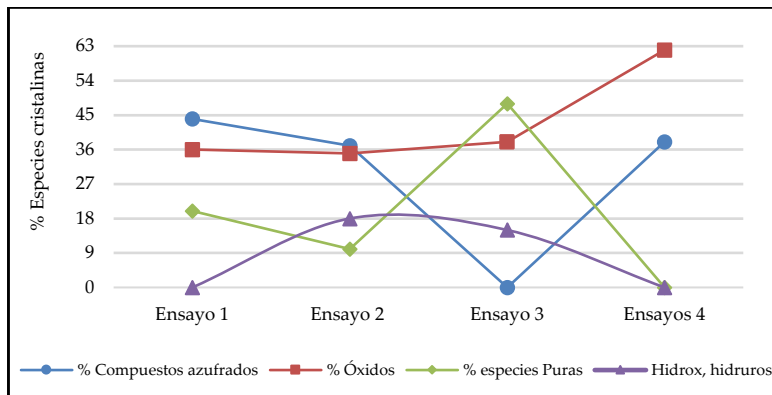


Figura 4–8 Evolución de la fase cristalina de ITM_1 tras la realización de los ensayos 1, 2, 3 y 4 en la instalación semi-piloto

A continuación, se presentan los valores de tamaño de cristalito en nm y de densidad específica en g/cm^3 de las fases principales en las muestras ITM_1. Como se observa en la Tabla 4–17, el hecho de que hayan nuevas fases cristalinas en la estructura de las muestras, conlleva alteraciones en el tamaño de cristales y en su densidad específica, siendo por lo general mucho menor cuanto más severas son las condiciones de operación.

Tabla 4–17 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_1

| Muestra | Ensayos | Fase | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
|-----------|---------|--------------------------------|------------------------|--|
| ITM_1-000 | BLANCO | Óx. Sr, La, Fe y Co | 410 | 5,576 |
| | | Óx. Co, Sr, Fe y La | 42 | 6,039 |
| ITM_1-005 | E-1-L | Óx. Co, Sr y Fe | 22,5 | 5,354 |
| | | Cuarzo (SiO ₂) | 46 | 2,630 |
| ITM_1-006 | E-2-L | Óx. Co, Sr, Fe y La | 10 | 6,042 |
| | | Compuesto de Sr y La | 122 | - |
| ITM_1-007 | E-3-L | Óx. Co, Sr, Fe y La | 84 | 5,986 |
| | | Óx. Co, Sr y Fe | 22,9 | 5,332 |
| ITM_1-012 | E-4-L | Óx. Sr, Cr y Fe | 110 | 6,410 |
| | | Sr | 100 | 2,506 |
| ITM_1-001 | E-1-P | Óx. Sr y Fe | 35,5 | 5,272 |
| | | Sulfuro de Sr | 120 | 3,626 |
| | | Co | 300 | 8,762 |
| ITM_1-002 | E-2-P | Óx. Sr, La y Fe | 34 | 5,699 |
| | | Sulfuro de Sr y La | 64 | 3,649 |
| ITM_1-003 | E-3-P | Óx. Sr, Cr y Fe | 20,1 | 5,184 |
| | | Sr | 190 | 2,514 |
| ITM_1-004 | E-4-P | Óx. Co, Sr, Fe y La | 74 | 5,784 |
| | | Celestina (SrSO ₄) | 52 | 3,9434 |

Muestras ITM_2 (FNC-CG)

En este caso, los resultados (Tabla 4–18) reflejan que ambas muestras son diferentes pero no se detecta la presenta impurezas o especies que no forme parte de la estructura básica de la muestra ITM_2. Con respecto al tamaño cristalino, se observa una importante disminución en ambos escenarios como consecuencia de la alteración en la estructura cristalina de la muestra. En cuanto a la densidad específica, se observa mayores alteraciones en este parámetro cuando la muestra es sometida a condiciones reales de operación (Escenario 2).

Tabla 4–18 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas, tamaño cristalino y densidad específica de la Fase principal de ITM_2

| Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas | | | | | | | | |
|--|---------|----------------------------|----------------|----------------|------|----------------|----|--------|
| Muestras | Ensayos | Óx. Fe y Ni (Trevorita) | Óx. Ce y Gd | Óx. Fe y Ce | FeNi | Óx. Gd y Fe | Ni | Óx. Gd |
| ITM_2-000 | BLANCO | 100 | - | - | - | - | - | - |
| ITM_2-001 | E-1-P | - | - | 54 | 22 | 12 | 7 | 5 |
| ITM_2-002 | E-1-L | 25 | 48 | - | - | 27 | - | - |

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|------------------|---------------------------|---|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_2-000 | BLANCO | Trevorita | 410 | 5,502 |
| ITM_2-001 | E-1-P | Óxido de Ce y Fe | 40 | 6,796 |
| | | FeNi | 68 | 8,228 |
| ITM_2-002 | E-1-L | Trevorita | 53 | 5,373 |

Muestras ITM_3 (CGO_Co)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos tras la realización de DRX para la muestra ITM_3.

Tabla 4–19 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas presentes en las muestras ITM-3 tras la realización de los 8 ensayos experimentales

| Especies cristalinas | BLANCO | E-1-P | E-2-P | E-3-P | E-4-P |
|----------------------|-----------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | ITM_3-000 | ITM_3-001 (P) | ITM_3-002 (P) | ITM_3-003 (P) | ITM_3-004 (P) |
| Óx. Ce, Gd y Co | 100 | - | - | - | - |
| Óx. Ce y Gd | - | 100 | 100 | 95 | 64 |
| Silicato de Ce y Gd | - | - | - | 5 | - |
| Óx. Co | - | - | - | - | 13 |
| Óx. Si | - | - | - | - | 13 |
| Fase Gd Co | - | - | - | - | 10 |
| Especies cristalinas | | E-1-L | E-2-L | E-3-L | E-4-L |
| | | ITM_3-005 (L) | ITM_3-006 (L) | ITM_3-007 (L) | ITM_3-012 (L) |
| Óx. Ce, Gd y Co | | 60 | 100 | 100 | 100 |
| Óx. Co | | 34 | - | - | - |
| Fase Gd Co | | 6 | - | - | - |

Partiendo de una muestra CGO_Co cuya estructura se compone por una fase cristalina de óxido de Ce, Gd y Co, el estudio de DRX en muestras sometidas a una atmósfera con gases reales detecta la presencia de silicatos u óxidos de sílice en dos de los 4 ensayos. Este hecho significa que la sílice no sólo se ha depositado superficialmente en la muestra, sino que aparece como nueva fase cristalina (5% de la estructura cristalina). Por otro lado, no se ha detectado compuesto azufrado en la estructura cristalina, por lo que el SO₃ sólo se deposita superficialmente sobre las muestras. Con respecto a las pruebas en laboratorio, los resultados indican que las muestras se caracterizan por tener fase principal de óxido de Ce y Gd, aunque hay diferencias en algunas fases por la presencia o no de Co.

Tabla 4–20 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_3

| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
|-----------|---------|----------------------|------------------------|--|
| ITM_3-000 | BLANCO | Óxido de Ce, Gd y Co | 840 | 7,191 |
| ITM_3-001 | E-1-P | Óxido de Ce y Gd | 312 | 7,203 |
| ITM_3-002 | E-2-P | Óxido de Co, Ce y Gd | 286 | 7,151 |
| ITM_3-003 | E-3-P | Óxido de Ce y Gd | 309 | 7,223 |
| ITM_3-004 | E-4-P | Óxido de Co, Ce y Gd | 390 | 7,149 |
| ITM_3-005 | E-1-L | Óxido de Co, Ce y Gd | 360 | 7,189 |
| ITM_3-006 | E-2-L | Óxido de Ce y Gd | 560 | 7,199 |
| ITM_3-007 | E-3-L | Óxido de Ce, Gd y Co | 760 | 6,888 |
| ITM_3-012 | E-4-L | Óxido de Ce y Gd | 410 | 7,203 |

En cuanto al tamaño cristalino de las fases principales (Tabla 4–20), se observa que cuanto más severas son las condiciones de operación a la ITM_3 se ve sometida, el tamaño cristalino tiende a disminuir. Como puede observarse en la Figura 4–9, los cambios del tamaño son más bruscos ante atmósferas reales. Con respecto a la densidad específica, por lo general, todas las muestras se mantienen en valores próximos.

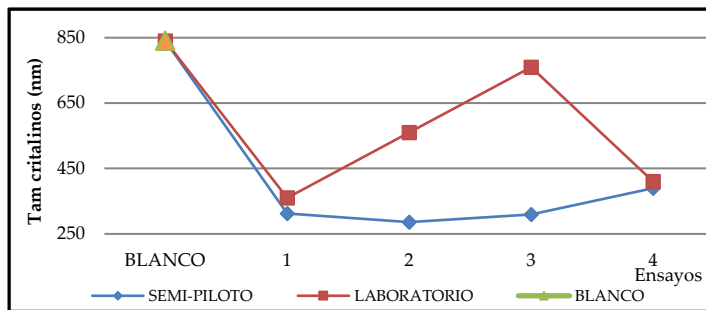


Figura 4–9 Evolución del tamaño cristalino de las fases principales de ITM_3

Muestras ITM_4 (8-YSZ)

En el caso de las muestras ITM_4, la interpretación de los difractogramas indica que las fases cristalinas encontradas corresponden a Óxido de Zirconio e Ytrio. Por tanto, estos resultados demuestran que en cualesquier de las condiciones de operación, ya sea en el laboratorio como en una instalación semi-piloto, la estructura cristalina de ITM_4 no se ve alterada y que, cualquier analito detectado en el análisis composicional, sólo se deposita superficialmente.

En cuanto al tamaño cristalino de las fases principales (Tabla 4-20), se observa que cuanto más severas son las condiciones de operación a la ITM_4 se ve sometida, el tamaño cristalino tiende a aumentar. Como puede observarse en la Figura 4-9, los cambios del tamaño son, prácticamente iguales, si se comparan los resultados en laboratorio y en la instalación semi-piloto. Con respecto a la densidad específica, por lo general, todas las muestras se mantienen en valores próximos entre ambos escenarios.

Tabla 4-21 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_4

| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
|-----------|---------|-----------------|------------------------|--|
| ITM_4-000 | BLANCO | Óxido de Zr e Y | 230 | - |
| ITM_4-010 | E-1-P | Óxido de Zr e Y | 660 | 5,915 |
| ITM_4-011 | E-2-P | Óxido de Zr e Y | 419 | 5,923 |
| ITM_4-012 | E-3-P | Óxido de Zr e Y | 362 | 5,921 |
| ITM_4-013 | E-4-P | Óxido de Zr e Y | 547 | 5,918 |
| ITM_4-001 | E-1-L | Óxido de Zr e Y | 618 | 5,915 |
| ITM_4-014 | E-2-L | Óxido de Zr e Y | 427 | 5,918 |
| ITM_4-015 | E-3-L | Óxido de Zr e Y | 331 | 5,924 |
| ITM_4-016 | E-4-L | Óxido de Zr e Y | 540 | 5,919 |

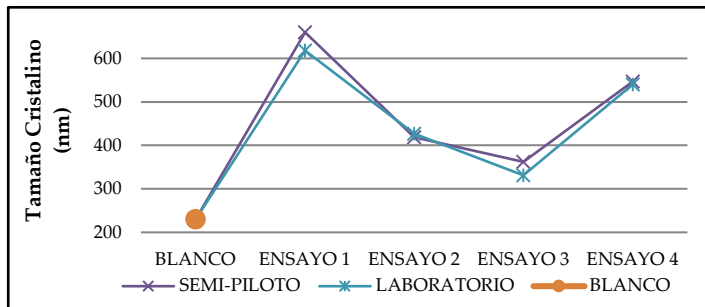


Figura 4–10 Evolución del tamaño cristalino de las fases principales cristalina de ITM_4

Muestras ITM_5 (CGO-FCO-B3)

A continuación, se presenta el difractograma de ITM_5 (Figura 4-16), tras la realización del Ensayo 1, junto con el análisis semi-cuantitativo como resultado de la interpretación de su difractograma.

Partiendo de una muestra “Blanco” cuya fase cristalina está compuesta por óxidos de Ce, Gd y Co, los difractogramas de ambas muestras indican que las muestras han sufrido cierta alteración en su estructura cristalina, observándose la formación de nuevas fases cristalinas como Silicato de Gd. Con respecto a la presencia de compuestos azufrados, el difractograma no muestra evidencia alguna. En cuanto a los otros dos parámetros, hay una tendencia a disminuir el tamaño cristalino y densidad específica, siendo el cambio más brusco en el Escenario 2.

Tabla 4–22 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas , tamaño cristalino y densidad específica de la Fase principal en ITM_5

| Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas | | | | | | |
|--|--------|-----------------|-------------|------|----------------|----|
| Muestra | Ensayo | Óx. Ce, Gd y Co | Óx. Gd y Fe | CoFe | Silicato de Gd | Gd |
| ITM_5-000 | BLANCO | 100 | - | - | - | - |
| ITM_5-001 (P) | E-1-P | 74 | 10 | 8 | 5 | 3 |
| ITM_5-002 (L) | E-1-L | 92 | 11 | - | 7 | - |

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|----------------------|------------------------|--|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_5-000 | BLANCO | Óxido de Ce, Gd y Co | 220 | 7,180 |
| ITM_5-001 (P) | E-1-P | Óxido de Ce, Gd y Co | 77 | 6,909 |
| ITM_5-002 (L) | E-1-L | Óxido de Ce, Gd y Co | 110 | 7,176 |

Muestras ITM_6 (60NFO-40CTO)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos tras la interpretación de difractogramas de la técnica DRX (Tabla 4–23) para la muestra “Blanco” y muestras sometidas a ensayo.

Tabla 4–23 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas , tamaño cristalino y densidad específica de la Fase principal en ITM_6

| Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas | | | | | | | | | |
|--|--------|----------------|----------------|-------------|----------------|----------------------|------|----|------|
| Muestra | Ensayo | Óx. de Ce y Tb | Óx. de Fe y Ni | Óx. Fe y Tb | Óx. de Fe y Ce | Siliciuro de Ce y Tb | FeNi | Ni | MgCe |
| ITM_6-000 | BLANCO | 21 | 38 | 21 | - | - | - | - | - |
| ITM_6-001 | E-1-P | 2 | - | 4 | 30 | 3 | 32 | 5 | 24 |
| ITM_6-002 | E-1-L | - | 32 | - | 65 | 3 | - | - | - |

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|------------------------------|------------------------|--|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_6-000 | BLANCO | Óxido de Ce y Tb | 250 | 73,517 |
| | | Óxido de Fe y Ni (Trevorita) | 140 | 54,484 |
| | | Óxido de Tb y Fe | 120 | 12,666 |
| ITM_6-001 (P) | E-1-P | Ce Mg | 31,9 | 4,634 |
| | | Si Fe Ni | - | 7,86 |
| ITM_6-002 (L) | E-1-L | Óxido de Ce y Fe | 27,7 | 6,622 |
| | | Óxido de Ni y Fe | 67 | 5,512 |

Atendiendo al análisis semi-cuantitativo presente en la Tabla 4–23, la muestra “Blanco” presenta Óxido de Ce y Tb, Óxido Fe y Ni además de Óxido de Fe y Tb como especies cristalinas en su estructura. En cambio, el análisis para las muestras sometidas a ensayos indica la formación de nuevas fases cristalinas. Concretamente, ambas muestras presentan un 3% de siliciuro de Ce y Tb en su estructura y, adicionalmente un 24% de MgCe en la prueba en el escenario 2. Un aspecto a destacar es que, ante unas condiciones elevadas de óxido de azufre, no se ha detectado especies azufradas en su fase cristalina.

En cuanto al efecto en el tamaño cristalino y densidad específica, los

resultados demuestran importantes alteraciones en ambos parámetros.

Muestras ITM_7 (NFO)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos tras la realización de la DRX para la muestra ITM_7.

Tabla 4-24 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas presentes en ITM_7

| E-2-P | | E-3-P | | E-4-P | | BLANCO | |
|--------------------|----|--------------------|-----|--------------------|----|-----------------------------|----|
| ITM_7-001 (P) | | ITM_7-002 (P) | | ITM_7-003 (P) | | ITM_7-000 | |
| FeNi | 40 | FeNi | - | FeNi | 43 | FeNi | - |
| Óx. Ni y Fe | 36 | Óx. Ni y Fe | 100 | Óx. Ni y Fe | 38 | Óx. Ni y Fe | 86 |
| Óx. Fe | 24 | Óx. de Fe | 0 | Óx. de Fe | 19 | Goethita (ox, hidrox de Fe) | 14 |
| E-2-L | | E-3-L | | E-4-L | | | |
| ITM_7-004 (L) | | ITM_7-005 (L) | | ITM_7-006 (L) | | | |
| FeNi | - | FeNi | 7 | FeNi | 8 | | |
| Óx. Ni y Fe | 44 | Óx. Ni y Fe | 30 | Siliuro de Ni y Fe | 30 | | |
| Óx. de Fe | 56 | Óx. Fe | 63 | Óx. Ce | 11 | | |
| CeMg | - | CeMg | - | CeMg | 38 | | |
| Ni | - | Ni | - | Ni | 8 | | |
| Siliuro de Ce y Ni | - | Siliuro de Ce y Ni | - | Siliuro de Ce y Ni | 4 | | |
| Óx. Ce y Ta | - | Óx. de Ce y Ta | - | Óx. Ce y Ta | 9 | | |

Atendiendo a la interpretación de los difractogramas resumidos en la Tabla 4-24, se observa que ante diferentes condiciones de operación la mayoría de las muestras se caracterizan por tener en su fase cristalina óxido de Ni y Fe, exceptuando la muestra ITM_7-006 (L). En este caso, la presencia de impureza es superior al 70 %, por lo que se presupone una posible contaminación durante la manipulación de dicha muestra.

En cuanto al tamaño cristalino y densidad específica, la Tabla 4-25 presenta los valores obtenidos para ITM_7. En este caso, se observan alteraciones en ambos parámetros, sin embargo, no hay ninguna tendencia clara cuando se analizan las condiciones de operación ni los escenarios.

Tabla 4–25 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_7

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|------------------------|------------------------|--|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_7-000 | BLANCO | Óxido de Fe y Ni | 300 | 5,429 |
| ITM_7-001 (P) | E-2-P | Trevorita | 19 | 5,300 |
| | | Óxido de Fe (Hematita) | 38 | 5,270 |
| ITM_7-002 (P) | E-3-P | Trevorita | 340 | 5,363 |
| ITM_7-003 (P) | E-4-P | Trevorita | 53 | 5,279 |
| | | Hematita | 37 | 5,269 |
| | | Ni Fe | 60 | 8,610 |
| ITM_7-004 (L) | E-2-L | Trevorita | 41 | 5,334 |
| | | Hematita | 87 | 5,237 |
| ITM_7-005 (L) | E-3-L | Trevorita | 31 | 5,317 |
| | | Hematita | 130 | 5,235 |
| ITM_7-006 (L) | E-4-L | Mg Ce | 27 | 4,640 |
| | | Si Fe Ni | 80 | 7,250 |
| | | Óxido de Ce | 70 | 7,280 |

Muestras ITM_8 (40NFO-60CTO)

Finalmente, se presentan los resultados obtenidos tras la realización de la DRX para la muestra ITM_8.

Tabla 4-26 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas presentes en ITM_8

| E-2-P ITM_8-001 (P) | | E-3-P ITM_8-002 (P) | | E-4-P ITM_8-003 (P) | | BLANCO ITM_8-000 | |
|------------------------|----|------------------------|----|------------------------|----|----------------------------|----|
| Óx. Fe y Ce | 65 | Óx. Fe y Ce | 70 | Óx. Fe y Ce | 39 | Óxido de Fe y Tb | 21 |
| Óx. Fe | 20 | Óx. Fe | 16 | Óx. Fe | 22 | Óx. Fe | - |
| Óx. Tb | 5 | Óx. Tb | 3 | Óx. Tb | 3 | Óx. Tb | - |
| FeNi | 5 | FeNi | 6 | Óx. Fe y Ni | 5 | Óx. de Fe y Ni (Trevorita) | - |
| Ni | 5 | Ni | 2 | Óx. Mg, Fe y Co | 5 | | - |
| Óx. Ce y Tb | | Óx. Ce y Tb | 3 | Siliciuro de Ni y Fe | 2 | Óx. Ce y Tb | 41 |
| Siliciuro de Ce y Tb | | Siliciuro de Ce y Tb | | Siliciuro de Ce y Mg | 4 | Siliciuro de Ce y Tb | - |
| MgCe | | MgCe | | Silicato de Fe y Mg | 20 | MgCe | - |
| E-2-L ITM_8-004 (L) | | E-3-L ITM_8-005 (L) | | E-4-L ITM_8-006 (L) | | | |
| Óx. de Fe y Ce | 40 | Óx. de Fe y Ce | 60 | Óx. de Fe y Ce | | | |
| Óx. de Fe | 13 | Óx. Ce | 7 | Óx. Ce | 10 | | |
| Óx. Tb | 3 | Óx. Tb | 3 | Ni | 7 | | |
| Óx. de Fe y Ni | 22 | Óx. Fe y Ni | 6 | Óx. Fe y Ni | | | |
| Óx. Ni | 13 | Óx. Ce y Mg | 5 | Óx. De Ce y Tb | 8 | | |
| Óx. de Ce y Tb | - | Óx Ce y Si | 2 | Siliuro de Fe y Ni | 28 | | |
| Siliciuro de Ce y Ni | - | Siliuro de Ce y Ni | 4 | Siliuro de Ce y Ni | 9 | | |
| MgCe | 9 | Óx. Mg | 13 | MgCe | 38 | | |

Atendiendo a la información obtenida de la técnica DRX para el escenario 2, se observa que en los Ensayos 2 y 3 (condiciones menos severas a las que se ve expuesta la muestra ITM_8) el análisis no detecta ninguna especie azufrada ni derivados del Silicio en la estructura cristalina del testigo, aunque su estructura cristalina difiere con el análisis semi-cuantitativo de la muestra "Blanco". En el caso del Ensayo 4, donde hay un incremento de SO₂ en las condiciones de operación, se detecta siliciuro y silicatos llegando a alcanzar un 26%.

Con respecto al comportamiento de las muestras bajo condiciones de laboratorio, las muestras ITM_8-004 (L) e ITM_8-005 (L) son semejantes, presentando principalmente óxidos de Ce y Fe en su fase cristalina, mientras en la muestra ITM_8-006 (L) aparece una fase de Ce y Mg y una fase de Si, Fe y Ni. Por

tanto, cuando se incrementa el %SO₂ el contenido de impurezas se incrementa y afecta a la fase cristalina de la muestra.

En cuanto al resto de parámetros, se observa que las muestras sufren una disminución tanto en el tamaño cristalino como en la densidad específica como consecuencia de las nuevas formaciones cristalinas cuando se someten a los distintos ensayos experimentales.

Tabla 4-27 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_8

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|------------------|------------------------|--|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_8-000 | BLANCO | Óxido de Ce y Tb | 320 | 7,323 |
| | | Óxido de Fe y Ni | 170 | 5,434 |
| ITM_8-001 (P) | E-2-P | Óxido de Ce y Fe | 55 | 6,488 |
| ITM_8-002 (P) | E-3-P | Óxido de Ce y Fe | 113 | 5,659 |
| ITM_8-003 (P) | E-4-P | Óxido de Ce y Fe | 380 | 6,584 |
| ITM_8-004 (L) | E-2-L | Óxido de Ce y Fe | 40,1 | 6,630 |
| ITM_8-005 (L) | E-3-L | Óxido de Ce y Fe | 83 | 6,635 |
| ITM_8-006 (L) | E-4-L | Ce Mg | 20 | 4,630 |

Tras las observaciones realizadas en cuanto al análisis estructural conviene resaltar las siguientes evidencias:

- Por lo general, la mayoría de las muestras sufren una disminución en el tamaño cristalino y densidad específica como consecuencia de las alteraciones en la fase cristalina.
- Se observa un mayor número de formaciones cristalinas en el escenario 2, aunque siguen la misma tendencia que a escala laboratorio.

- La presencia de impurezas en la estructura cristalina es inferior al porcentaje detectado en el análisis composicional.
- Ante las condiciones de operación propuestas en el plan de pruebas, la estructura cristalina de ITM_4 e ITM_2 no han presentado nuevas fases cristalinas con especies distintas a su estructura básica.
- Para el caso de ITM_3, ITM_5, ITM_6 e ITM_7 la fase cristalina no se ha visto afectada ante la presencia de azufre, pero sí ante SiO₂ (apareciendo con porcentaje inferior al 7% de la estructura cristalina para la gran mayoría de las muestras). En ITM_8, a medida que las condiciones de operación son más severas, el porcentaje de impurezas se incrementa en la fase cristalina. En TM_1, se observa que los compuestos azufrados generan nuevas fases cristalinas.
- La especie cristalina distinta a la estructura básica de las muestras y que más aparece en los difractogramas de muestras de distinta naturaleza es sílice o derivados del silicio. Dicha apreciación conviene resaltarla, puesto que podría afectar a la permeabilidad del oxígeno a través de la muestra. En este sentido, existen algunos trabajos de investigación que, bajo atmósferas artificiales, también han detectado este analito en la estructura de las muestras ITM [Wu, 2017; Ellet, 2009; Gil, 2006, Lee, 2003]. Según sus investigaciones, la sílice es considerada como una barrera de difusión que evite la permeación del oxígeno a través de la membrana. Concretamente, esta especie química produce una distorsión de la red cristalina, lo cual conduce a una disminución de la conductividad iónica y reducción de la movilidad del oxígeno a través de los huecos vacantes de la membrana. No obstante, existen discrepancias al respecto y algunos trabajos autores [Hrovat, 2003; Keiser, 1982] siguen afirmando que el comportamiento característico de la membrana es consecuencia de una distribución composicional no homogénea, independientemente de la presencia inherente de sílice en el material cerámico. Por tanto, el siguiente paso y futuros trabajos deben estar enfocados en estudiar la permeabilidad y conductividad de las muestras frente atmósferas reales y artificiales que permita validar las anteriores afirmaciones.

4.2.4 Análisis morfológico

Finalmente, se procede a realizar la caracterización morfológica de cada una de las muestras ITM mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM). Aunque el SEM permite ver forma, tamaño y aspecto del material a nivel microscópico, el objetivo principal que se persigue es detectar posibles cambios morfológicos u observar la presencia de deposiciones superficiales sobre los materiales ITM. Para ello, esta evaluación visual se ha realizado por familia de muestras distinguiendo entre las pruebas en la instalación semi-piloto y en el laboratorio, teniendo como base de referencia un blanco.

Así mismo, es importante recordar que esta técnica se ha realizado de manera paralela con el análisis composicional a través del EDAX, por lo que ante posibles anomalías morfológicas es posible estimar las trazas presentes.

Muestra ITM_1 (LSFC)

En las Tabla 4-28 y 4-25 se presenta el análisis morfológico de la muestra blanco y los testigos de la familia ITM_1 utilizados durante el plan de pruebas.

Tabla 4-28 Análisis morfológico de ITM-1

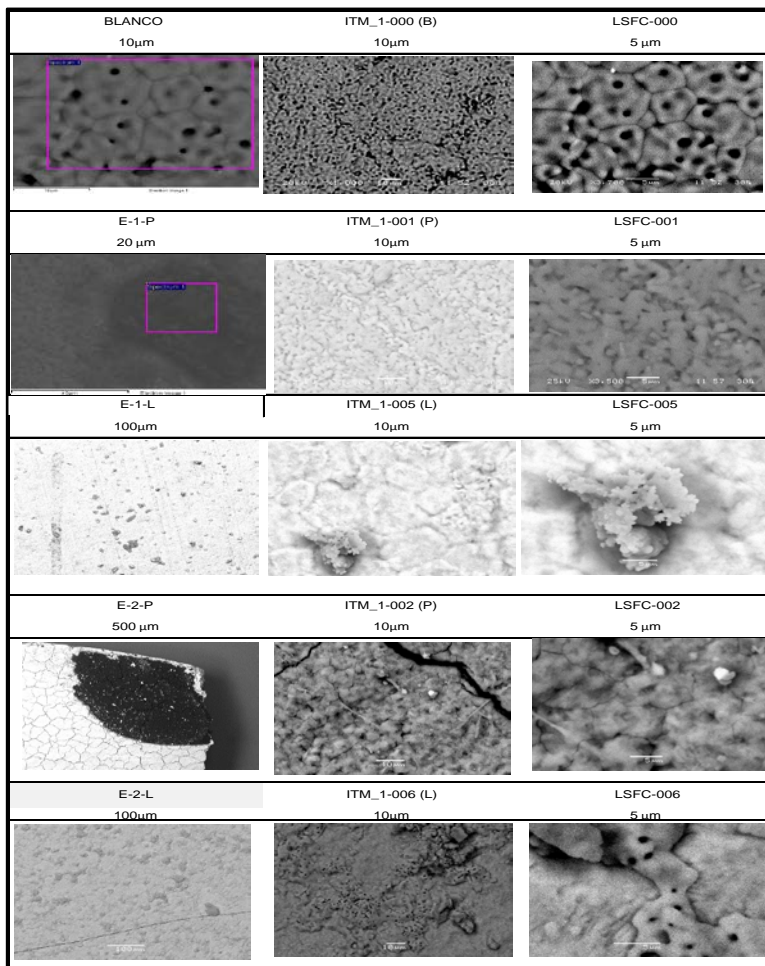
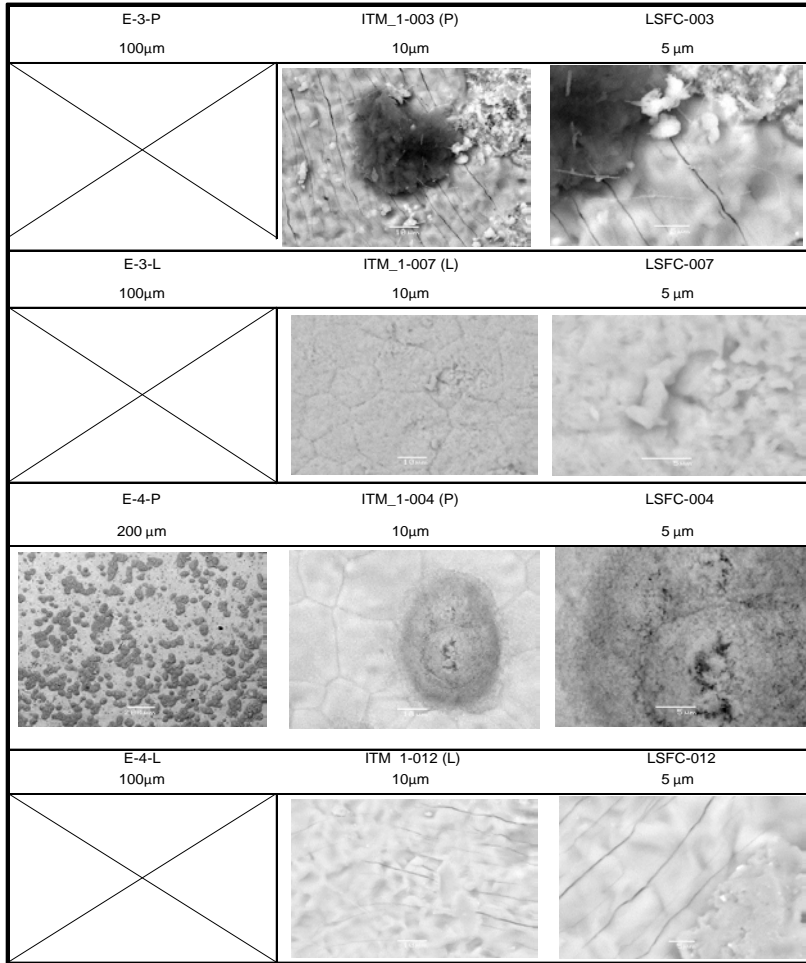


Tabla 4–29 Análisis morfológico de ITM-1 (cont.)



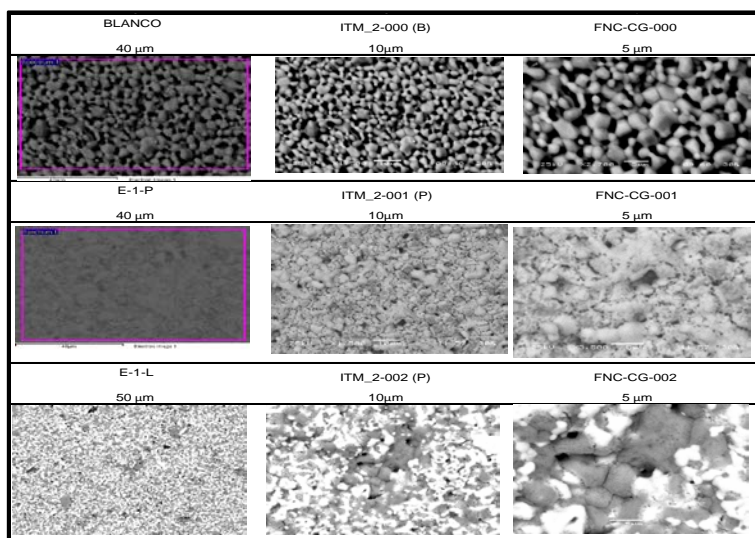
Atendiendo a las imágenes mostradas en las Tablas 4–28 y 4–29, la mayoría de las muestras presentan fracturas, deposiciones con una distribución heterogénea o incrustación intrínseca superficiales. Para conocer la naturaleza de estas anomalías, este equipo permite realizar un análisis composicional. En este sentido

y, aunque su análisis composicional se evaluó en el sub-apartado 4.2.2, todas las muestras ITM-1, con excepción de ITM_1-003 (P), presentaba carbono como elemento mayoritario con un porcentaje que oscila entre el 65% – 5% en las pruebas de la instalación semi-piloto y 14% - 5 % en las pruebas en laboratorio.

Muestra ITM_2 (FNC-CG)

La Tabla 4–30 muestra la imagen captada por el SEM de un blanco del testigo ITM_2 junto con las imágenes de este mismo tras someterlos al experimento 1 en el laboratorio y en la instalación semi-piloto. En este caso, no se aprecian importantes cambios morfológicos cuando se comparan con el blanco.

Tabla 4–30 Análisis morfológico de ITM_2



Muestra ITM_3 (CGO_Co)

En las Tablas 4–31 y 4–27 se presentan las imágenes de cada una de las muestras sometidas a ensayo junto con un blanco. Realizando una comparativa visual, la mayoría de las muestras presentan pequeñas secciones con deposiciones o incrustación intrínseca superficiales. Al igual que en ITM_1, el análisis composicional de esas áreas superficiales detecta carbono en todas las muestras,

excepto ITM_3-001 y ITM_3-002, alcanzando valores próximos al 55% en las pruebas en semi-piloto y un 5% en el caso de las pruebas de laboratorio. Así mismo, también se detectan trazas de otras impurezas como silicio, aluminio y calcio.

Dentro de la familia CGO_Co, se podría decir que ITM_3-001, ITM_3-006, ITM_3-007 son los testigos donde no se aprecia importantes cambios morfológicos.

Tabla 4-31 Análisis morfológico de ITM_3

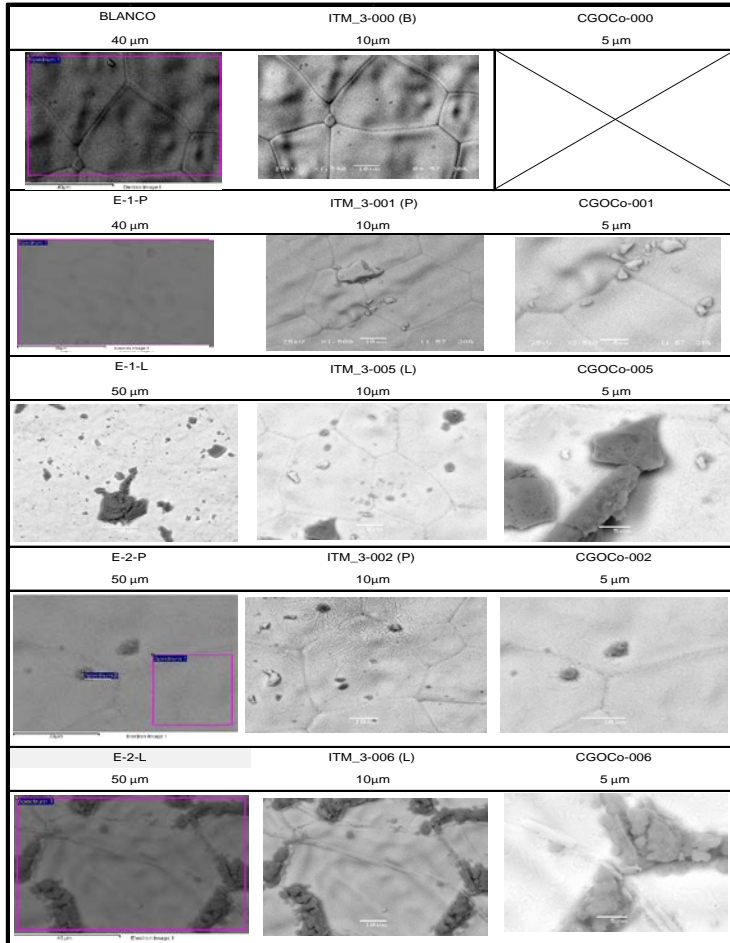
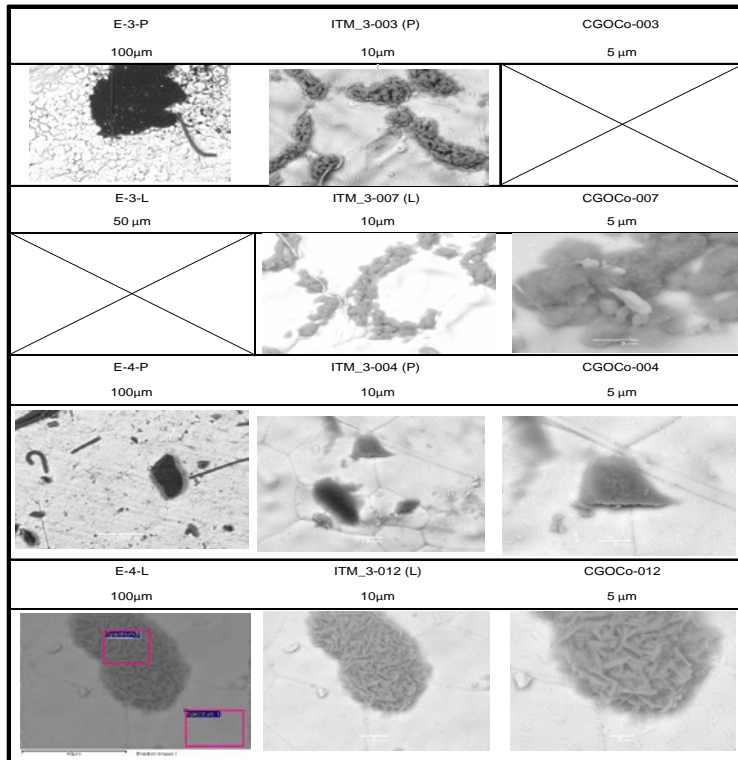


Tabla 4–32 Análisis morfológico de ITM_3 (cont.)



Muestra ITM_4 (8YSZ)

En las Tablas 4–33 y 4–34 se muestran las imágenes obtenidas del SEM tanto para el blanco como para las muestras sometidas a las 8 pruebas experimentales. En ellas, es posible distinguir ciertas imperfecciones morfológicas, como ocurre con ITM_4-010 (P) e ITM_4-012 (P), así como deposiciones superficiales distribuidas de manera heterogénea, como es el caso de ITM_4-001 (L), ITM_4-013 (P), ITM_4-014 (P), ITM_4-015 (L) e ITM_4-016 (L). Por tanto, la única muestra que no presenta importantes cambios morfológicos en ITM_4-011 (P).

Si se realiza un análisis composicional de estas zonas, en este caso, las

impurezas detectadas no difieren del análisis composicional mostrado en el sub-apartado 4.2.2.

Tabla 4-33 Análisis morfológico de ITM_4

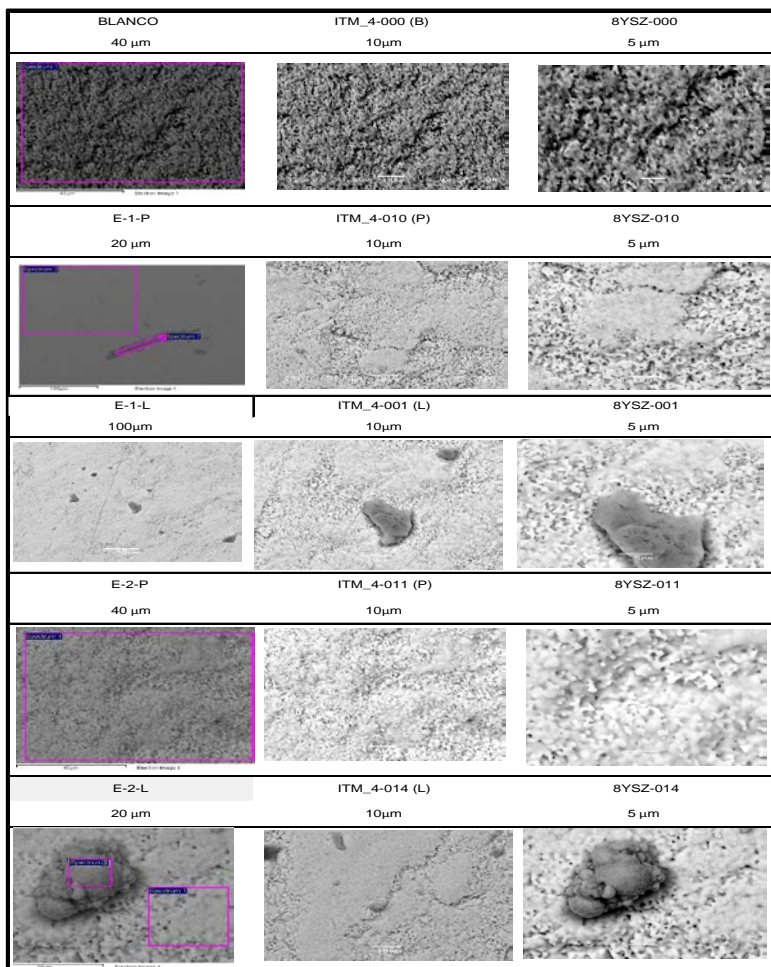
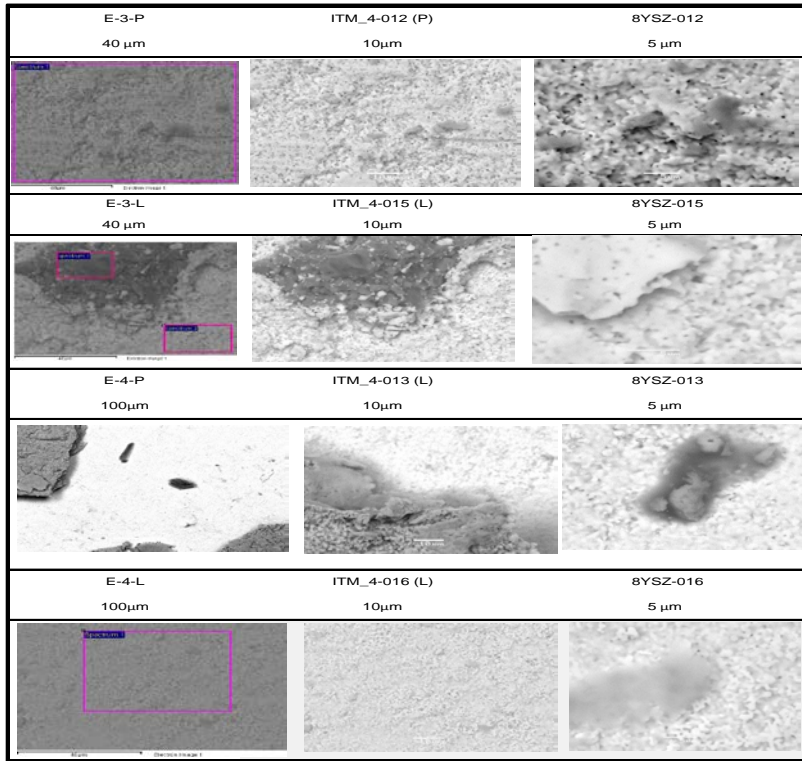


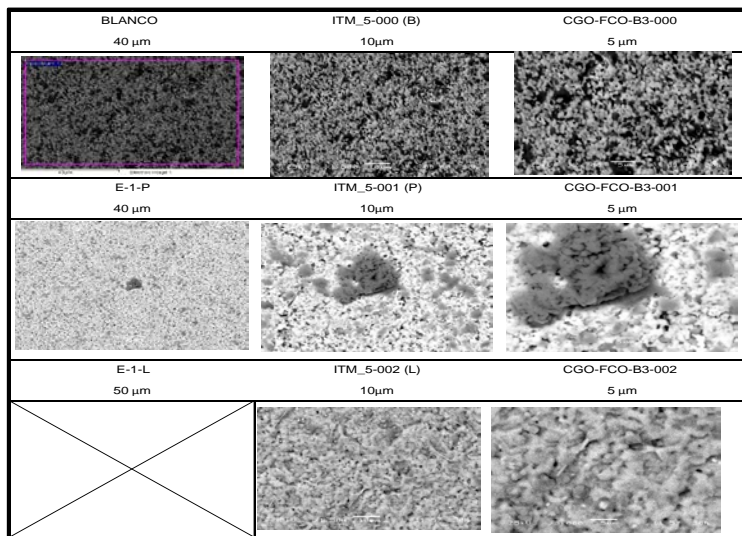
Tabla 4–34 Análisis morfológico de ITM_4 (cont.)



Muestra ITM_5 (CGO-FCO-B3)

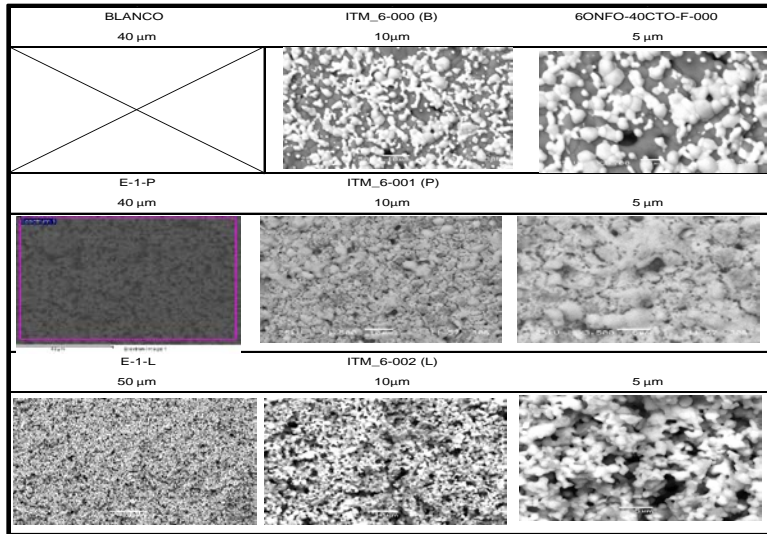
La Tabla 4–35 presenta las imágenes obtenidas por el SEM antes y después del ensayo 1. Como puede observarse, no hay evidencias de cambios morfológicos en el ensayo en laboratorio, mientras que después del experimento en la instalación semi-piloto aparecen deposiciones donde el carbono, silicio son las principales impurezas a destacar.

Tabla 4–35 Análisis morfológico de ITM_5

**Muestra ITM_6 (60NFO-40CTO)**

Atendiendo a las imágenes obtenidas por SEM para ITM_6 (Tabla 4–36), no se aprecian cambios morfológicos tras las pruebas experimentales 1.

Tabla 4–36 Análisis morfológico de ITM_6



Muestra ITM_7 (NFO)

A continuación, se presenta las imágenes captadas por el SEM (Tablas 4–37 y 4–38) para el análisis morfológico de la familia ITM_7 antes y después de las pruebas experimentales a las que se vieron sometidas. En el caso de las muestras utilizadas en los experimentos del Escenario 2, el análisis no manifiesta ninguna alteración morfológica si se comparan las imágenes con la morfología captada del blanco.

Sin embargo, las muestras sometidas a los experimentos en el laboratorio presentan deformaciones a nivel microscópico, posiblemente como consecuencia de la contaminación de resto de material del porta-muestras. Para corroborar esta conclusión se ha realizado un análisis composicional de esta sección, de cual las principales impurezas detectadas son silicio y aluminio en ITM_7-006 (L) y trazas de carbono en ITM_7-005 (L).

Tabla 4-37 Análisis morfológico de ITM_7

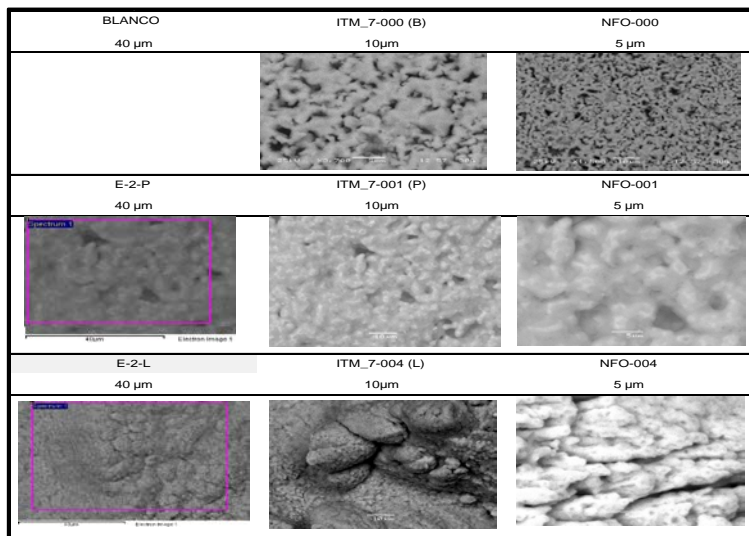
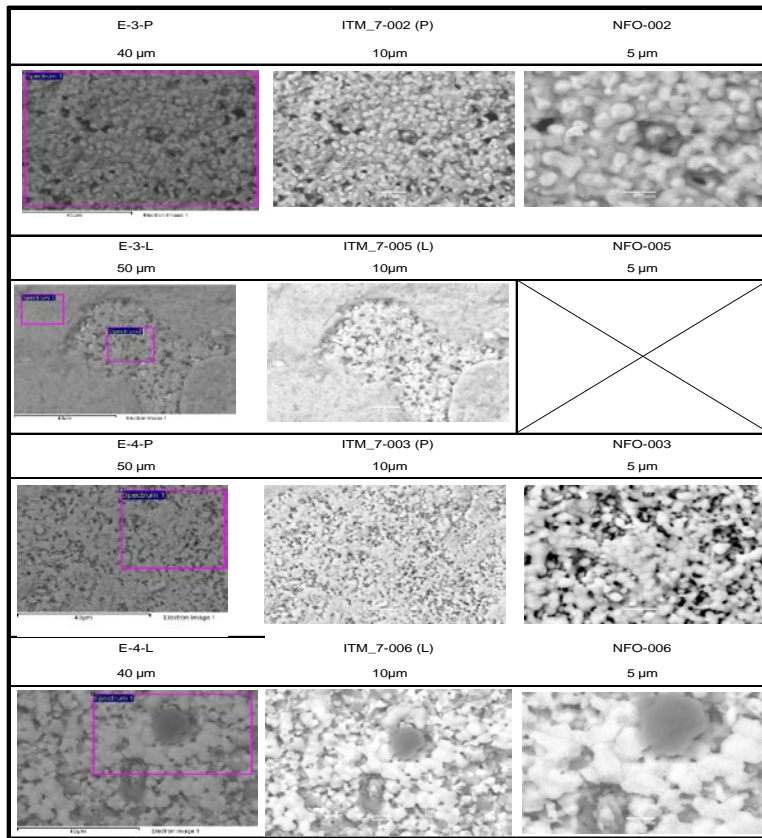


Tabla 4–38 Análisis morfológico de ITM_7 (cont.)



Muestra ITM_8 (40NFO-60CTO)

A partir del análisis resumido en las Tablas 4–39 y 4–40, se observa que la mayoría de las muestras ITM_8 no sufren cambios significativos a nivel morfológico, siendo ITM_8-002 (P) e ITM_8-003 (P) donde se aprecia cierta deformación.

Tabla 4-39 Análisis morfológico de ITM_8

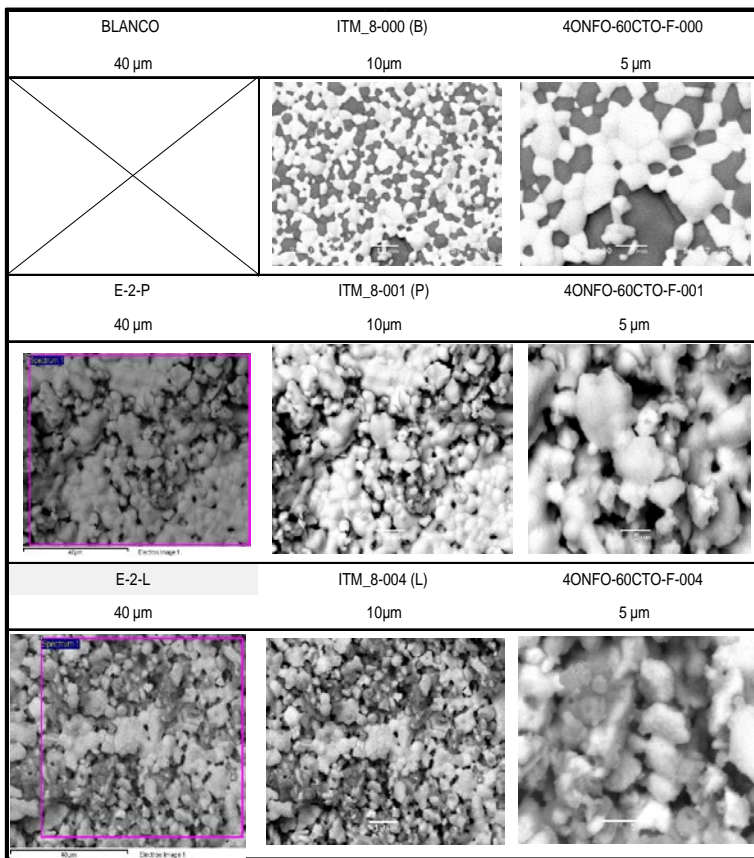
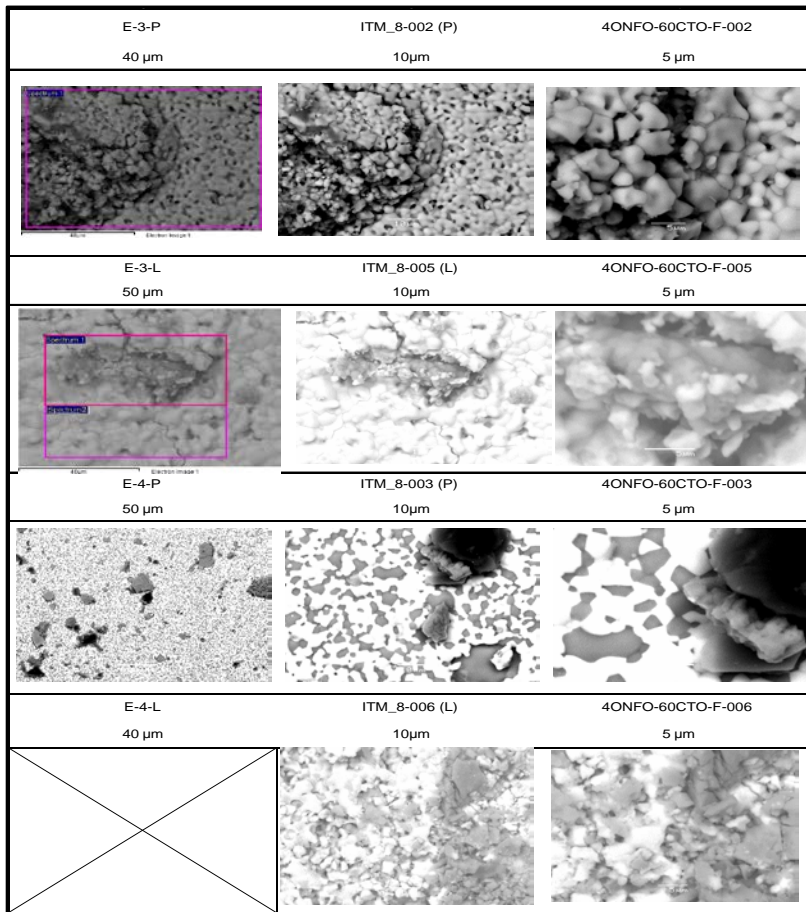


Tabla 4-40 Análisis morfológico de ITM_8 (cont.)



Para finalizar con las apreciaciones a nivel morfológico, convendría puntualizar que, en la mayoría de las muestras exceptuado ITM_1, no se han observado importantes cambios morfológicos. Sin embargo, en algunas muestras se han observado deposiciones e incrustaciones superficiales.

Ante esta situación y, dado que las muestras ITM se encontrarán bajo estas condiciones de operación, convendría reforzar ciertos aspectos detectados para minimizar las posibles interferencias que puedan causar durante la permeación del oxígeno a través de las membranas. En este contexto morfológico, convendría reforzar las medidas de control de partículas, ubicadas aguas arriba de la unidad ITM puesto que las deposiciones depositadas eran de naturaleza carbonosa.

CAPÍTULO 5
CONCLUSIONES

Capítulo final donde se recogen las principales conclusiones extraídas en el trabajo de investigación realizado sobre las membranas de intercambio iónico como sistema de generación de oxígeno para un proceso de oxidación a escala real. Para ello, esta Tesis Doctoral ha propuesto y evaluado diferentes opciones o alternativas, tanto a nivel técnico-económico como a nivel experimental, cuyos resultados y discusiones se han ido adelantando en el capítulo anterior.

5.1 Conclusiones de la evaluación técnico-económica

En cuanto al estudio técnico-económico, este trabajo ha propuesto diferentes configuraciones para la producción de oxígeno a partir de membranas de intercambio iónico como alternativa a la tecnología actualmente disponible (la destilación criogénica y Caso Base de este estudio), impulsando el desarrollo e implementación de las técnicas de oxidación en los sistemas de generación eléctrica. Para ello, la selección de cada unidad ITM, su integración al proceso de oxidación y las condiciones de operación del proceso se han seleccionado teniendo en cuenta el estado actual de cada una de las tecnologías que forman parte del sistema en su totalidad. Con todo ello, se han podido simular 4 posibles alternativas, cuya información ha permitido desarrollar una evaluación técnico-económica para seleccionar cuál es la opción más ventajosa frente al Caso Base (Tecnología ASU), partiendo de un Sistema de combustión sin captura. Finalmente, los resultados obtenidos han permitido alcanzar las siguientes conclusiones:

- Desde un punto de vista termodinámico, los resultados obtenidos han permitido analizar el impacto que supone la implantación de cada una de las configuraciones propuestas sobre el rendimiento global (38,4). En este contexto, se ha demostrado que un sistema ITM integrado a un proceso de oxidación supone una mejora frente a la tecnología ASU, siendo el modo

de operación con gas de arrastre más eficaz frente al modo a vacío. Concretamente, el Caso 1 es la alternativa que presenta un rendimiento mayor, siendo un 5 % superior al Caso Base. En los Casos 2 y 3, se observa una leve mejoría en el rendimiento, siendo el Caso 4 la alternativa más desfavorable en términos termodinámicos.

- Atendiendo a los aspectos geométricos de las unidades ITM, el modo a vacío (Caso 3 y Caso 4) frente al modo con gas de arrastre (Caso 1 y Caso 2) requiere una menor área efectiva y, por tanto, menor número de módulos y área específica. Concretamente, el Caso 3 es la alternativa que necesita menor área efectiva, siendo el Caso 2, la configuración que precisa de un 27 % de área adicional. Dado el estado de desarrollo actual en el que se encuentran las unidades ITM, estos parámetros geométricos podrían presentar menor interés frente a cuestiones energéticas o económicas; sin embargo, cuanto mayor sea el área efectiva requerida por el sistema ITM, mayores será los problemas asociados al escalado industrial (estrategia de implantación, puesta en marcha y operatividad de la unidad ITM, más sus auxiliares, en el proceso de oxidación).
- En cuanto a los aspectos económicos, este trabajo ha demostrado que un proceso de oxidación dotado de la tecnología ITM supone un ahorro próximo al 30 % frente a la tecnología ASU. Concretamente, los resultados referentes al indicador LCOE (\$_201/MWh) demuestran que el Caso 1 supone un ahorro del 36% frente a la tecnología ASU. En cuanto al coste de CO₂ evitado, los resultados indican una diferencia que oscila entre 36 y 25 \$₂₀₁₆/tCO_{2,evitado} frente a la tecnología ASU siendo, de nuevo, el Caso 1 la alternativa más barata.

Atendiendo a las conclusiones anteriormente comentadas, se puede decir que desde un punto de vista técnico-económico se han cumplido los objetivos perseguidos en este trabajo de investigación: Encontrar al menos una configuración OXI-ITM capaz de proporcionar mejores rendimientos en términos de eficiencia energética, además de suponer un ahorro económico frente a la tecnología ASU, facilitando e impulsando el desarrollo e implementación de las técnicas de oxidación en sistemas de generación de energía eléctrica. En este sentido, un proceso ITM en “modo gas de arrastre” integrado a un proceso de oxidación

dotado de filtración de partículas en caliente ha sido la mejor alternativa.

5.2 Conclusiones de la Fase Experimental

En el ámbito experimental de esta Tesis Doctoral se ha desarrollado una herramienta capaz de analizar y evaluar el comportamiento de distintos materiales ITM cuando entran en contacto con los gases de combustión a las que, finalmente, deberán enfrentarse en operación en modo arrastre. En este contexto, se ha diseñado, montado y operado dos unidades de ensayos experimentales capaces de estudiar sistemáticamente la influencia de parámetros como la temperatura, el contenido de humedad y la composición del gas de combustión, ya sea a partir de una atmósfera artificial programable o a partir de una oxicomustión con carbón antracítico en una instalación semi-piloto, cuya corriente gaseosa contiene elementos mayoritarios, minoritarios y trazas. Con todo ello, se ha desarrollado un plan experimental en el que se han sometidos a 8 tipos de material ITM a un total de 8 ensayos experimentales, cuyo comportamiento se ha evaluado a partir de técnicas de caracterización de tipo análisis gravimétrico, Difracción de Rayos X, Micro-fluorescencia de Rayos X y Microscopía de Barrido Electrónico. Finalmente, los resultados obtenidos han permitido alcanzar las siguientes conclusiones:

- Durante el análisis gravimétrico se ha podido comprobar que las muestras han experimentado pérdida de peso tras los 8 ensayos propuestos en el plan de pruebas. En este contexto, se ha observado que, en la mayoría de los casos, cuando las muestras se someten a gases en condiciones reales, el porcentaje de pérdida de peso es mayor frente al comportamiento en unas condiciones generadas de una atmósfera artificial programable. Haciendo una comparativa entre el comportamiento de materiales, ITM_3 e ITM_4 han sido los materiales que presentan un mejor comportamiento desde el punto de vista gravimétrico, presentando una variación de peso entre el 0,1 y 1%, a diferencia del resto que ha presentado una variación comprendida entre el 1,5 y 8%.
- Haciendo una comparativa entre las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis composicional (EDAX y μ RX), se ha obtenido valores en órdenes de magnitud próximos.
- Durante el análisis composicional se ha observado que, en la mayoría de las muestras ITM, hay alteraciones en su composición química una vez sometidas

a los ensayos experimentales, tanto en atmósfera artificiales programables como ante composiciones gaseosa procedente de la oxidación en una instalación semi-piloto.

- Se ha observado que, en la mayoría de las muestras ITM, las alteraciones composicionales son más acusada cuanto mayor es % de SO_2 en la composición gaseosa y el contenido del resto de elementos minoritarios y trazas.
- Analizando los posibles focos de origen de contaminación de las muestras, se ha detectado que las muestras no sólo son susceptibles a la atmósfera a la que se ven expuestas, sino también a posibles impurezas originadas de la corrosión del material empleado en la construcción de las unidades de ensayo experimentales.
- Los resultados del análisis composicional han reflejado que los principales analitos distintos a los constituyentes presentes en las muestras "blanco" son óxidos de silicio y azufre. Esta apreciación conviene resaltarla, puesto la mayoría de las investigaciones previas a este trabajo únicamente han evaluado la estabilidad química frente al CO_2 y SO_2 , sin centrarse en otras especies ácidas que podrían alternar la funcionalidad de las muestras ITM.
- Atendiendo a los resultados composicionales de todas las muestras, ITM_8 seguida de ITM_3, ITM_4 e ITM_7 son los testigos que sufren una menor alteración composicional en todos los ensayos experimentales, tanto en laboratorio como en la instalación semi-piloto.
- Durante el análisis estructural de las fases cristalinas realizado mediante la DRX, por lo general, se ha observado que la mayoría de las muestras sufren una disminución en el tamaño cristalino y densidad específica como consecuencia de las alteraciones en la fase cristalina.
- Comparando el comportamiento cristalino entre los ensayos en laboratorio frente a las pruebas en la instalación semi-piloto, se ha observado una mayor formación de Fases cristalinas en el escenario 2, aunque siguen la misma tendencia que en la escala laboratorio.
- La presencia de impurezas en la estructura cristalina es inferior al porcentaje detectado en el análisis composicional, lo que demuestra que la contaminación de las muestras ocurre de manera superficial.
- La especie cristalina distinta a la estructura básica de las muestras y que más aparece en los difractogramas de muestras de distinta naturaleza es sílice o

derivados del silicio. Dicha apreciación conviene resaltarla, ya que este analito no sólo afecta a nivel superficial, sino que también provoca alteración estructural, lo que podría afectar a la permeabilidad del oxígeno a través de la muestra.

- Ante las condiciones de operación propuestas en el plan de pruebas, la estructura cristalina de ITM_4 e ITM_2 no han presentado nuevas fases cristalinas con especies distintas a su estructura básica.
- En ITM_8, su comportamiento es similar a ITM_4 e ITM_2, pero a medida que las condiciones de operación son más severas, el porcentaje de impurezas se incrementa en la fase cristalina.
- Para el caso de ITM_3, ITM_5, ITM_6 e ITM_7 la fase cristalina no se ha visto afectada ante la presencia de azufre, pero sí ante SiO_2 (apareciendo con porcentaje inferior al 7% de la estructura cristalina para la gran mayoría de las muestras). En ITM_1, se observa que los compuestos azufrados generan nuevas fases cristalinas.
- El análisis morfológico ha permitido observar que, en la mayoría de las muestras exceptuando ITM_1, no se han observado importantes cambios morfológicos. Sin embargo, en algunas de las muestras se han observado deposiciones superficiales (ITM_3, ITM_4 e ITM_5) e incrustaciones superficiales (ITM_1 e ITM_7).

En base a las conclusiones obtenidas en el ámbito experimental, se puede concluir diciendo que las unidades de ensayo diseñadas durante la ejecución de esta Tesis Doctoral han sido una herramienta fiable para validar y estudiar la estabilidad química de las muestras ITM ante diferentes condiciones de operación en modo oxcombustión. Todo ello ha permitido, no sólo evaluar el comportamiento estructural de diferentes materiales ITM, sino que también ha sido posible detectar, a nivel composicional y estructural, especies químicas como la presencia SiO_2 lo cual no ha sido contemplado en otros trabajos similares a esta línea de investigación. Esto supone un gran avance puesto que su presencia podría penalizar a la conductividad y/o a la permeación del oxígeno a través de las membranas.

5.3 Futuros trabajos de investigación

Una vez concluido el trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral y, a la vista de los resultados y conclusiones obtenidos, se plantean una serie de retos tecnológicos para futuras líneas de investigación que permitan profundizar en los siguientes aspectos:

- Las modelizaciones junto con la evaluación técnico-económica han proporcionado información valiosa sobre cuestiones relacionadas a los balances termodinámicos y económicos que validan la capacidad de aplicación de las unidades ITM como suministro de oxígeno en un proceso de generación eléctrica. Sin embargo, sería conveniente centrarse en aspectos relacionados a cuestiones geométricas, puesto que un cambio de escala satisfactorio conlleva una complejidad y aparición de problemas asociados a la implantación, ubicación de equipos y auxiliares y cuestiones operativas durante los procesos industriales a gran escala.
- Durante los ensayos experimentales se han detectado ciertas impurezas cuyo foco de origen procede de problemas de corrosión del material que soporta a las muestras ITM, así como de condensados de especies químicas presente en la composición gaseosa durante los ensayos en la instalación semi-piloto. En este contexto, la segunda línea de continuación de este trabajo es la búsqueda de materiales resistentes (aceros austeníticos estabilizados con titanio (Ti), niobio (Nb) o tántalo (Ta) o aceros sometidos a “recocido brillante”) capaces de soportar las mismas condiciones de operación a las que se verán expuestas las muestras ITM. Así mismo, es conveniente reforzar las medidas de control de partículas, ubicadas aguas arriba del dispositivo ITM, e incluir un mecanismo de limpieza en las unidades de ensayo experimentales. Con ambas medidas se pretende minimizar las posibles deposiciones superficiales e incrustaciones que reduce la estabilidad química y estructural de las muestras ITM utilizadas.
- Los ensayos experimentales, junto con las técnicas de caracterización han proporcionado la suficiente información para decir que ITM_4, ITM 8, ITM_3 e ITM_7 han sido los materiales que han presentado una mayor resistencia, en cuanto a estabilidad química y estructural, durante la fase experimental. Por

tanto, el siguiente reto tecnológico es introducir modificaciones en las unidades de ensayos, enfocadas a realizar experimentos de funcionalidad para estudiar la permeabilidad y conductividad de las muestras en las mismas condiciones de operación planteadas en este trabajo y permitiendo validar las anteriores afirmaciones. En este sentido, se ha planteado un pre-diseño (Anexo xxx) en el que, teniendo en cuenta las características inherentes de las unidades de ensayos utilizadas y las propiedades de los materiales seleccionados, sea posible establecer el área mínima superficial de las muestras, así como el número de muestras necesarias por cada ensayo.

CAPÍTULO 2
ESTADO DEL ARTE

2 ESTADO DEL ARTE

Según lo expuesto en el apartado anterior, para una futura implantación de la tecnología de oxidación en grandes centrales térmicas, es crucial abaratar la producción de oxígeno a gran escala. Actualmente, el oxígeno comercial es producido mediante la destilación criogénica (ASU), adsorción a alta presión (PSA) o a vacío (VSA) o mediante separación con membranas poliméricas. Sin embargo, las cantidades de oxígeno requeridas junto con una elevada pureza (por encima de 99,5%) hacen que, por un lado, el proceso criogénico sea inviable debido a su elevada demanda energética y que, por el otro lado, los procesos de adsorción o de membranas poliméricas, sólo sean económicamente rentables siempre y cuando la pureza del oxígeno sea relativamente baja.

Ante esta situación tecnológica, muchos investigadores han planteado un enfoque alternativo para procesos industriales que requieren un suministro continuo de oxígeno puro mediante el uso de membranas selectivas [Dhavanesan et al. 2014; Donkelaar 2015; Da Costa et al. 2013; García 2012; Anderson et al. 2011; Mancini 2011; Haslbeck 2008; Stadler et al. 2011; Castillo 2011b, 2011a; Hashim, Mohamed, and Bhatia 2011; Engels et al. 2010; Carbo et al. 2009; Pfaff and Kather 2009; Foy 2007; Kluiters 2006; Allam et al. 2005; Bouwmeester and Burggraaf 1996]. Este concepto utiliza membranas de intercambio iónico ¹ (ITM) que, a partir del aire, producen oxígeno de alta pureza y, en algunos casos, oxidan simultáneamente un combustible dentro de la misma unidad. Entre los aspectos que motivan el uso de los sistemas ITM destaca su baja caída de presión a través de la unidad en comparación con los requisitos de trabajo de las unidades criogénicas [Mancini 2011; Bose 2009; Yantovski et al. 2004; Zeng et al. 2003]. A mismo, existen trabajos técnico-económicos [Dorris et al. 2016; Donkelaar 2015; Anderson et al. 2011; Mancini 2011; Ellett 2010], que predicen un coste de CO₂ evitado igual a 57 €/ t, lo que supone un 10% menos que el coste asociado a una planta basada en separación de oxígeno mediante la tecnología ASU . Sin embargo, los posibles beneficios no se percibirán hasta estudiar y abordar las implicaciones y limitaciones operacionales que comparen las diferentes alternativas de la

¹ Otros nombres alternativos que reciben estas unidades son membranas cerámicas de conducción iónica-electrónica (MIEC) o membranas de transporte de oxígeno (OTM) [Smith, 2001]

separación mediante membranas ITM bajo unas mismas condiciones de operación, junto con un estudio termodinámico minucioso que englobe a todo el proceso de generación eléctrica, con objeto de ver cuál es la mejor opción de integración entre ITM-oxidación.

En este sentido, este capítulo se centra en el estado actual de las tecnologías de membranas de intercambio iónico. Concretamente, en el apartado 2.1, se han analizado las distintas líneas de investigación, poniendo de manifiesto el impacto científico observado desde que fue desarrollado este tipo de material. Seguidamente, en el apartado 2.2 se ha estudiado el fundamento teórico de esta tecnología, analizando aspectos como su mecanismo de transporte, condiciones de operación, naturaleza, características y aspecto físico. Finalmente, en el apartado 2.3 se describen las principales aplicaciones donde las unidades ITM podrían intervenir en procesos industrial a gran escala, así como los proyectos e iniciativas internacionales más relevantes de los últimos años.

Así mismo, se ha procedido a la homogeneización de la información procedente de las diferentes fuentes bibliográficas consultadas, lo que ha facilitado la interpretación y comparación de características, propiedades y datos operacionales.

2.1 Introducción

En la actualidad, existen distintas vías de obtención de oxígeno, distinguiéndose entre procesos criogénicos (destilación criogénica) o no criogénicos (adsorción, membranas poliméricas y membranas de intercambio iónico) [As 2015; Alsultannty and Al-Shammari 2014; Hashim, Mohamed, and Bhatia 2011; Médecine et al. 2011; Smith and Klosek 2001]. Atendiendo a los parámetros comparativos de la Tabla 2-1, se podría decir que la adsorción y los sistemas poliméricos son los grandes candidatos para desafiar a los sistemas criogénicos, dada su sencillez operacional y su continuo desarrollo tecnológico en un estado semi-maduro. En cuanto a la puesta en marcha, estas tecnologías precisan de pocos minutos para reiniciar el proceso y alcanzar la pureza después de un apagado. No obstante, debido a su producción de oxígeno con relativa pureza, hacen que sean inviables para la línea en la que se centra esta Tesis Doctoral.

Tabla 2–1 Comparación de alternativas de producción de oxígeno desde la separación de aire [(Hashim, Mohamed, and Bhatia 2011; Häring 2008; Smith and Klosek 2001)]

| Proceso | Estado | Rango Económico (ϵ TPD ²) | Pureza Límite (%) | Puesta en marcha |
|--------------------------|---------------|--|----------------------|---------------------|
| Adsorción | Maduro | <150 | 95 | Minutos |
| Criogénico | Maduro | >20 | >99 | Horas |
| Membranas Poliméricas | Semi-maduro | <20 | \approx 40 | Minutos |
| ITM | En desarrollo | Indeterminado | >99 | Horas |

Por tanto, la tecnología entra en un estado en desarrollo, podría ser el mejor candidato para reemplazar a los sistemas criogénicos en el suministro de oxígeno en grandes cantidades y elevada pureza. Como se observa en la Figura 2-1, el interés por esta tecnología comienza a principios del siglo 21, momento en el que importantes empresas como, en colaboración con el Departamento de la Energía de los Estados Unidos (DOE), comienzan a desarrollar membranas de transporte iónico para la producción de gas de síntesis e hidrógeno a partir de gas natural [Carolan *et al.* 2001]. Este hecho queda reflejado con más de 50 patentes registradas durante los años 1993-2001. El creciente interés por esta tecnología alcanza su máximo histórico en la actualidad, siendo los periodos 2005-2007 y 2011-2016, los años de mayor intensidad de investigación.

² TPD: Tonelada de oxígeno por día

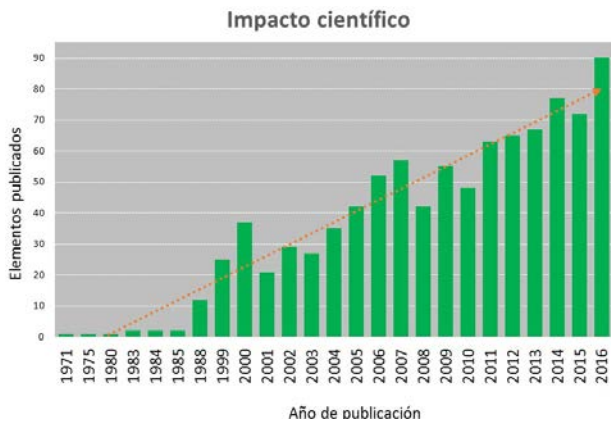


Figura 2-1 Representación de elementos publicados referentes a la tecnología de membranas de intercambio iónico en las últimas décadas [adaptado de “Web of Science - Please Sign In to Access Web of Science” n.d.]

Desde el punto de vista de las líneas de investigación tratadas en las publicaciones de las últimas décadas (Figura 2-2), el 28% se centra exclusivamente en el desarrollo de materiales aptos para la separación y obtención de oxígeno de elevada pureza en distintos rangos de temperatura. El 15 % de las referencias se dedica al análisis de aspectos teóricos y parámetros que afectan al grado de separación de oxígeno. Entre ellos, cabe destacar el espesor de la membrana, la temperatura de operación y el tipo de material utilizado para el desarrollo de las unidades ITM. Para estudiar el comportamiento de estos materiales, el 8% incluye técnicas de caracterización que permitan validarlos y un 13% describe las instalaciones experimentales a escala de laboratorio donde se especifica las condiciones de operación, la geometría adoptada, el tipo de sellado y el soporte utilizado durante las experiencias. Dentro de las cuestiones geométricas, un 10 % de las publicaciones analiza aspectos relacionados al diseño de unidades ITM y hace referencia al factor de escala desarrollado a lo largo de los años, indicando el número de módulos adoptado para una elevada demanda de oxígeno.

En cuanto a las aplicaciones, sólo un 3 % hace referencia a los distintos usos que las unidades ITM ofrecen a los procesos industriales. Dentro de las técnicas de oxidación, un 14 % de los investigadores plantea varias alternativas para la

integración con los sistemas ITM y un 6% realiza estudios de integración mediante modelizaciones por ordenador. Aunque, la mayoría de los científicos afirman una reducción de costes frente a la unidad ASU, sólo un 3 % de las referencias evalúan su integración en la oxicomcombustión desde un punto de vista económico.



Figura 2–2 Representación de elementos publicados referentes a la tecnología de membranas de intercambio iónico en las últimas décadas [Elaboración Propia]

En resumen, aunque existen numerosas investigaciones centradas en este tipo de tecnología, la mayoría de los científicos se limita a desarrollar y estudiar experimentalmente estos materiales en unas condiciones que no coinciden con las condiciones de operación de los sistemas propuestos. En este sentido, habría que reforzar y realizar investigaciones en cuanto al estudio de la estabilidad química de estos materiales en dichas condiciones, con vista a detectar y evitar posibles deformaciones del material o infiltraciones de especies indeseables a la hora de pasar a una escala superior.

Así mismo, cuando se baraja la posibilidad de la integración con el proceso oxicomcombustión, ya sea por medio de modelizaciones matemáticas o vía software, la mayoría de los científicos no realizan una comparación completa de todas las configuraciones existentes ni lo evalúan técnico-económicamente. Por tanto, para

seleccionar el proceso compuesto por unidad ITM más sistema oxidación, es vital realizar un estudio completo que evalúen todas las alternativas planteadas. Ello permitirá detectar las ventajas e inconvenientes de cada una, para luego, seleccionar la tecnológica ITM más atractivas y pasar una escala superior.

Por tanto, con el trabajo realizado en esta Tesis doctoral se pretende reforzar aquellos aspectos no planteados en investigaciones hasta la fecha. Para ello, previamente, se realizará un exhaustivo estudio dentro de las tecnologías de membrana de intercambio iónico (sección 2.2) así como las vías de integración en un proceso de oxidación (sección 2.3).

2.2 Tecnologías de membranas de intercambio iónico

2.2.1 Introducción

En 1999, A. H. calificó los procesos basados en membranas como un campo nuevo y prometedor en el área de los procesos industriales de separación [Hernández, 1999]. Según los datos bibliográficos, en el 2004 el mercado anual total de membranas y equipos de membrana, alcanzaron los 8.721 millones de dólares en todo el mundo, llegando a más de 12.400 millones de dólares en 2008 [Drioli, Curcio, and Fontananova, n.d.] Se podría decir, por tanto, que la industria de las membranas es un importante factor económico, pero conlleva un mercado extremadamente heterogéneo como consecuencia de la elevada variedad en materiales y aplicaciones.

Desde un punto de vista del material, las membranas se clasifican en orgánicas (o poliméricas), inorgánicas y biológicas (o bio-membranas). A nivel industrial, la gran mayoría son fabricadas a partir de materiales poliméricos como resultado de su fácil procesamiento para adoptar diferentes configuraciones y su amplia variedad de material polímeros [Ladewig and Al-Shaeli 2017; Macanás de Benito 2006]. Recientemente, las membranas inorgánicas, más concretamente, membranas cerámicas están registrando una tremenda atención debido a importantes ventajas (Tabla 2-2) frente a las membranas poliméricas [Ladewig and Al-Shaeli 2017; Hernandez 1999].

Tabla 2–2 Ventajas e inconvenientes de membranas inorgánicas [*Ladewig and Al-Shaeli 2017*]

| Ventajas | Inconvenientes |
|---|---|
| Estabilidad a largo plazo a elevadas temperaturas | Elevado coste de inversión |
| Resistencia a ambientes agresivos (por ejemplo degradación química, pH, etc.) | Fenómeno de fragilización (en el caso de las membranas densas de Pd) |
| Resistencia a elevadas caídas de presión | Sistemas con baja superficie de membrana por unidad de volumen |
| Resistencia a degradación microbiológica | Dificultad para lograr altas selectividades en membranas microporosas a gran escala |
| Fácil de limpieza tras ensuciamiento | Baja permeabilidad de las membranas (densas) altamente selectivas de hidrógeno a bajas temperaturas |
| Fácil activación catalítica | Dificultad en el sellado a altas temperaturas |

Respecto a las aplicaciones de las membranas cerámicas, su ventaja en cuanto a la estabilidad química, térmica y mecánica hace que sean adecuadas para procesos de Ultrafiltración o Microfiltración en campos de aplicación como: alimentación, biotecnología y aplicaciones farmacéuticas. Así mismo, este tipo de membranas han sido propuestas para procesos de separación de gases al presentar bajo requerimiento energético y capacidad de operación en condiciones extremas de temperatura y presión.

Dentro de las membranas cerámicas, la tecnología de materiales ITM se encuentra en fase de desarrollo e investigación con el propósito de ampliar y desplegar su campo de aplicación. El trabajo inicial se centró principalmente en el desarrollo de células de combustible de óxido sólido y sensores. Sin embargo, el interés por las membranas ITM como unidad de separación del oxígeno no surge hasta la década de los 80, cuando Air Products identificó una variedad de materiales cerámicos de conducción mixta (iónica-electrónica) como una tecnología barata, limpia y flexible que proporcionaba una elevada permeación del oxígeno

[Anderson et al. 2011; Ellett 2010; Li 2007; Van der Haar 2001].

2.2.2 Fundamento Teórico: Mecanismo de transporte del oxígeno

En una membrana de intercambio iónico, el mecanismo de transporte del oxígeno es propiciado por un proceso electroquímico. Partiendo de esta base, la capacidad de separación de este tipo de materiales radica en la existencia de una elevada concentración de vacantes de oxígeno en la red cristalina del material. La conductividad electrónica de los materiales ITM juega un papel importante, ya que estos materiales no precisan de electrodos ni de un circuito externo para mantener una neutralidad eléctrica. No obstante, para que el oxígeno pase a través de la membrana es necesario:

- Crear un gradiente de potencial químico o fuerza impulsora que, en este caso, es un gradiente de presión parcial de oxígeno desde la corriente de alimentación (zona de alto potencial químico de oxígeno) al otro lado de la membrana (corriente permeado o zona de bajo potencial químico de oxígeno).
- Los aniones de oxígeno deben tener la suficiente energía como para superar la barrera energética para saltar de un sitio de la red cristalina a otro, lo cual se consigue con elevadas temperaturas de operación [Anderson et al. 2011; Ellett 2010; Li 2007].

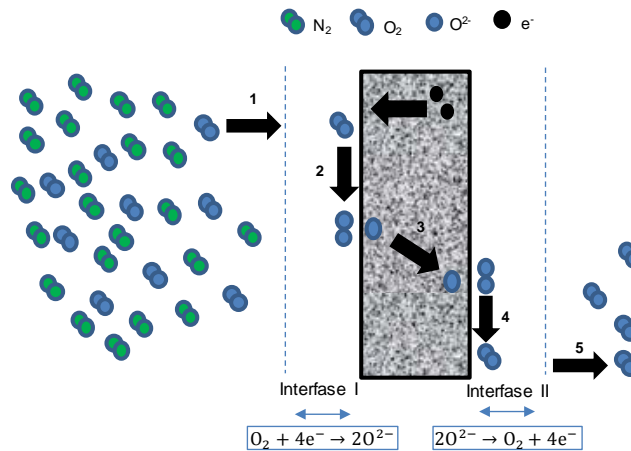


Figura 2–3 Esquema de la permeación del oxígeno a través de la membrana
[Adaptado de Da Costa et al. 2013]

Como se observa en la Figura 2–3, la membrana se divide en una zona central controlada por difusión másica (Wagner) y zonas de interfaces adyacentes, entre la fase gaseosa y la membrana, donde predominan las cinéticas superficiales. Esquemáticamente, el transporte de oxígeno ocurre mediante las siguientes cinco etapas progresivas [(Da Costa et al. 2013; A. Basiles et al. 2011; Fiaschi et al. 2005)]:

- **Etap 1 (Transporte desde el lado de alimentación):** La molécula del oxígeno es transportado desde la fase gaseosa a la superficie de la membrana por difusión.
- **Etap 2 (Disociación por reacción superficial en la interfase del lado de alimentación):** Las moléculas del oxígeno son adsorbidas en la superficie de la membrana donde, seguidamente, se disocian debido a la actividad catalítica del material cerámico.
- **Etap 3 (Transporte iónico):** Los iones del oxígeno se difunden a través de las redes cristalinas del material, impulsados por un gradiente de presión parcial de oxígeno a través de la membrana. Al mismo tiempo, los electrones se transportan en la dirección opuesta para mantener la neutralidad eléctrica de las membranas.
- **Etap 4 (Asociación por reacción superficial en la interfase del lado del permeado):** Los iones del oxígeno se recombinan en moléculas de oxígeno y se desorben desde la superficie de la membrana.
- **Etap 5 (Transporte del gas al lado permeado):** Las moléculas del oxígeno son transportadas a la corriente de permeado por difusión desde la superficie de la membrana.

Aunque la permeación de oxígeno está controlada por la difusión dentro del material y la cinética superficial en ambos lados, la mayoría de los estudios afirman que la resistencia entre la fase gaseosa y la membrana suele ser tan pequeña, que la difusión másica es el factor limitante para el flujo del oxígeno a través del material. Por tanto, el flujo de oxígeno permeado puede quedar descrito por la ecuación de Wagner (Ec 2–1) [Castillo 2011b; Bose 2009; Li 2007].

$$J_{O_2} = -\left(\frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e}\right) \frac{R \cdot T_{mem}}{16 \cdot d_{mem} \cdot F^2} \cdot \ln\left(\frac{P_{O_2, feed}}{P_{O_2, perm}}\right) \quad (\text{Ec 2-1})$$

Donde:

- J_{O_2} es el flujo de oxígeno a través de la membrana [$\text{mol/s}\cdot\text{m}^2$].
- F es la constante de Faraday [C/mol].
- d_{mem} es el espesor de la membrana [m].
- R es la constante de los gases ideales [$\text{J/mol}\cdot\text{K}$].
- T_{mem} es la temperatura absoluta de operación [K].
- $P_{O_2, feed}$, $P_{O_2, perm}$ son las presiones parciales del oxígeno en el lado de alimentación y en el lado permeado, respectivamente [bar].
- σ_i, σ_e , es la conductividad iónica y electrónica del material [S/m^2].

Analizando la ecuación Ec 2-1, se observa que existe una relación inversa entre el flujo de oxígeno y el espesor de la membrana, lo que pone de manifiesto la necesidad de diseñar membranas de película delgada que permitan maximizar el flujo de oxígeno, a la vez de reducir el área requerida de dicho material. Por contrapartida, las membranas de película delgada también deben que ser capaces de soportar las diferencias de presiones impuestas en ambos lados de la membrana para crear la fuerza impulsora de la presión parcial de O_2 . Si no es así, tendrían un coste adicional de cambio periódico. En este sentido, este parámetro fue evaluado por primera vez por Teraoka, quien propone utilizar membrana de película delgada sobre un soporte poroso que proporciona rigidez y reduce el riesgo de rotura [(A.F. Sammells, 2006]. Actualmente, la mayoría de los materiales ITM tienen un espesor característico entre 200-300 μm [Dhavanesan et al. 2014; Donkelaar 2015; Hunt 2015; M. Lipińska-Chwalek et al., 2013; Ellett, 2010].

Otra variable que juega un papel fundamental sobre el flujo de oxígeno permeado es la temperatura, siendo 800 – 900 $^{\circ}\text{C}$ valores típicos para este tipo de materiales. Como se observa en la ecuación de Wagner, la cantidad de oxígeno que atraviesa la membrana es proporcional a la temperatura de operación. Sin embargo, diferentes materiales ITM soportan diferente temperatura de funcionamiento

debido a sus propiedades físicas [Médécine et al., 2011]. Por tanto, resulta de gran interés estudiar aquellos materiales (Figura 2-4) que sean capaces de soportar grandes temperaturas sin sufrir fracturas mecánicas. En este sentido, se realizará un estudio bibliográfico en la sección 2.2.4 sobre los materiales que, a fecha de hoy, se están investigando para este tipo de aplicación industrial.

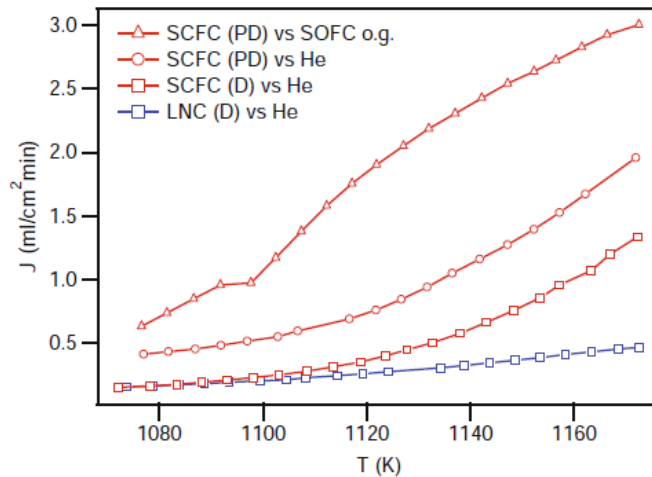


Figura 2-4 Dependencia de la temperatura con el flujo de oxígeno de algunos de los materiales utilizados en las membranas de intercambio iónico [Bose, 2009]

En cuanto a la conductividad, el paso de oxígeno a través de la membrana se ve favorecido con materiales que presenten elevadas conductividades. Los factores responsables de la conductividad iónica y electrónica son diferentes e independientes entre sí. Por un lado, la conductividad iónica, que controla la tasa de permeación de oxígeno, se relaciona a menudo con la estructura cristalina y es generada por la introducción de vacantes de oxígeno en la matriz de la membrana. En el caso de σ_e , su generación es mediante la formación de huecos electrónicos, permitiendo la circulación de e^- entre los cationes de la estructura, compensando la conducción de iones de oxígeno [García 2012; Sunarso et al. 2008]. Comúnmente, los

valores de movilidad de electrones son aproximadamente de dos o tres órdenes de magnitud mayor que la de los iones [Sunarso *et al.* 2008]. Por tanto, se puede asumir que la conducción iónica será la dominante, pudiendo expresar el flujo de oxígeno permeado con la aproximación de Arrhenius [Castillo 2011b; Engels *et al.* 2010], llegando a la siguiente expresión:

$$j_{O_2} = C_{Wagner} \frac{T_{mem}}{d_{mem}} \cdot e^{(-K_{Wagner}/T_{mem})} \cdot \ln \frac{P_{O_2 feed}}{P_{O_2 perm}} \quad (Ec 2-2)$$

Donde C_{Wagner} , K_{Wagner} son constantes de Wagner características del material que compone a la membrana y que se determinan experimentalmente en un rango de temperatura elevado. En base a las referencias bibliográficas [Castillo 2011b; Engels *et al.* 2010], los valores disponibles de C_{Wagner} y K_{Wagner} son iguales a $1,004 \cdot 10^{-8}$ (mol/cm·s·K) y 6.201 K, respectivamente.

Finalmente, el flujo de oxígeno es directamente proporcional a la fuerza impulsora³. De manera que, cuanto mayor sea la diferencia entre las presiones parciales del oxígeno, mayor será la cantidad de oxígeno permeado. La fuerza impulsora se consigue mediante la generación de vacío o mediante el empleo de una corriente de arrastre que circula en Iso- o Contra-corriente respecto a la de alimentación (Figura 2-5) [Morska, Kotowicz, and Michalski 2012; Hashim, Mohamed, and Bhatia 2011; M. Gambini 2011; Castillo 2011b; Engels *et al.* 2010; Franz Beggel, Stefan Engels, Michael Modigell 2009].

³ Llámese fuerza impulsora a la diferencia de presiones parciales de oxígeno a ambas caras de la unidad ITM.

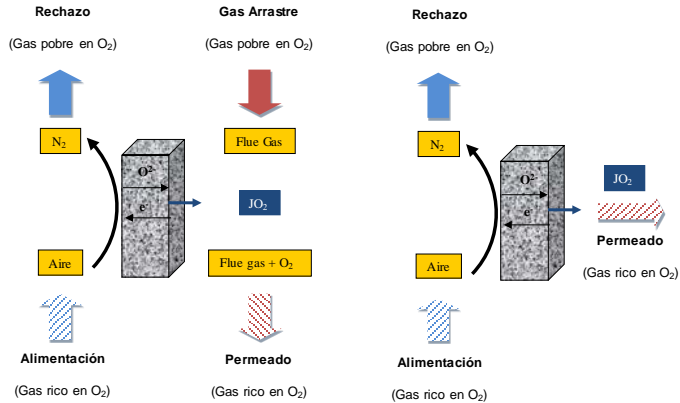


Figura 2–5 Esquema básico de la separación de O_2 a través de una ITM con gas de arrastre en contracorriente (modo 4-end) y mediante vacío (modo 3-end) [Adaptado de Stadler et al. 2011; Franz Beggel, Stefan Engels, Michael Modigell 2009]

En resumen, para llevar a cabo la integración al proceso de oxidación, es necesario desarrollar un sistema ITM cuyas condiciones de operación, basadas en la ecuación de Wagner, se determinan basándose en los requerimientos de oxígeno a producir, las características del módulo de membrana (geometría y materiales principalmente) y la configuración⁴ del sistema ITM establecido.

En cuanto a la configuración del sistema de ITM, existen diferentes alternativas (sección 2.2.3), aunque los objetivos perseguidos son los mismos:

- Alcanzar las condiciones de presión y temperatura necesarias para un correcto funcionamiento de la membrana: máximo flujo de oxígeno y pureza de O_2 .
- Maximizar el aprovechamiento energético para reducir los costes de operación.

Tanto la geometría como las características del módulo de la unidad ITM, son aspectos que serán descritos y analizados en la sección 2.2.4.

⁴ Se entiende por “Configuración del sistema ITM” a la disposición adoptada por la membrana más sus equipos auxiliares, los cuales proporcionan las condiciones de presión y temperatura requeridas para, por un lado, generar la fuerza impulsora que separa el oxígeno del aire a través de la membrana y, por el otro, facilitar su integración ITM a la unidad de producción de energía eléctrica.

2.2.3 Conceptos y condiciones de operación

En general, una membrana cerámica ITM se describe como una barrera permanente donde la permeabilidad y la separación son los indicadores más importantes que afectan al rendimiento. En este sentido, tal como se comentó en la sección anterior (sección 2.2.2), las condiciones de operación son aspectos cruciales que afectan a la permeabilidad, consiguiendo un mayor flujo de oxígeno permeado a través de la membrana. En este caso, las condiciones típicas de presión y temperatura son 7-20 bar(a) y 600-1.100°C, respectivamente [Lemes-Rachadel *et al.* 2014; García 2012; Allam *et al.* 2005; Allam 2009; Armstrong 2002].

A fin de estudiar el efecto de las condiciones de operación, a continuación, se analizarán las diferentes configuraciones de sistemas ITM propuestas en la literatura. En cada una de las configuraciones analizadas, se fijará un modo de alcanzar la temperatura y diferencia de presiones parciales de O₂ requerida para la operación de la misma, generando una corriente de comburente acondicionada y válida para su alimentación a una caldera de oxidación.

- **Configuración 1 (Conf-1)** [Stadler *et al.* 2011; Engels *et al.* 2010; Pfaff and Kather 2009; Foy 2007]:

En la imagen de la izquierda mostrada en Figura 2-6 se representa el diagrama de la Configuración 1 (Conf-1), indicando la numeración de cada corriente (Cor n°). Atendiendo a dicho esquema, para reducir la presión parcial de oxígeno en el lado del permeado, se utilizará un arrastre con gases de combustión procedentes de la caldera del proceso de oxidación en contracorriente con la alimentación de la membrana (Cor 6). Se dispone de un intercambiador tipo Gas-Gas (INT-1a) en el que la corriente de salida de la membrana que contiene el O₂ permeado (Cor 7) se emplea para incrementar la temperatura de la corriente de aire comprimido hasta el valor requerido para la alimentación a la membrana (Cor 3). A pesar de que, con ese intercambio, la temperatura de los gases de combustión disminuye, excede los límites operativos de la soplante del quemador (SOP-1a). La temperatura máxima que puede soportar dicha soplante ronda los 500-600°C [Stadler *et al.* 2011] aunque, desde un punto de vista económico, la temperatura óptima de entrada a la soplante se encuentra entre 300-400°C [Stadler *et al.* 2011]. Para disminuir esta temperatura, en esta configuración, se utiliza un economizador

(**ECO_{c,a}**) que precalienta una corriente de agua que será incorporada al ciclo de vapor del proceso de oxidación [Castillo 2011b, 2011a; Stadler et al. 2011; Pfaff and Kather 2009].

Por otro lado, con objeto de aprovechar la energía residual de la corriente de rechazo (Cor 9), esta se conduce a la turbina de recuperación **TUR_m** que, junto con el compresor de aire de alimentación **COM_m**, constituye un grupo turbo-compresor. Este modo de aprovechamiento energético se repetirá en todas las configuraciones.

- **Configuración 2 (Conf-2):**

En la imagen de la derecha mostrada en Figura 2-6, se recoge el esquema de la Configuración 2 (Conf-2) [Carbo et al. 2009], indicando la numeración de cada corriente (Cor n^o). Al igual que en la Configuración 1, Conf-2 emplea como gas de arrastre del permeado los gases de combustión circulando en contracorriente con la alimentación de la membrana (Cor 13).

La corriente de aire a alta presión (Cor 2) es precalentada en un intercambiador gas-gas (**INT-1a**) con la corriente de rechazo de la membrana (Cor 6) que es conducida, a continuación, a la turbina de recuperación (**TUR_m**). Tras este precalentamiento, la corriente de aire (Cor 4) es introducida en un combustor de gas natural (**COMB-1**) para alcanzar la temperatura de operación de la membrana.

Antes de ser empleada para el arrastre del permeado, la corriente de gases de combustión (Cor 12) es precalentada en un intercambiador gas-gas (**INT-2a**) con la corriente de salida de la membrana rica en O₂ (Cor 9) que, del mismo modo que en la Configuración 1, es enfriada posteriormente hasta la temperatura de operación de la soplante de impulsión (**SOP-1a**).

- **Configuración 3 (Conf-3):**

El diagrama de la Configuración 3 (Conf-3) se presenta en la imagen de la izquierda de Figura 2-7 [Carbo et al. 2009; Mancini 2011; Foy 2007; Kluiters 2006], indicando la numeración de cada corriente (Cor n^o). En este caso, el arrastre del permeado se realiza con una corriente de gases de combustión (Cor 7) que, al contrario que en las Configuraciones 1 y 2, circula en isocorriente respecto de la alimentación a la membrana (Cor 3).

Para alcanzar la temperatura de operación de la membrana, el aire comprimido (Cor 2) se calienta con la corriente de gases de combustión (Cor 6) en

un intercambiador gas-gas (**INT-1a**). El rechazo (Cor 4) pasa directamente a la turbina de recuperación (**TURm**).

Aunque esta configuración aparece en varias referencias [*Mancini 2011; Foy 2007; Kluiters 2006*] no contemplan cómo adecuar las condiciones de presión y temperatura de la corriente permeado (Cor 11) de cara a su alimentación al proceso de combustión. En este sentido, podrían emplearse cualquiera de las opciones contempladas en las configuraciones anteriores. Por otro lado, esta configuración tampoco analiza ni considera el equipo necesario para alcanzar la presión fijada a la entrada de la membrana (**MEM**), lo que supondría un consumo energético adicional en el proceso y un aspecto a tener en cuenta a la hora de seleccionarlo como alternativa en la integración del proceso oxidación.

- **Configuración 4 (Conf-4):**

En la imagen de la derecha de Figura 2-7, se muestra el diagrama de la Configuración 4 (Conf-4). En este caso, las corrientes de aire de alimentación (Cor 1) y de rechazo (Cor 6) presentan un tratamiento idéntico al de la Configuración 2 [*Mancini 2011; Engels et al. 2010; Carolan et al. 2001*].

Por otro lado, en lugar de emplear un gas de arrastre, como en las configuraciones anteriores, para reducir la presión parcial de O₂ en el lado del permeado, se emplea la generación de vacío mediante una bomba con la que se extrae la corriente de O₂ generada (**BV-0**). Las limitaciones operativas de esta bomba obligan a la corriente de permeado (Cor 12) a tener una temperatura a la entrada de la misma próxima a los 20°C. El salto de temperatura desde la temperatura de operación de la membrana (Cor 9) hasta 20°C se consigue mediante un sistema compuesto por un economizador (**ECOca**) y dos intercambiadores (**INT-2a**, **INT-3a**) [*Stadler, 2011*]. Una vez que la corriente de permeado (Cor 16) es enfriada, mediante el equipo **MEZCL-1a**, se mezcla con la corriente de recirculación de gases de combustión del proceso de oxidación (Cor 14). Por otro lado, al igual que en los casos anteriores, la corriente rechazo (Cor 7) se aprovechará para una recuperación energética a partir de una turbina (**TURm**).

Hay investigadores que incluyen un segundo combustor (**COMB-2**) antes de que la línea de rechazo pase por la turbina **TURm** [*Allam et al. 2005; Paul N. Dyer Steven L. Russek, Dale M. Taylor 2000*]. Aunque con esta medida se consigue un mayor aprovechamiento energético, se dispone de poca información al respecto (Figura 2-8) por lo que no se tendrá en cuenta para el estudio de este trabajo.

- **Configuración 5 (Conf-5):**

La configuración 5 (Conf-5), tal como se muestra en la Figura 2-9, es similar a la Conf-4, salvo por dos diferencias. La primera de ellas es que la temperatura de operación de la membrana se alcanza por calentamiento del aire (Cor 2) a través de un intercambiador gas-gas (*INT-1a*) más un intercambiador (*INT_{Boiler}*) situado dentro de la propia caldera del proceso de oxidación. Las especificaciones técnicas del intercambiador *INT_{Boiler}* quedarán fuera de los límites de batería de este trabajo. La segunda diferencia es que la turbina TURm se sitúa aguas arriba del intercambiador *INT-1a*.

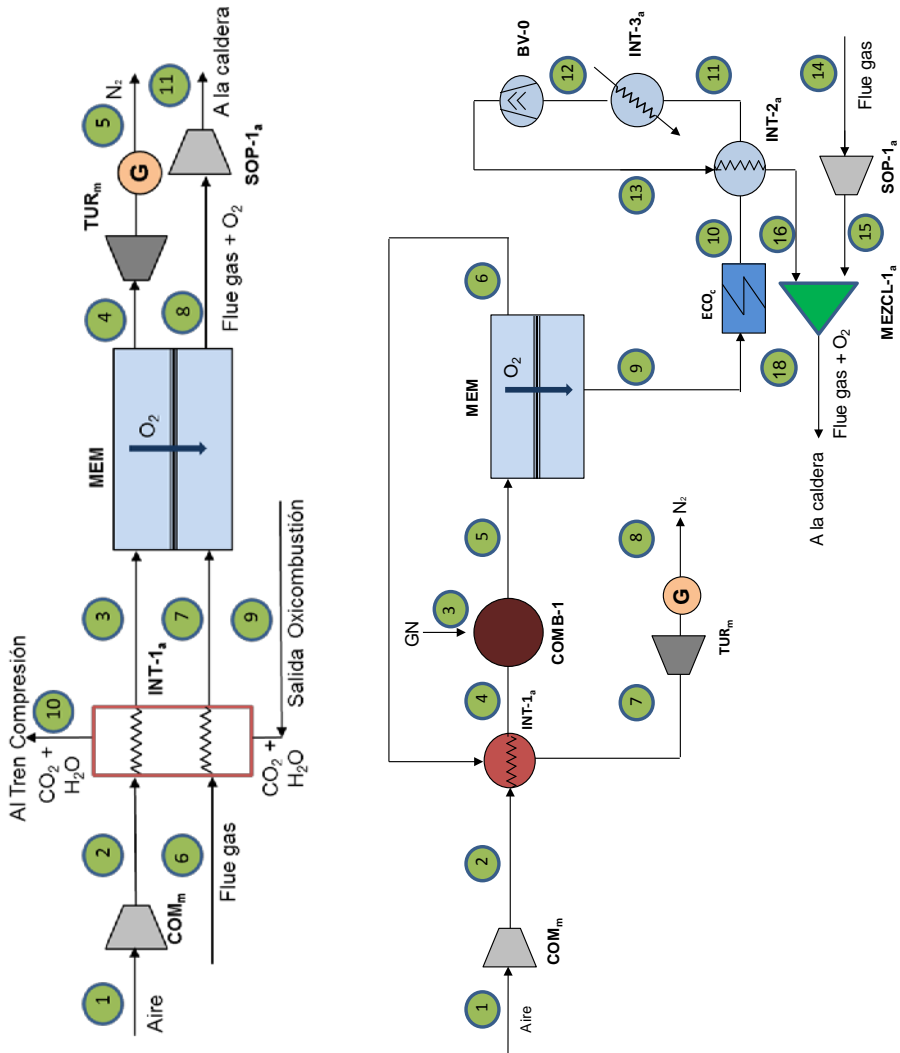


Figura 2-7 Diagramas de flujo de la operación del módulo ITM para la Conf-3 (Imagen de la izquierda) y Conf-4 (Imagen de la derecha)

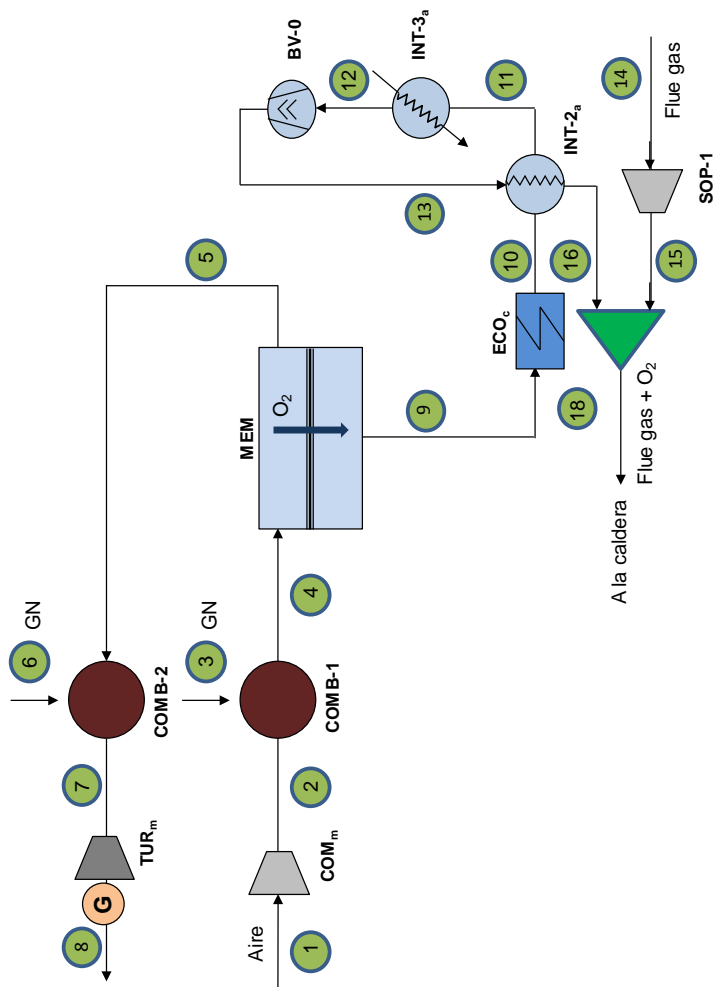


Figura 2–8 Diagramas de flujo de la operación del módulo ITM para la Conf-4 modificado

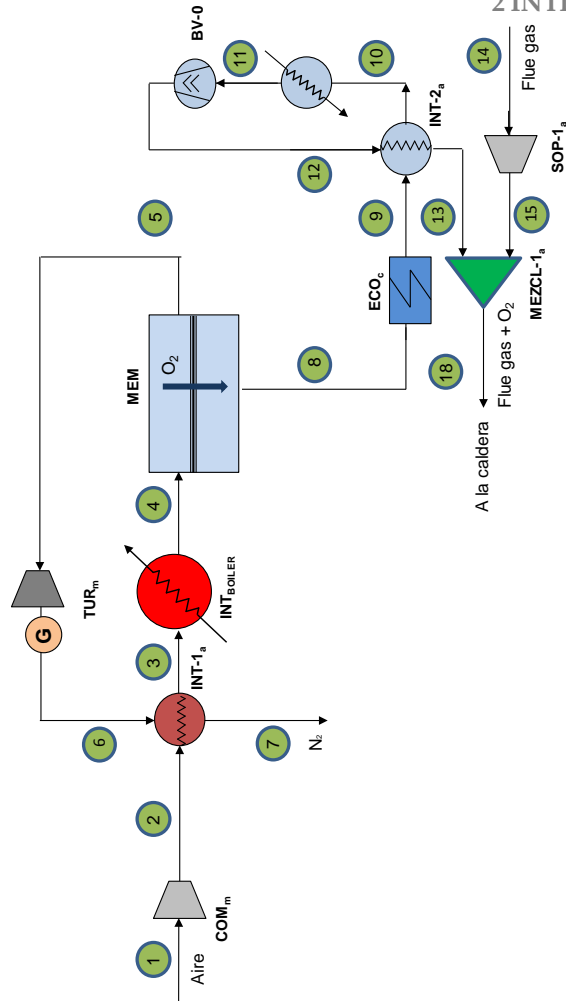


Figura 2-9 Diagrama de flujo de la operación del módulo ITM para la configuración 5 [Castillo, 2011 b; Stadler, 2011; Carbo, 2009]

Además de la configuración seleccionada para la integración del sistema ITM en el proceso de oxicomustión, existen otros parámetros que definen las condiciones de operación de la membrana [Castillo 2011b; Pffaff and Kather 2009; Armstrong 2002]. Estos parámetros son: el grado de agotamiento y el ratio de presiones parciales de oxígeno.

Grado de agotamiento (R) de la corriente de alimentación: fracción del oxígeno introducido con la corriente de alimentación que es separado por el módulo de membrana. Este parámetro se define a partir de la Ecuación (Ec 2-3) cuando la separación de O_2 sea a vacío.

$$R = \frac{y_{O_2,p} \cdot F_{perm}}{y_{O_2,f} \cdot F_{feed}} \quad (\text{Ec 2-3})$$

donde $y_{O_2,p}$ es la fracción molar de O_2 en el permeado, F_{perm} es el flujo molar de permeado, $y_{O_2,f}$ es la fracción molar de O_2 en la alimentación y F_{feed} el flujo molar de alimentación. En el caso de que se opere con arrastre de gases de combustión, se deberá restar a $y_{O_2,f}$ la fracción de oxígeno que contenga el gas de arrastre a la entrada de la membrana.

El grado de agotamiento viene limitado por la fuerza impulsora aplicada. A medida que el gas de alimentación pasa a través de la unidad ITM se irá agotando de oxígeno. La mínima fracción molar de oxígeno en el rechazo se obtendrá cuando la fuerza impulsora del proceso de transferencia se haga cero. Es decir:

$$(P_{O_2,perm} - P_{O_2,feed}) = 0 \rightarrow (P_{perm} \cdot y_{O_2,p} - P_{feed} \cdot y_{O_2,r}) = 0 \rightarrow y_{O_2,r} = \frac{P_{perm}}{P_{feed}} \quad (\text{Ec 2-4})$$

donde $P_{O_2,p}$ es la presión parcial de O_2 en el permeado, $P_{O_2,f}$ es la presión parcial de O_2 en la alimentación, P_{perm} , la presión en el lado de permeado, P_{feed} , la presión en el lado de alimentación, $y_{O_2,r}$ la fracción molar de O_2 en el rechazo e $y_{O_2,p}$, la fracción molar de O_2 en el permeado, y cuyo valor puede aproximarse a 1. El valor de $y_{O_2,r}$, calculado en Ec 2-4, representa el máximo grado de agotamiento teórico (RT), cuyo valor puede calcularse mediante la Ecuación Ec 2-5:

$$R_T = 1 - \frac{(1 - y_{O_2,f})}{y_{O_2,f}} \cdot \frac{P_{perm}}{(P_{feed} - P_{perm})} \quad (\text{Ec 2-5})$$

Para el correcto funcionamiento de una membrana ITM, el grado de agotamiento (R) se encuentra entre un 25-85% de la recuperación teórica (RT)

[Armstrong 2002]. Esto permite calcular el caudal de alimentación a la membrana a partir de la siguiente expresión [Armstrong 2002]:

$$F_{feed} = \frac{F_{perm}}{R \cdot y_{O_2,f}} \quad (\text{Ec 2-6})$$

Ratio de presiones parciales de oxígeno en la membrana (π_{Mem}): parámetro que relaciona la presión parcial de oxígeno en los extremos del proceso de separación en la membrana:

$$\pi_{Mem} = \frac{\pi_{feed} + \pi_{ret}}{2} \quad (\text{Ec 2-7})$$

donde π_{feed} es la relación de presiones parciales de oxígeno a la entrada de la membrana y π_{ret} es relación de presiones parciales de oxígeno a la salida de la membrana.

Las expresiones de π_{feed} y π_{ret} cambiarán de acuerdo al modo de operación (separación con o sin gases de arrastre en iso/contracorriente) [Castillo 2011b; Franz Beggel et al. 2009; Pfaff et al.2009]:

a. Operación a vacío:

$$\pi_{feed} = \frac{PO_{2,feed}}{PO_{2,perm}} \quad (\text{Ec 2-8}) \quad \pi_{ret} = \frac{PO_{2,ret}}{PO_{2,perm}} \quad (\text{Ec 2-9})$$

b. Operación con gases de arrastre en contracorriente:

$$\pi_{feed} = \frac{PO_{2,feed}}{PO_{2,perm}} \quad (\text{Ec 2-10}) \quad \pi_{ret} = \frac{PO_{2,ret}}{PO_{2,FG}} \quad (\text{Ec 2-11})$$

Donde $PO_{2,FG}$: es la presión parcial de oxígeno en el gas de arrastre.

c. Operación con gases de arrastre en isocorriente:

$$\pi_{feed} = \frac{PO_{2,feed}}{PO_{2,FG}} \quad (\text{Ec 2-12}) \quad \pi_{ret} = \frac{PO_{2,ret}}{PO_{2,perm}} \quad (\text{Ec 2-13})$$

Teniendo en cuenta todo lo anterior, a continuación, se adjuntan las Tablas 2-3, 2-4 y 2-5, que resumen los datos operacionales disponibles en la bibliografía para cada configuración descrita. Además de los parámetros anteriormente definidos, en las tablas se incluyen las temperaturas T_{feed} y T_{perm} correspondientes a alimentación y permeado respectivamente.

Tabla 2-3 Condiciones de operación de sistemas ITM para su integración en procesos de generación eléctrica en modo oxidación

| Parámetro | Referencias | | | | |
|--------------------------------|---------------------------|------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | <i>Dorris et al. 2016</i> | <i>Chen 2014</i> | <i>Kotowicz et al. 2014</i> | <i>Chiesa et al. 2013</i> | <i>Morska et al. 2012</i> |
| $T_{feed}/T_{perm}(^{\circ}C)$ | 500/500 | 950/ | 850 | 800/800 | 750-850 |
| $P_{feed}/P_{perm}(bar(a))$ | 1.55/1,19 | 10/1,7 | 13,82/2,46 | 10,95/- | 30-2/1 |
| R | 95 | 84 | 100 | 80 | 40-100 |
| Modo de operación | Vacío | Arrastre | Vacío | Vacío | Arrastre |
| Corrientes Alim/Perm | - | Contracorriente | - | - | Contracorriente |
| Π_{Mem}/Π_{ret} | -- | 3,53/0,336 | 1,2/- | -/- | - |
| Tipo de configuración | 4 | 1 | 5 | 5 | 1 |

Tabla 2-4 Condiciones de operación de sistemas ITM para su integración en procesos de generación eléctrica en modo oxicomustión (cont. a)

| Parámetro | Referencias | | | | |
|--------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|---------------------|----------------------|
| | Mancini 2011 | Castillo 2011a | M. Gambini 2011 | Stadler et al. 2011 | Verbaere et al. 2011 |
| $T_{feed}/T_{perm}(^{\circ}C)$ | 700/900 | 850/850 | 800/750 | 750/850 | 825-750/825-750 |
| $P_{feed}/P_{perm}(bar(a))$ | 10/10 | 10/10 | 10-20/1,2 | 20/- | 10-30/0,85 |
| R | 75-25 | 50-90 | 60-75 | 90 | 90 |
| Modo de operación | Arrastre | Vacío | Arrastre/vacío | Arrastre | Arrastre/vacío |
| Corrientes Alim/Perm | Contracorriente /Isocorriente | - | Contracorriente | Contracorriente | Contracorriente |
| Π_{Mem}/Π_{ret} | 1,52-4,26/- | 2,8-9,2/2 | - | 26/- | 20/- |
| Tipo de configuración | 1/3 | 5 | 1/4 | 1 | 1/5 |

Tabla 2-5 Condiciones de operación de sistemas ITM para su integración en procesos de generación eléctrica en modo oxidación (con.. b)

| Parámetro | Referencias | | | | | |
|---------------------------------|----------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------|------------------|----------------------------------|
| | <i>Engels, 2010</i> | <i>Beggel, 2009_a</i> | <i>Carbo, 2009</i> | <i>Pfaff, 2009</i> | <i>Doe, 2007</i> | <i>Foy, 2007</i> |
| T_{feed}/T_{perm} (°C) | 744-825/825-844 | 850-850 | 800/800 | 850/850 | 802/802 | 927-825/ 700-850 |
| P_{feed}/P_{perm} (bar(a)) | 12-17/ 0,642-0,89 | 5-20/ 0,001-0,08 | 18/- | - | 13,8/0,7 | 14,74-20/ 17,1-20 |
| R | 50-81 | 50-90 | - | 90 | 70 | 25-60 |
| Modo de operación | Arrastre/vacío | Vacío | Arrastre | Arrastre | Vacío | Arrastre |
| Corrientes Alim/Perm | Contracorriente/- | - | Contracorriente | Contracorriente | - | Isocorriente/ Contracorriente |
| Π_{Mem}/Π_{ret} | - | -/≥1 | - | 25/- | 0,13/- | 1,5-12,4/- |
| Tipo de configuración | 1/4' | 5 | 2 | 3 | 4 | 1 |

Atendiendo a la información resumida en las tres últimas tablas y, con objeto de homogeneizar los parámetros de operación para desarrollar un estudio comparativo de las distintas configuraciones ITM, se llega a las siguientes observaciones:

- La mayoría de las investigaciones utilizadas se decantan por sistemas ITM basados en la configuración 1. El 42 % de los trabajos evalúa integraciones del proceso de oxidación con sistemas ITM en modo vacío, de los cuales el 23% se inclina por la configuración 5. Como consecuencia de la poca información disponible referente a las configuraciones 3 y 4-modificada, no se tendrá en cuenta para el estudio de este trabajo.

- El valor de R oscila entre 25 y 100 %, siendo el 75 % el valor que más se repite. En los estudios donde se comparan las dos vías de crear la fuerza impulsora en una membrana ITM [M. Gambini 2011; Mancini 2011; Verbaere et al. 2011; Engels et al. 2010], siempre se fija un grado de separación R mayor en el modo 4-end.
- Con respecto al Ratio de presiones parciales, el $\Pi_{\text{Mem, promedio}}$ oscila entre 1,5 –10 y 4 – 26, para un sistema 3-end y 4-end, respectivamente.
- En cuanto a las condiciones de presión y temperatura, se observa cierta concordancia en los diferentes estudios, obteniendo un valor promedio igual a 850 °C y 15 bar en la corriente de alimentación. En el lado permeado, la condición promedio de presión entre 0,6 – 8 bar.

2.2.4 Naturaleza, composición y geometría

La naturaleza, composición y geometría del material son aspectos que, del mismo modo que las condiciones de operación, deben considerarse si el objetivo es analizar todos los aspectos geométricos para desarrollar un dispositivo ITM que permita pasar a una escala superior.

Naturaleza y composición

En el presente sub-apartado se procede a describir el estado actual de aquellos materiales cerámicos que son aptos para la fabricación de membranas de intercambio iónico. Para ello, las características que debe presentar un buen material como membrana ITM [Mancini 2011; Bose 2009; A.F. Sammells 2006] son:

- Alta selectividad y permeabilidad para el transporte de componentes específicos. En este caso, el material debe presentar una permeabilidad al oxígeno muy superior a la del nitrógeno.
- Presentar elevada conductividad de iones oxígeno, así como elevada conductividad de electrones.
- Bajo coste, bajo requerimiento energético y simplicidad operativa.
- Buena estabilidad térmica y química en condiciones operativas.
- Construcción con una capa lo más fina posible, pero con la suficiente fuerza y robustez para evitar el fallo mecánico.

En la siguiente tabla se resume los valores recomendados de cada una de estas propiedades, con vista a conseguir un correcto funcionamiento, incluyendo los valores máximos y mínimos.

Tabla 2-6 Propiedades de materiales para ser utilizados como membranas cerámicas de transporte de oxígeno [A.F. Sammells 2006]

| Propiedad | Unidad | Máximo | Mínimo | Valor adecuado |
|--|---------------------|-----------|-----------|----------------------|
| Conductividad iónica de oxígeno | S/cm | N/A | 1 | 2 – 4 |
| Conductividad electrónica | S/cm | N/A | 5 | 20 – 500 |
| Coefficiente de intercambio superficial de oxígeno | cm/s | N/A | 10^{-7} | $10^{-5} - 10^{-7}$ |
| Coefficiente de expansión térmica | ppm/k | 20 | 8 | 12 – 17 |
| Coefficiente de expansión química | % | 0,25 | -0,25 | 0 – 0,01 |
| Velocidad de deformación | cm/s | 10^{-8} | N/A | $10^{-9} - 10^{-11}$ |
| Tolerancia en CO ₂ | bar CO ₂ | N/A | 0,1 | 0,6 – 1 |

Entre los muchos tipos de estructuras disponibles, los materiales de tipo fluorita o perovskita son los mejores en términos de propiedades de permeación de oxígeno [Grabowska 2016; Blanco and Fuertes 2015; García 2012; Escolástico 2012]. Otros compuestos que disponen de buenas propiedades de conducción mixta son lo que presentan estructuras como pirocloro ($A_2B_2O_7$), brownmillerita ($A_2B_2O_5$), series Ruddlesden-Popper ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$), estructuras ortorrómbicas tipo K_2NiF_4 y compuestos tipo $Sr_4Fe_{6-x}Co_xO_{13}$. No obstante, dichos materiales no presentan tan buenas propiedades como la fluorita o perovskita, por lo que resultan de menor interés en el campo de la separación de oxígeno quedando, por tanto, fuera del alcance de esta Tesis doctoral. En la Figura 2-10, se presenta un esquema en el que se incluyen las estructuras más utilizadas para fabricar una membrana de

conducción mixta de tipo Fluorita y Perovskita, incluyendo las abreviaturas de las especies químicas utilizadas durante la síntesis del material mediante dopaje⁵. Así mismo, en dicha figura se ha incluido las especies químicas que pueden sustituir, total o parcialmente, a las especies principales que constituyen a la estructura de la membrana.

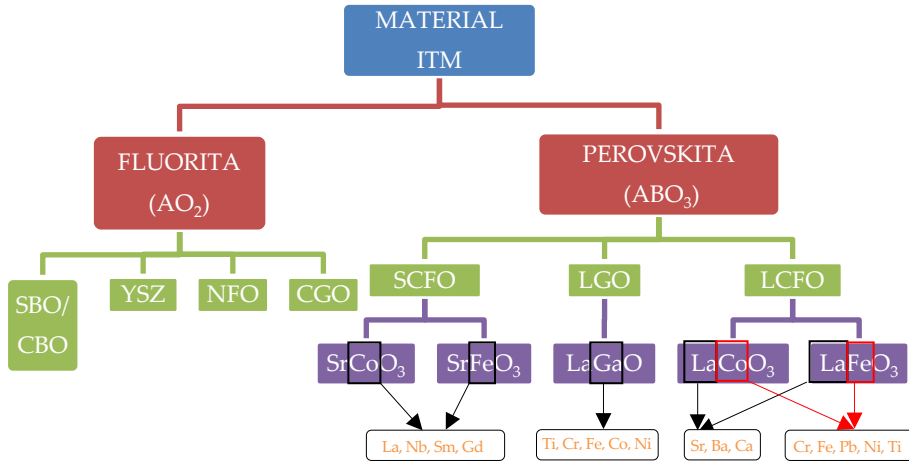


Figura 2–10 Estructuras químicas típicas de una membrana ITM, incluyendo las especies químicas que pueden utilizarse para el dopaje [*Elaboración propia*]

A continuación se procede a describir las características, ventajas e inconvenientes de cada una de las estructuras incluidas en la Figura 2-10:

- Fluorita

La estructura tipo fluorita (AO_2), consiste en una estructura cúbica (Figura 2–11) de caras centradas donde todas las posiciones tetraédricas simples están ocupadas por los aniones mientras que los cationes forman un empaquetado cúbico compacto. De esta manera, los cationes tienen una coordinación hexaédrica y ocupan los vértices, dejando a los aniones en el centro.

⁵ Llámese “dopaje” a la adición de una cierta cantidad de distintas especies químicas durante la síntesis de la membrana ITM.

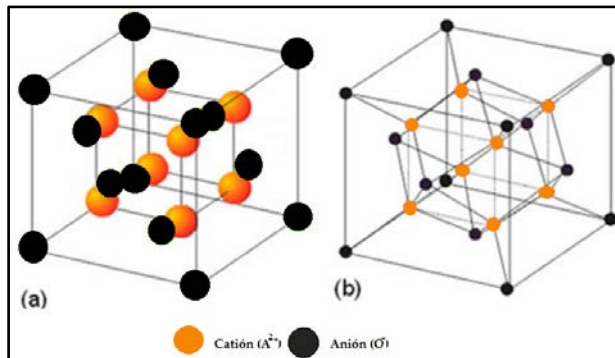


Figura 2–11 Estructura de la fluorita: 3 dimensiones (imagen de la izquierda), proyección sobreplano (imagen de la derecha) [Adaptado de T.C 2006]

Un aspecto a destacar de los materiales con estructura fluorita es que poseen alta conductividad eléctrica, debido principalmente a la movilidad de los iones de oxígeno. Además, tiende a presentar cationes ocupando todos los sitios catiónicos mientras que muchos de los espacios de oxígeno quedan vacíos. Estas vacantes de oxígeno en la estructura cristalina son los efectos puntuales dominantes y responsables de la conducción iónica, permitiendo su uso como membrana ITM [García 2012; Gil 2006].

Los materiales más conocidos de este tipo de estructura son el óxido de bismuto estabilizado (SBO) o $Ce_{1-x}B_xO_{2-x}$ (B=Lantánidos) por su elevada conductividad iónica y estabilidad química frente a materiales tipo perovskita. Así mismo, la fluorita comúnmente conocida como YSZ (óxido de circonio (ZrO_2) estabilizado con itrio (Y_2O_3)), es bastante utilizada en los procesos de separación por su bajo precio y alta disponibilidad [M. Balanguer et al. 2013; Foy 2007; Gil 2006]. Recientemente, se están realizando una serie de investigaciones en las que se realizan mezclas de materiales de fluorita $NiFeO_4$ (NFO) con $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO) con vista a obtener un compuesto estable a los gases ácidos como el CO_2 [M. Balanguer et al. 2013].

Las propiedades de estos materiales han sido ampliamente estudiados [Carolan et al. 2001; Subbarao et al.1984] y, como conclusión de estos estudio se puede decir que la principal ventaja de estos materiales es su elevada estabilidad química y térmica en comparación con la mayoría de las perovskita, lo que implica a que

sean capaces de tolerar condiciones más extremas en un dispositivo de separación de oxígeno. También muestran una buena toleración tanto al CO₂ como al vapor. La dificultad se encuentra, por un lado, en el coste de estos materiales que imposibilita su incorporación a dispositivos comerciales. Así mismo, resulta difícil encontrar un material electrónicamente conductor, lo cual conlleva que el flujo de oxígeno permeado sea inferior con respecto al grupo perovskita [Foy 2007; Carolan et al. 2001], $6 \cdot 10^{-11}$ - $1,19 \cdot 10^{-5}$ mol/scm² frente a $1 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$, respectivamente⁶.

- Perovskita

El segundo tipo de material objeto de estudio y, más comúnmente utilizado para este tipo de aplicaciones, es la **estructura tipo perovskita (ABO₃)**. Adicionalmente, este tipo de material es el nombre de un grupo de cristales que toman la misma estructura o, lo que es lo mismo, las perovskitas cerámicas (sólidos que combinan elementos metálicos con no metálicos) que tienen la disposición atómica de CaTiO₃. Por lo general, presentan comportamiento aislante y una amplia gama de propiedades ferro, piezoeléctricas, piroeléctricas y efectos electroópticos. Por tanto, estos materiales han sido utilizados como materiales eléctricos, estructurales, magnéticos y refractarios en numerosas aplicaciones [Grabowska 2016; Blanco et al. 2015].

En su forma ideal, las perovskitas presentan una expresión generalizada ABX₃, formando estructuras cúbicas compuesta por una mezcla de dos o más elementos intercalados en las posiciones A y B de dicha estructura [Médecine et al. 2011; Donkelaar 2015; Foy 2007]. Los átomos A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva), a diferencia del átomo X que son aniones no metálicos (iones con carga negativa, generalmente oxígeno). El catión A, átomo de mayor radio atómico de la estructura, se encuentra en el centro del cubo; el catión B, con un radio iónico más pequeño, ocupa los ocho vértices mientras que en el centro de las aristas de la celda cúbica se encuentran centrados los aniones del oxígeno, tal como se observa en la Figura 2-12.

⁶ Valores promedios obtenidos tras analizar los datos operativos comprendidos entre las Tablas 2-8 y 2-12

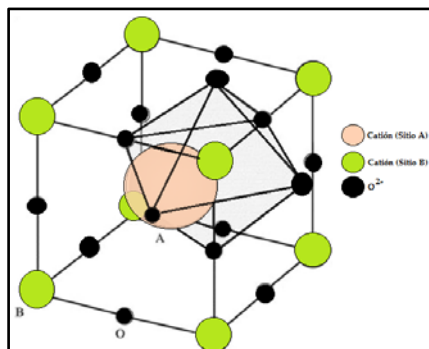


Figura 2–12 Estructura de la perovskita [Adaptado de Alarcon 2011]

En el caso de la posición A, los elementos que pueden ser utilizados son los pertenecientes al grupo de los alcalinos o alcalinotérreos como calcio, bario, potasio, estroncio o, en general, al grupo de tierras raras como el grupo de los lantánidos correspondientes a los elementos de transición interna (Figura 2-13). La selección de A se basa en lograr una baja expansión de la fase densa con la temperatura [Bose, 2009]. En este sentido, el cobre proporciona un mejor control sobre los cambios dimensionales frente a la mezcla de cobalto y hierro.

| Alcalino-térreos (A) | | | | | | | | | | Posición | | | | | | | | | | He | | | | | | | | | |
|----------------------|----|----------|----|----|----|----|----|----|----|----------|----|-----|----|-----|----|----------------|-----|--|--|----|----|---|---|----|----|--|--|--|--|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | He | | | | | | | | | |
| Li | Be | | | | | | | | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | | | | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | | | | | | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | | | | | | | |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | | | | | | | | | |
| Fr | Ra | Ac | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Uut | Ff | Uup | Lv | Uus | Uuo | | | | | | | | | | | | |
| | | Alcalino | | | | | | | | | | | | | | Lantánidos (A) | | | | | | | | | | | | | |
| | | (A) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | Ce | | | | | | | | | | | | | | Lu | | | | | | | | | | | | | |
| | | Th | | | | | | | | | | | | | | Lr | | | | | | | | | | | | | |

Figura 2–13 Elementos pertenecientes a la posición A y B dentro de la tabla periódica

En cuanto a la posición de B de la estructura de la perovskita, los elementos que pueden ocupar dicha posición son metales de transición como Fe, Mn, Cr, Mo y Co, puesto que se ha demostrado que poseen una excelente conductividad de iones de oxígeno y alta permeabilidad de este mismo gas [Leo et al. 2009]. Su estructura ortorrómbica permite que esta sea muy estable a altas temperaturas [Médecine et al. 2011; Leo et al. 2009].

En un marco donde la estructura tipo perovskita presenta una amplia gama de variantes, la mayoría de los materiales incluye familias importantes como “Sr (Co, Fe) O_{3-δ} o SCFO”, “La (Co, Fe) O_{3-δ} o LCFO” y “LaGaO_{3-δ} o LGO”. El aumento de la conductividad iónica y/o la conductividad electrónica y la mejora de la estabilidad de los materiales son las principales tareas en el desarrollo actual de los materiales y membranas, puesto que influye significativamente en la permeabilidad del oxígeno [Médecine et al. 2011; Li 2007]. Estudios recientes muestran que los materiales más prometedores son los siguientes:

1) Sr (Co, Fe) O_{3-δ} (SCFO)

Los óxidos de perovskita basados en materiales SrCoO₃ y SrFeO₃ han sido estudiados extensamente, ya que presentan una alta velocidad de permeación de oxígeno (0,023 mol/m²·s a 850°C [Li, 2007]) frente a otros óxidos. Según los estudios, las propiedades de estos materiales son muy dependientes de las composiciones químicas, pudiendo cambiar sustancialmente cuando el Sr es parcialmente sustituido por otros iones metálicos con diferentes valencias usando estrategias de dopaje. En consecuencia, el catión de dopaje y su concentración afectan notablemente al rendimiento, incluyendo la conductividad eléctrica total, el número de transferencia iónica y la estabilidad de fase. La deficiencia de cationes en el sub-conjunto B de SCFO tiene una menor influencia sobre la permeabilidad en comparación con la del subconjunto A. Tanto la permeabilidad al oxígeno como la conductividad iónica de los óxidos disminuyen al mismo tiempo que disminuyen el radio medio de los cationes en el subconjunto A. Por ejemplo, los materiales Sr_{0,7}M_{0,3}CoO_{3-δ} (M = La, Nd, Sm, Gd), la secuencia por la que se reduce es La > Nd > Sm > Gd.

Además del efecto de la conductividad iónica y electrónica, la permeabilidad a través de este tipo de materiales depende de la tasa de intercambio de oxígeno entre los óxidos y la fase gaseosa. En consecuencia, algún tipo de modificación de la superficie de los óxidos como un tratamiento con ácido podría mejorar mucho la

permeabilidad al oxígeno. Miura et al. atribuyeron este resultado a la eliminación de algunas impurezas, como SrO, por el tratamiento con ácido [Li 2007].

2) La (Co, Fe) O_{3-δ} (LCFO)

Las cerámicas basadas en la estructura llamada LCFO son otro tipo de conductores mixtos donde su conductividad iónica es mucho más baja que la electrónica (pudiendo alcanzar un valor de hasta 1.000 S/cm). Por lo tanto, la conductividad iónica es el factor limitante de caudal para el permeado de oxígeno. En comparación con el SCFO, la permeabilidad de este material es mucho menor, aunque los problemas derivados por los SCFO se ven minimizados [Médecine et al. 2011; Li 2007].

Al igual que en los materiales SCFO, los cationes de este tipo de estructuras pueden ser sustituidos parcialmente. En este caso, el catión La del material puede ser parcialmente sustituidos por cationes metálicos M²⁺ (Sr, Ba, Ca) y en el caso de la posición del catión B, la sustitución parcial por otros cationes incluyen galio, cromo, hierro, plomo o níquel. La sustitución parcial del catión B fue estudiado por Kharton et al [Li 2007] y demostraron que los flujos de permeación de oxígeno, las conductividades y expansiones térmicas de LaCo_{1-x}Cr_xO₃ disminuyen con el aumento de cromo. Su estudio demostró que la introducción de níquel en el cobalto provocaba una fuerte disminución en la conductividad iónica y un aumento de la conductividad electrónica. Finalmente, la sustitución del cobalto por titanio en los óxidos condujo a un aumento en la expansión térmica, así como de conductividades iónicas y electrónicas del oxígeno.

3) LaGaO₃ (LGO)

En el caso de las cerámicas con estructura del tipo LGO, su conductividad iónica es mucho más elevada frente a la conductividad electrónica [Kharton et al. 1999]. LaGaO₃ también muestra un coeficiente de expansión térmica relativamente baja (TEC) y un gran dominio electrolítico [Li 2007]. Kharton et al. investigaron los efectos de los diferentes dopantes catiónicos (titanio, cromo, hierro, cobalto, níquel) y las concentraciones de contaminantes sobre las propiedades fisicoquímicas y de transporte de los materiales a base de LaGaO₃. Según dichos estudios, la sustitución de Ga con cationes de valencia más altos (titanio, cromo) disminuye la conductividad iónica, mientras que pequeñas cantidades de hierro o cobalto (~ 5%)

aumentan la conductividad iónica. Las perovskitas $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ ($x=0,2-0,5$) tienen flujos de permeación de oxígeno significativos, así como coeficientes de expansión térmica [Li 2007].

En resumen, la estructura perovskita presenta una serie de características y propiedades en base a su composición ideal basada en la forma ABX_3 . El número de estructuras derivadas de la perovskita se incrementa notablemente cuando se considera la sustitución catiónica parcial en la estructura ABX_3 , dando lugar a nuevas estructuras conocidas como perovskitas complejas. Si la sustitución sólo tiene lugar en un sitio cristalográfico, por ejemplo, $\text{A}(\text{BB}')\text{O}_3$ o $(\text{AA}')\text{BO}_3$ donde A, A', B y B' son cationes diferentes, se denominan perovskitas dobles. Si la sustitución se da simultáneamente en ambos sitios, $(\text{AA}'\text{BB}')\text{O}_3$, se denominan perovskitas cuádruples como es el caso de la membrana de conducción mixta preferida cuya composición es del tipo " $\text{La}_x\text{A}'_x\text{Co}_y\text{Fe}_y\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ " [Bose 2009]. Esta composición también proporciona una resistencia superior en presencia de humedad y existen estudios en los que se describen las elecciones de los cationes A, A', B y B', en un régimen de temperatura, para superar los problemas de la degradación de los óxidos causados por el efecto del dióxido de carbono [Bose 2009]. En cuanto a impurezas como el dióxido de azufre, sería aconsejable considerarlo puesto que pueden atacar a las membranas y reducir el rendimiento y el contenido de oxígeno permeado. Aunque existen pocas investigaciones al respecto, se ha observado que cada composición de membrana tiene un umbral crítico en cuanto al SO_2 que, por encima de dicho valor, el dióxido de azufre reaccionará con alguna especie reactiva presente en el material [Bose 2009].

A continuación, en las Tablas 2-8, 2-9, 2-10, 2-11 y 2-12 se presentan los valores característicos de los materiales ITM estudiados en las últimas décadas por distintos investigadores.

Tabla 2-7 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo fluorita y perovskita registrados en la bibliografía

| Composición | Conductividad (800 -1.000°C) σ (S/cm) | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|--|---|--|---|
| 60 NF ₂ O ₄ -40 CeTb _{0,8} O _{2-δ} , 0,7 <i>mm</i> | | (12,61 – 14,84) × 10 ⁻³ | Balanguer, 2013 |
| 40 NF ₂ O ₄ -60 CeTb _{0,8} O _{2-δ} , 0,7 <i>mm</i> | | | |
| Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95} , 1,35 mm | | (6 × 10 ⁻⁷ – 5,95 × 10 ⁻³) | Ramanchabdra, 2016 |
| Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95} , 1,2-0,03 mm | | (0,05-119) × 10 ⁻³ | Zang, 2015 Corbel, 2005 |
| BaBi _{0,5} Co _{0,2} Fe _{0,3} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (2,789 – 5,589) × 10 ⁻³ | Chao, 2000 |
| BaBi _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,4} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (3,064 – 5,98) × 10 ⁻³ | |
| BaBi _{0,2} Co _{0,2} Fe _{0,6} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (29,68 – 14,8) × 10 ⁻³ | |
| BaCe _{0,4} Fe _{0,6} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (0,74 – 1,786) × 10 ⁻³ | |
| BaCe _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (0,94 – 2,902) × 10 ⁻³ | Sunarso, 2008 |
| BaCe _{0,15} Fe _{0,85} O _{3-δ} , 1,5 mm | | (1,68 – 3,891) × 10 ⁻³ | |
| BaFeCoZrO _{3-δ} , 1,5 mm | | | Doz, 2009 |
| Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} , 1,5 mm | 0,06 – 0,1 | (0,67 – 1,15) × 10 ⁻³ | Chen, 2014 Baumann 2011; Li, 2006; Chao, 2000b |
| Ba _{0,5} Sr _{0,5} Zn _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} , 1,45 mm | | (11,16 – 26,04) × 10 ⁻³ | Sunarso, 2008 |

Tabla 2-8 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía(cont. a)

| Composición | Conductividad (800-1.000 °C) σ (S/cm) | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|---|---|--|----------------------------|
| Ba _{0,5} Ti _{0,2} Co _{0,4} Fe _{0,8} O _{3-δ} , 1,2 mm | | (6,696) x 10 ⁻² | Sunarso, 2008 |
| Ba _{0,5} Ti _{0,2} Co _{0,5} Fe _{0,3} O _{3-δ} , 1,2 mm | | (4,836) x 10 ⁻² | |
| SrCo _{0,33} Fe _{0,67} O _{3-δ} , 1,5 mm | ≈ 100 | (0,89 - 2,06) x 10 ⁻² | Li, 2006 |
| SrCo _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} , 1,5 mm | ≈ 100 | (4,3 - 9,3) x 10 ⁻³ | Shao, 2008 |
| SrFeCo _{0,5} O _x , 2,9 mm | 17 - 7 | (29,68 - 14,8) x 10 ⁻³ | Balul, 2006 |
| SrCo _{0,89} Fe _{0,1} Cr _{0,01} O _{3-δ} , 1,4 mm | | 4,7 x 10 ⁻³ | Kharton, 1999 |
| SrCo _{0,85} Fe _{0,1} Cr _{0,05} O _{3-δ} , 1,4 mm | | 5,2 x 10 ⁻³ | |
| SrCo _{0,8} Ti _{0,2} O _{3-δ} , 1,4 mm | ≈ 63,1 - 100 | 4,5 x 10 ⁻³ | Li, 2006; Shao, 2008 |
| SrCo _{0,8} Ti _{0,05} O _{3-δ} , 1,4 mm | | 4,8 x 10 ⁻³ | |
| Gd _{0,6} Sr _{0,4} CoO _{3-δ} , 1,14 mm | | 1,179) x 10 ⁻² | Li, 2006; Sunarso, 2008 |
| CaFe _{0,2} Ti _{0,8} O _{3-δ} , 1,14 mm | 0,06 - 0,1 | (0,32 - 7,79) x 10 ⁻⁵ | Li, 2006; Sunarso, 2008 |
| SrCo _{0,8} Ti _{0,2} O _{3-δ} | ≈ 63,1 - 100 | | Li, 2006 |
| SrCo _{0,9} Nb _{0,2} O _{3-δ} | | 28 x 10 ⁻³ | Zang, 2008 |
| SrM _{0,3} CoO _{3-δ} , 1,4 mm | a 880 °C | (2,6 - 0,41) x 10 ⁻³ | Li, 2006 |
| M (La, Nd, Sm, Gd) | | | |

Tabla 2-9 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía a una temperatura entre 800 – 1.000°C (cont. b)

| Composición | Conductividad (800–1.000 °C) σ (S/cm) | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|--|---|--|---------------|
| $SrFeCo_{0,5}O_{3-\delta}$, 2,9 mm | 7-17 | $(18,55) \times 10^{-3}$ | Balul, 2006 |
| $Sr_{0,97}Fe_{0,8}Ti_{0,2}O_{3-\delta}$, 1,0 mm | 10 – 31,6 | $(0,66 – 3,98) \times 10^{-3}$ | Li, 2006; |
| $Sr_{0,97}Fe_{0,4}Ti_{0,6}O_{3-\delta}$, 1,0 mm | ≈ 1 | $(0,25 – 1,12) \times 10^{-3}$ | Kharton, 1999 |
| $SrLa_xCoO_{3-\delta}$, 1,4 mm ($x=0,3-0,35$) | | $(2,8 – 1,71) \times 10^{-3}$ | Li, 2006 |
| $La_{0,6}Ca_{0,4}CoO_{3-\delta}$ | | $3,54 \times 10^{-6}$ | Lemes, 2014 |
| $LaCoMO_{3-\delta}$, 1,0 mm | ≈ 800 | $1,86 \times 10^{-3}$ | Li, 2006 |
| $LaCo_{0,9}Cr_{0,1}O_{3-\delta}$, 1,4 mm | 400 – 500 | $(0,4 – 0,8) \times 10^{-3}$ | |
| $LaCo_{0,8}Cr_{0,2}O_{3-\delta}$, 1,4 mm | ≈ 355 | | Li, 2006; |
| $LaCo_{0,7}Cr_{0,3}O_{3-\delta}$, 1,4 mm | 316 – 355 | | Kharton, 1999 |
| $LaCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, 1,5 mm | | $1,1 \times 10^{-5}$ | Teraoka, 1988 |
| $LaCo_{0,4}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$, 1,5 mm | | 0 | Teraoka, 1985 |
| $LaCo_{0,6}Cr_{0,4}O_{3-\delta}$, 1,4 mm | 158 – 200 | | Li, 2006 |
| $LaCo_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$ | ≈ 1.000 | $(0,4 – 1,2) \times 10^{-3}$ | Li, 2006 |
| $LaCo_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-\delta}$, 1,0 mm | 630 – 794 | | |
| $LaFe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$, 1,0mm ($x=0,2-0,5$) | 50 – 316 | $(0,43 – 8,6) \times 10^{-4}$ | Li, 2006 |

Tabla 2–10 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía a una temperatura entre 800 – 1.000°C (cont. c)

| Composición | Conductividad σ (S/cm) | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|--|----------------------------------|--|-----------------------|
| LaCo _{0,7} Fe _{0,1} Ni _{0,1} O _{3-δ} | 630 – 660 | (0,46 – 1,08) × 10 ⁻⁵ | |
| LaCo _{0,8} Fe _{0,1} Ni _{0,2} O _{3-δ} | 760 – 800 | (1,68 – 3,20) × 10 ⁻⁵ | |
| LaCo _{0,6} Fe _{0,2} Ni _{0,3} O _{3-δ} | 530 – 580 | (0,27 – 1,17) × 10 ⁻⁵ | Li, 2006 |
| LaCo _{0,5} Fe _{0,2} Ni _{0,3} O _{3-δ} | 470 – 500 | (1,57 – 3,11) × 10 ⁻⁵ | |
| La _{0,3} Sr _{0,7} CoO _{3-δ} , 1,15 mm | | | |
| La _{0,2} Sr _{0,8} CoO _{3-δ} , 0,5 mm | | (0,32 – 1) × 10 ⁻² | Li, 2006 |
| La _{0,8} Sr _{0,2} CoO _{3-δ} , 2 mm | 0,028 – 0,003 | 5,011 × 10 ⁻⁴ | Van der Haar, 2007 |
| La _{0,5} Sr _{0,5} CoO _{3-δ} , 2 mm | 0,27 – 0,18 | 1,99 × 10 ⁻⁷ | |
| La _{0,5} Sr _{0,5} CoO _{3-δ} , 2 m | 0,2 – 0,04 | 5,012 × 10 ⁻³ | |
| La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} | 252 | (0,3 – 3,0) × 10 ⁻² | García-Fayos, 2015 |
| La _{0,4} Sr _{0,6} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} | 219 | | Li, 2006 |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} | 120 | (1,1 – 8,9) × 10 ⁻² | Bosé, 2009 |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} | 310 | (2,5 – 8,3) × 10 ⁻² | Dexter, 2009 |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} | | (1,9 – 6,6) × 10 ⁻⁴ | |
| La _{0,6} Sr _{0,8} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} | | 4,46 × 10 ⁻⁵ | |
| La _{0,2} Sr _{0,8} Co _{0,6} Cu _{0,4} O _{3-δ} | 250 – 600 | (1,2 – 6) × 10 ⁻³ | Li, 2006 |
| La _{0,9} Pb _{0,1} FeO _{3-δ} , 1,0 mm | 0,5 – 0,8 | (1 – 2) × 10 ⁻⁴ | Li, 2006 |
| La _{0,8} Pb _{0,2} FeO _{3-δ} , 1,0 mm | 2,5 – 4,0 | a 1.000 °C | Li, 2006 |
| La _{0,7} Pb _{0,3} FeO _{3-δ} , 1,0 mm | 3,5 – 5,0 | | Li, 2006 |

Tabla 2-11 Valores de conductividad y permeabilidad de materiales tipo perovskita registrados en la bibliografía (cont. d)

| Composición | Conductividad (800 – 1.000 | | Flujo de permeación J_{O_2} (mol/m ² ·s) | Ref. |
|--|----------------------------|-----------------|--|----------|
| | °C) | σ (S/cm) | | |
| La _{0,6} Pb _{0,4} FeO _{3-δ} , 1,0 mm | | ≈ 17 | | Li, 2006 |
| LaGa _{0,8} Ni _{0,2} O _{3-δ} | | ≈ 2 | (4,47 – 8,91) × 10 ⁻⁴ | Li, 2006 |
| LaGa _{0,5} Ni _{0,5} O _{3-δ} | | 20 – 32 | | |
| LaGa _{0,4} Co _{0,6} O _{3-δ} | | 12,6 – 63 | | Li, 2006 |
| LaGa _{0,6} Co _{0,4} O _{3-δ} | | 2 – 4 | | |
| LaGa _{0,85} Mg _{0,15} O _{3-δ} | | 0,02 – 0,09 | | Li, 2006 |
| LaGa _{0,4} Mg _{0,2} Cr _{0,4} O _{3-δ} | | 0,32 – 0,33 | | |
| LaGa _{0,4} Mg _{0,2} Fe _{0,4} O _{3-δ} | | ≈ 5 | | |
| LaGa _{0,4} Mg _{0,2} Co _{0,4} O _{3-δ} | | ≈ 18 | (5 – 6,31) × 10 ⁻⁴ | |
| LaGa _{0,3} Mg _{0,1} Co _{0,6} O _{3-δ} | | 79 – 126 | (0,04 – 1) × 10 ⁻⁴ | |
| LaGa _{0,4} Mg _{0,25} Co _{0,35} O _{3-δ} | | 9 – 10 | (3,8 – 5) × 10 ⁻⁴ | |

A parte de las características mencionadas anteriormente, los óxidos tipo perovskita o relacionados tienen todavía algunas desventajas como:

- Relativa baja permeabilidad al oxígeno. La velocidad de penetración de oxígeno de la mayoría de los materiales de esta clase es inferior a 0,0074 mol/m²·s (1 cm³/cm²·min).
- Presentan una mayor permeabilidad al oxígeno en condiciones oxidantes, pero es termodinámicamente y/o dimensionalmente inestable bajo grandes gradientes de potencial químico de oxígeno tales como aire o metano.
- Muestran una alta reactividad con especies de gases tales como CO₂ a temperaturas inferiores a 1.000 K, lo que lleva a la degradación de dicho

material transcurrido un tiempo. En este sentido, los materiales con niveles altos de dopaje de Sr, Ca o Ba tienen baja tolerancia al dióxido de carbono, sufriendo importantes degradaciones, como consecuencia a su gran facilidad a formar carbonatos. Por el contrario, la mayoría de las perovskitas de hierro tiene una buena estabilidad en los límites de exposición de un dispositivo de separación de oxígeno [Sammells, 2006]. Teniendo en cuenta las especies que podría estar presentes en el material perovskita, las propiedades de interés de los materiales siguen una tendencia sistemática, tal como se observa en la Tabla 2–12, donde el primer elemento enumerado da como resultado el parámetro de valor más alto y el último es el valor más bajo.

Tabla 2–12 Tendencia que presentan los elementos de la perovskita [Sammells, 2006]

| Propiedad | Elementos |
|--|------------------------|
| Conductividad iónica de oxígeno | Co, Fe, Ga, Mn, Cr, Ti |
| Conductividad electrónica | Co, Fe, Mn, Cr, Ga, Ti |
| Coefficiente de intercambio superficial de oxígeno | Co, Fe, Ga, Mn, Cr, Ti |
| Coefficiente de expansión térmica | Co, Fe, Mn, Cr, Ga, Ti |
| Coefficiente de expansión química | Co, Fe, Mn, Cr, Ga, Ti |
| Velocidad de deformación | Ti, Ga, Cr, Mn, Fe, Co |
| Tolerancia en CO ₂ | Ti, Ga, Cr, Mn, Fe, Co |

Geometría

La arquitectura de una membrana es tan variada como el tipo de material a seleccionar e, igualmente importante, para conseguir un correcto y adecuado dispositivo de transporte de oxígeno. En este sentido, el concepto de geometría puede considerarse desde dos puntos de vista: por un lado, se analizará el aspecto físico interno que presenta la membrana tras su sinterización; y por el otro, el modo de empaquetamiento que se somete el material.

Atendiendo al aspecto de la membrana, la configuración típica que suelen presentar es una estructura compuesta por múltiples capas. Cuando una membrana presenta este tipo de configuración se la denomina como membrana asimétrica. Como se ilustra en la Figura 2–14, primero se prepara una capa de un material electro-catalizador para proporcionar resistencia mecánica y una cinética apropiada para maximizar el flujo; seguido por un recubrimiento de una o más capas intermedias de poro fino para facilitar la transferencia de oxígeno fuera de la membrana; finalmente, se encuentra una capa fina y densa de la membrana soportada por una capa macroporosa [Dhavanesan *et al.* 2014; Li 2007; A.F. Sammells 2006].

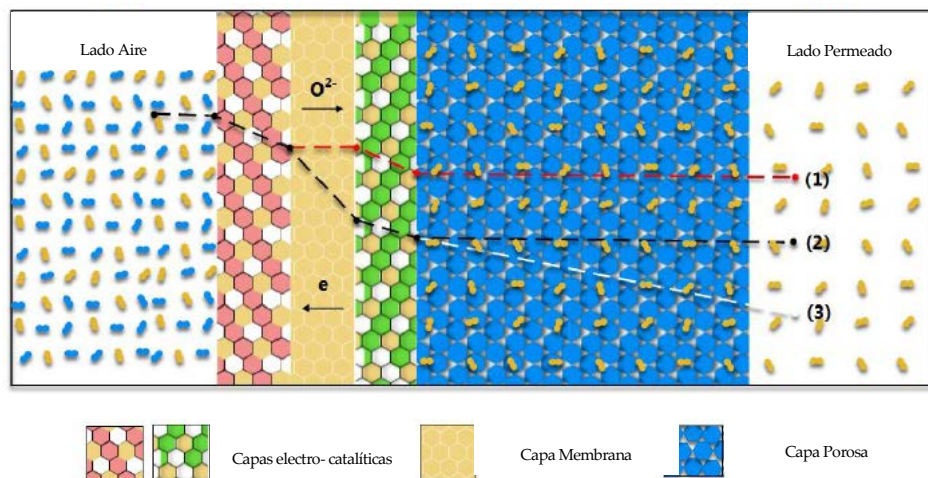


Figura 2–14 Estructura típica de una membranas de transporte iónico [Dhavanesan *et al.* 2014]

Un aspecto a destacar sobre el material poroso es que puede ser un inerte porque no es químicamente activo en el transporte de oxígeno. Esto permite el uso de materiales menos costosos y con mejores características de resistencia [Dhavanesan *et al.* 2014; Bose 2009; A.F. Sammells 2006]. Por otra parte, recientes estudios afirman que la capa electro-catalítica puede ser preparada con actividad catalítica por infiltraciones de nanopartículas de materiales porosos, dando como resultado capas catalíticas de alto rendimiento [Dhavanesan *et al.* 2014].

En cuanto al aspecto geométrico desde el punto de vista del sistema, convencionalmente el material está empaquetado en un dispositivo denominado “módulo de membrana”, el cual presenta distintas configuraciones. Las características que dicho módulo debe presentar son: alta densidad de embalaje, bajo coste de producción, bajo consumo energético y buen control ante variaciones de concentración [A. Basiles 2011; A.F. Sammells 2006]. Debe tenerse en cuenta que, aunque hoy en día, cada uno de las configuraciones existentes están diseñadas para una aplicación específica, la elección del módulo de la membrana depende de [Da Costa et al. 2013; A. Basiles 2011; Drioli et al., n.d]:

- Tipo de problema de separación.
- Facilidad de limpieza, mantenimiento y operación.
- Compactidad del sistema.
- Factor de escala y posibilidad de reemplazo de membrana.

Además del módulo y de la estructura que debe presentar la membrana, es necesario incluir un colector metálico para la recogida de la corriente permeada. Como consecuencia de la gran diferencia de presión a través del módulo, los requisitos de las juntas de “metal-cerámico” o “cuarzo-cerámico” son extremadamente exigente, pudiendo obtenerse una importante disminución en la pureza del producto ante una leve fuga. Por tanto, el sellado seleccionado debe ser químicamente resistente con características mecánicas, químicas y de expansión similar a las del material de la membrana. En este sentido, existen investigaciones que proponen un sellado de oro [García-Fayos et al. 2015; Chen 2014; Serra et al. 2013; Habib et al. 2013; Engels et al. 2010], vermiculita [Meng 2013], plata [Zhu et al. 2009] e incluso de silicona [Tan et al. 2008], aunque la mayoría se decanta por la primera opción. En cuanto a la expansión térmica, el coeficiente de la cerámica debe coincidir con el del colector metálico [A.F. Sammells 2006].

En cuanto a la tipología de los módulos se encuentran: tipo “plana con forma de disco o plate and frame”, “en espiral” o “tubulares” (Figura 2-15 y Figura 2-16), aunque las de tipo espiral no despiertan interés en las membranas ITM. Dentro de las membranas tubulares se pueden distinguir entre: fibras huecas (diámetro de fibra inferior a 0,5 mm), capilares (diámetro de fibra comprendido entre 0,5 y 10 mm) y tubulares (diámetro de fibra > 10 mm).

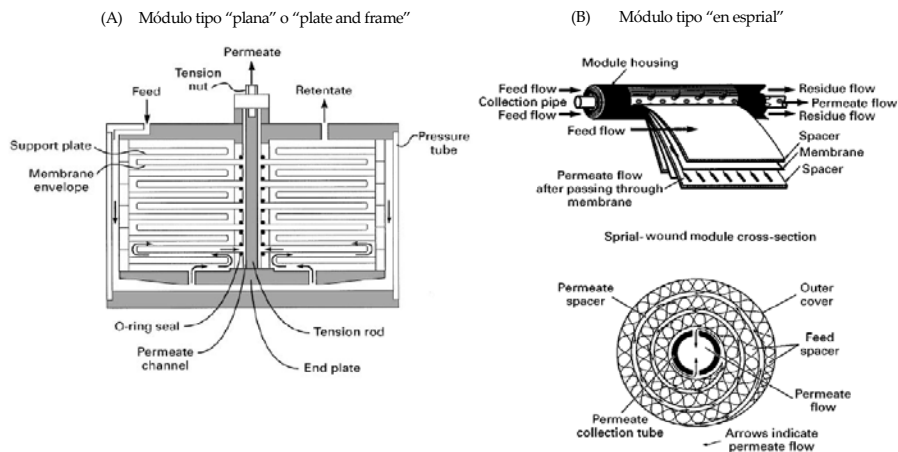


Figura 2–15 Esquemas de los módulos de (lado A) y "en espiral" (lado B) para la permeación de gases [Baker 2002]

En el diseño tipo "plate and frame", mostrado en la Figura 2-15 A, se presenta una serie de discos de membrana apilados, una encima de otras, dejando una separación entre ellas (mediante separadores) y soportados en placas conectadas por un vástago de tensión. Este tipo de membranas presentan un sencillo proceso de fabricación, utilizando métodos convencionales de prensado estático [Médecine et al. 2011]. La geometría es tal que, la alimentación que entra en un extremo del módulo, pasa secuencialmente sobre toda el área de la membrana, mientras que la corriente de permeado se recoge en un colector central. En cuanto a un sellado eficaz, este tipo de configuraciones tienen problemas para conseguirlo, debido a la elevada presión diferencial y a las elevadas áreas de sellado requeridas. Así mismo, las membranas planas pueden sufrir deformaciones del tipo flexión que, a corto plazo, pueden provocar fallos.

En el caso de los módulos de espiral, aunque su principal aplicación es la ósmosis inversa, también se está usando en procesos de ultra-filtración y separación de gases. El diseño mostrado en la Figura 2-15 B es el más común, donde la membrana se encuentra enrollada alrededor de un tubo central perforado de recogida. El módulo, a su vez, se coloca dentro de un recipiente de presión, y la

alimentación se hace circular axialmente por el módulo a través de la envolvente de membrana. Una parte de la alimentación penetra en la envoltura de la membrana, gira en espiral hacia el centro del módulo y sale a través del tubo de recogida.

Finalmente, una configuración tubular se caracteriza por presentar una geometría fácil de operar [A.F. *Sammells 2006*]. En cuanto a la tipología, el diámetro de la fibra es la principal diferencia entre membranas capilares, fibra hueca o tubulares, siendo su proceso de fabricación bastante similar y sencillo. Como se observa en la Figura 2-19, esta configuración puede presentar diferentes diseños operacionales y, básicamente, consiste en un tubo o tubos porosos recubiertos superficialmente por la membrana densa y selectiva con un soporte de acero o de plástico capaz de soportar la presión aplicada. Como consecuencia de la elevada presión diferencial, la configuración tipo tubular presenta:

- Un sellado de materiales difícil, aunque el requerimiento de área de sellado por unidad de área superficial de membrana es pequeño. La dificultad radica en las altas exigencias con respecto a los materiales, ya que tienen que operar en condiciones bastantes extremas en términos de un ambiente oxidante en combinación con una alta temperatura.
- Tensiones generadas por el gradiente de presión relativamente simétrica, dando lugar a que la cerámica esté bajo un estado de compresión.
- Si el soporte no es lo suficientemente robusto para tolerar la combinación de alta presión y temperatura, se podría tener lugar una deformación por fluencia de los tubos.

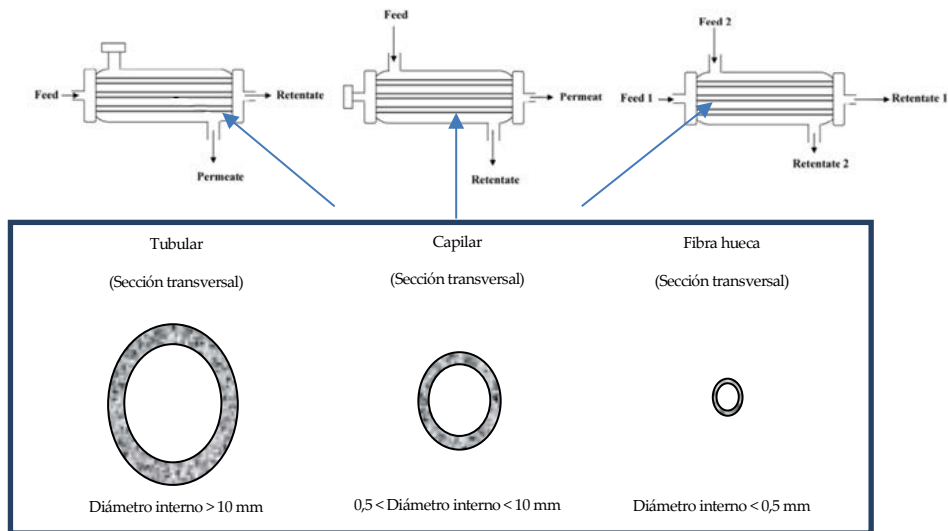


Figura 2-16 Esquemas de configuración tubular con distintos diseños operacionales
 [Jolomi 2012; Drioli et al., n.d.]

Finalmente y, para concluir con el aspecto geométrico de las membranas ITM, se adjunta la Tabla 2-13 donde se resume las propiedades y características de los módulos anteriormente mencionado. Es importante dejar claro que, sea cual sea la configuración adoptada para la separación de oxígeno, todos los diseños e investigaciones se marcan como objetivo contener la mayor área de interfase posible en un volumen reducido, conservando su integridad física y química.

Tabla 2–13 Propiedades y característica de las distintas configuraciones de módulos de membranas [Adaptado de (Drioli et al., n.d.)]

| Propiedades | Plana | Espiral | Tubular | Capilar | Fibra hueca |
|---|--|---------------|-------------------|-----------|-------------|
| Densidad de empaque (m ² /m ³) | 100–400 | 300–1.000 | <300 | 600–1.200 | >30.000 |
| Coste de inversión | Alto | Medio-alto | Alto | Bajo | Bajo |
| Tendencia al ensuciamiento | Bajo-medio | Medio-alto | Bajo | Alto | Muy alto |
| Facilidad al limpieza | Buena | Pobre a buena | Buena a excelente | Pobre | Pobre |
| Coste operacional | Alto | Moderado | Alto | Bajo | Bajo |
| Referencias | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | Hunt 2015; Nemitallah, Habib, and Mansour 2013; Armstrong 2002; Bose 2009; Meng 2013; V. Stein, P. Armstrong, T. Foster 2009; Huizing et al. 2008 | | | | |
| 2, 4 | Drioli et al., n.d. | | | | |
| 3 | Chen 2014; Kim et al. 2012; Castillo 2011b, 2011a; Médecine et al. 2011; Engels et al. 2010; Pfaff and Kather 2009; Rui, Li, and Lin 2009; Wang et al. 2016; | | | | |
| 5 | Médecine et al. 2011; Tan et al. 2008; G. H. Meng 2013; B. Meng et al. 2009; Allam et al. 2005 | | | | |

Desde un punto de vista económico, las membranas de fibra hueca, capilares y en espiral requieren una menor inversión, aunque previo a la década de los 80, tanto las membranas planas como las tubulares fueron ampliamente utilizadas [Baker 2002].

En cuanto a la densidad de empaque, las membranas de fibra hueca presentan un área de membrana grande envasadas en un pequeño volumen. Con ello y con su estructura asimétrica hacen que presenten menos resistencia a la penetración de oxígeno [Da Costa et al. 2013; Médecine et al. 2011]. Por tanto, si el objetivo perseguido es un dispositivo que garantice un elevado flujo de oxígeno

bajo unas condiciones extremas de presión y temperatura, la configuración capaz de cumplir estos requisitos es la membrana de fibra hueca. Sin embargo, su elevada tendencia al ensuciamiento, tendencia a presentar fallos mecánicos (especialmente bajo esfuerzos de vibración y fricción expuestos en un entorno industrial) y su limitación de pequeñas unidades de módulos, para evitar caídas de presión, hacen que las futuras previsiones apunten por otro tipo de módulos. En este sentido, existen investigaciones que se decantan membranas capilares ($0,5 < \varnothing < 10$ mm) o tubulares ($\varnothing > 10$ mm). Recientemente, trabajos tanto en el Instituto Fraunhofer de Tecnologías y Sistemas Cerámicos (IKTS) como en RWTH Aachen han conseguido módulos de membrana de ambos tipos con mayor escala (hasta 1 m^2 en área de membrana) [Costa, 2013]. Otro ejemplo claro de esta afirmación se puede obtener en el trabajo realizado por Vente et al. Este investigador, mediante un cálculo matemático de diferentes módulos de membranas ITM (Tabla 2-14), determinó que para un caudal de $30.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de oxígeno, el módulo que proporcionaba mejores resultados es mediante una configuración tubular [Vente van et al. 2006; Vente 2009].

Tabla 2–14 Especificación y resultados de distintas configuraciones geométricas de módulos ITM para la producción de 30.000 Nm³/h a una velocidad de 25 m/s [Vente van et al. 2006]

| Caso | 1 | 2 | 3 | 4-5 | 6-7 |
|--|-------------|---------|---------|---------------------------------|---|
| Geometría | Fibra Hueca | Tubular | Capilar | Monolito | Plana |
| dt (mm) | 1 | 19 | 10 | 100 | 250–70 |
| Otras dimensiones (mm) | w = 0,2 | w = 3 | w = 1 | w = 2 g = 2-5 s = 0,2–0,5 | d _p = 950–240 t = 8–2 z _i = 3–1 z _p = 1,5–0,5 |
| f (mm) | 10 | 10 | 10 | 40 | 5 |
| n _{pl} | - | - | - | 41 | 51 |
| l (mm) | 98 | 2500 | 1750 | 490-1230 | 840-280 |
| n _{sup} | 9042 | 1038 | 2232 | 37 | 1-10 |
| Superficie por módulo (m ²) | 2,8 | 154,8 | 122,6 | 127,8–126,5 | 54,1–42,2 |
| Geometría básica | 1797 | 32 | 41 | 39 | 93–119 |
| D _{int} (mm) | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| L _{int} (mm) | 148 | 2550 | 1800 | 540 - 1280 | 890–330 |
| D _{ext} (mm) | 2.060 | 2.060 | 2.060 | 2.060 | 2.060–2.850 |
| L _{ext} (mm) | 2.148 | 4.500 | 3.750 | 3.060–3.800 | 3.220–2.660 |
| A _a (m ² /m ³) | 30 | 81,9 | 90,7 | 543,7–232,4 | 74–273,1 |
| A _{int} (m ² /m ³) | 24 | 77 | 87 | 302–126 | 77 - 168 |
| A _{ext} (m ² /m ³) | 0,4 | 10,5 | 9,8 | 12,5–10 | 2,6–4,8 |

En el caso de las geometrías planas, son típicamente problemáticas de manejar por su naturaleza quebradiza inherente y sus elevados requisitos de sellado. No obstante y, como se mostrará en la sección 2.3.3, la configuración de demostración más exitosa ha sido el diseño de Air Products con una tecnología de chapa plana en su planta de 5 TPD.

2.3 Aplicaciones e integración en procesos de generación eléctrica

Entre las principales aplicaciones de la tecnología ITM cabe destacar: la separación de oxígeno del aire para su integración en ciclos de generación de energía con captura de CO₂ (línea de investigación de esta Tesis Doctoral), reactores de membranas catalíticas para la producción de gas de síntesis (sistemas de gasificación de carbón) y la oxidación parcial de hidrocarburos o las plantas de gas líquido (GTL) [Hashim, 2011]. En la siguiente tabla se muestra la viabilidad de los procesos de producción de electricidad, basados en membranas de intercambio iónico.

Tabla 2–15 Viabilidad de procesos basados en membranas ITM en sistemas de generación de electricidad [Adaptado de Hashim et al. 2011]

| Proceso de oxidación | Alimentación de carbón, biomasas, lodos, lechada, etc. | Gas natural, gasolina, gas de síntesis, etc. |
|--|---|---|
| Oxidación completa en un reactor de membrana | No viable, deterioro mecánico de la membrana | Viable pero caro y con dificultad en el control de la temperatura |
| Oxidación parcial en un reactor de membrana | No viable, deterioro mecánico de la membrana | Viable como generador de gas de síntesis libre de nitrógeno |
| Oxidación y separación no integrada | En principio viable, pero con incertidumbres tecno-económicamente Viable para la gasificación del carbón y probado como sustituto al proceso ASU | Viable, siendo un sistema bajo investigación por varios grupos |
| Post-oxidación en un reactor de membrana | Viable si la corriente gaseosa en N ₂ | Viable, especialmente en aplicaciones SOFC |

2.3.1 Aplicaciones industriales de la tecnología ITM para una producción de combustible sostenible

A continuación, se procede a describir el proceso de integración entre las membranas de intercambio iónico y los procesos anteriormente mencionados,

entrando en mayor profundidad en las instalaciones de generación eléctrica con captura de CO₂ en modo oxidación (sub-apartado 2.3.2) [(Hashim *et al.* 2011; Smith *et al.* 2001)].

Gasificación del carbón

Como ya se explicó en el apartado 1.1.2, la gasificación es un método de generación eléctrica mediante la transformación de materias primas (carbón, coque de petróleo de gas natural localizados en sitios aislados o geográficamente desfavorables; biomasa o desechos orgánicos), en una corriente de gas de síntesis (corriente compuesta por monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂)). Generalmente, la configuración establecida para obtención de electricidad mediante gasificación es mediante un ciclo combinado de gasificación integrada (IGCC) [Hashim *et al.* 2011]. Tradicionalmente, el proceso de obtención del comburente se lleva a cabo por medio de una destilación criogénica. Como ya se ha comentado (Sección 2.2.1), esta vía de obtención de oxígeno presenta ciertas ineficiencias que obligan a buscar otras alternativas tales como el uso de portadores de oxígeno sólido (ciclos cerrados de CaSO₄ o manganeso, níquel y hierro). Sin embargo, esta alternativa también presenta problemas relacionados a la manipulación de sólidos, a una cinética lenta y a la necesidad de depósito voluminoso [Hashim *et al.* 2011]. Desde un punto de vista más próximo a la línea de investigación de esta Tesis doctoral, se cree que la introducción de un método basado en ITM podría aumentar la eficiencia de la central eléctrica IGCC, puesto que no implica partes móviles, facilitando el proceso de operación y manejo. Prueba de ello, son los resultados mostrados en la Figura 2-17, donde se compara el rendimiento obtenido de un proceso ASU frente a un sistema ITM en un proceso de gasificación integrada en un ciclo combinado. Cabe destacar que el sistema ITM fue 2,3% más eficiente y produjo 7 MW más de electricidad que el sistema criogénico. Además, la planta de ITM requirió un 37% menos de electricidad para fabricar O₂ que la ASU criogénica.

Debe observarse que, por un lado, el gas de síntesis producido durante la gasificación se utiliza como combustible en la turbina de gas y, por el otro, el calor generado en la combustión se utiliza para generar vapor para impulsar la turbina de vapor. Para conseguir un ciclo efectivo, la unidad ITM está conectada al sistema de generación de la turbina de gas y alcanza la temperatura de funcionamiento usando la combustión directa con un gas de síntesis. El aire caliente pasa a través de la membrana dando como resultado el oxígeno, el cual tras atravesar la membrana se enfría y comprime para ser usado en el gasificador. Por otro lado, el vapor no permeado se calienta adicionalmente mediante la combustión directa antes de ser transportado a la turbina de vapor.

En pocas palabras, el uso de membranas MIEC en sistemas de gasificación de carbón resulta ser una tecnología prometedora, siempre y cuando la investigación se dirija a superar los problemas de diseño y de ingeniería relacionados con el sellado hermético y los materiales de la membrana.

Plantas de gas- líquido (GTL)

La tecnología GTL es un proceso de conversión del gas natural a hidrocarburos líquidos, limpios y útiles, con vista a superar problemas como el precio del crudo, la contaminación ambiental o la utilización de gases a distancia [Hashim et al. 2011].

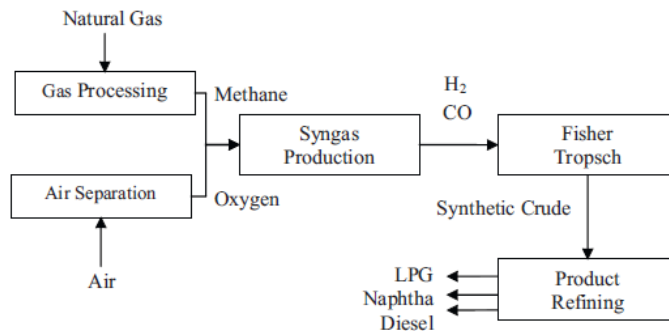


Figura 2–19: Pasos principales de un proceso comercial de GTL [Hashim et al. 2011]

Atendiendo a la Figura 2-19, los pasos principales en un proceso GTL comercial consta de: (1) separación de aire, (2) procesamiento de gas, (3) producción de gas de síntesis, (4) síntesis de Fisher-Tropsch (FT), (5) hidrocraqueo y (6)

Separación del producto. Dado que la etapa 4 requiere una corriente de elevada pureza de oxígeno, estudios de investigación sugieren que la separación de oxígeno vía ITM reduciría significativamente los costes de capital, así como ofrecer una vía de obtención de alta eficiencia para producir gas de síntesis a partir de gas natural [Hashim *et al.* 2011]. Como se muestra en la Figura 2-20, tras la generación del diferencia de potencial químico, el oxígeno atraviesa el sistema ITM y, seguidamente tiene lugar la obtención del Gas Natural, el cual se encuentra en una atmósfera reductora. Cabe mencionar que, en este caso, la estructura contiene una capa densa de material de intercambio iónico, para facilitar el paso del oxígeno; más una capa donde se incorpora el catalizador del reformado, con vista a favorecer la reacción del gas de síntesis.

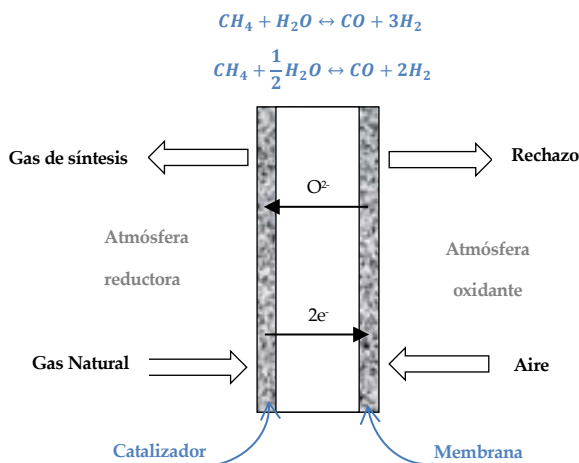


Figura 2-20: Esquema del proceso de producción de gas de síntesis [adaptado de Hashim *et al.* 2011]

2.3.2 Integración en procesos de generación eléctrica en modo Oxidación

La tecnología de oxidación, tal como se explicó en la sección 1.1.2, es un proceso de combustión con un comburente muy concentrado en oxígeno (pureza superior al 95%) y muy baja presencia de nitrógeno, consiguiendo una

concentración de CO₂ de los gases de combustión resultante muy elevada (llegando a pasar de un 17% a una concentración próxima al 70% en masa). Con todo ello se consigue, por un lado, facilitar la captura del CO₂ y, por el otro, reducir las emisiones de otros contaminantes tales como los NO_x. Una vez que se dispone de un gas con alto contenido en CO₂, es necesario comprimirlo a elevada presión (alcanzando más de 200 bar) e inyectarlo en los almacenamientos adecuados.

Al igual que en las aplicaciones anteriores y, como se ha resaltado en la sección 2.1, la separación criogénica del aire conlleva ciertas limitaciones que imposibilitan su implantación en un proceso de generación eléctrica en modo oxicomustión. En este sentido, según los resultados de Foster Wheeler o de Hong et al, el requisito para la producción de varios miles de toneladas de oxígeno es igual a 220 y 245 kWh/tO₂, respectivamente [Hashim et al. 2011]. Actualmente, gracias a las continuas mejoras en la recuperación de calor en las unidades criogénicas y a la optimización del proceso de separación, se podría reducir la demanda energética a 160 kWh/tCO₂. No obstante, estas mejoras no son suficientes para satisfacer la demanda de oxígeno en un proceso de oxicomustión a gran escala, lo que obliga a plantear otras alternativas como el uso de un sistema de membranas de intercambio iónico. En este sentido, la configuración del sistema ITM podría ser cualquiera de las alternativas planteadas en la sección 2.2.2, donde la fuerza impulsora requerida para separar el oxígeno del aire se consigue con vacío (Configuración 4 y 5) o con una corriente gas de arrastre (configuración 1 y 2) y cuyo acondicionamiento de presión y temperatura requiere de equipos auxiliares como multicompresores e intercambiadores o combustor, respectivamente.

En cuanto al emplazamiento del sistema ITM, se plantean varias opciones como es su ubicación en: salida de un proceso de filtración en caliente de partículas; tras el tren de tratamiento de final de línea de la corriente gaseosa; o incluso en la propia caldera (Figura 2-21). Dichas integraciones quedan resumidas en Tabla 2-16 y Tabla 2-17, donde varios investigadores no sólo plantean distintas configuraciones del sistema ITM sino también evalúan y analizan modificaciones en el tipo de caldera y sistema de tratamiento de final de línea durante una oxicomustión o una gasificación (en proceso IGCC).

Tabla 2–16 Alternativas para el proceso de integración entre un sistema ITM y un sistema de generación de electricidad

| Ref. | Integraciones ITM | | | Características del proceso de oxidación | | | | | |
|---|-------------------|-------------------------|--------------------|--|------------------|-------------------------------|------------|--------|--------|
| | Fza impulsora | Ubicación | Tipo configuración | Caldera & Ciclo vapor | | | Filtración | De-Nox | De-Sox |
| | | | | Tipo | MW _{ne} | $\eta_{\text{eléctrico}}(\%)$ | | | |
| Chen 2014 | Arrastre | Salida Caldera | 1 | CP | 54 | 29,6 | - | - | - |
| Chiesa et al. 2013 | Vacío | En la caldera | 5 | LFC | 616 | 39,1 | Hot filter | - | LFC |
| Markewitz et al. 2013 | Vacío | Salida tren tratamiento | n.d | LFC(SC) | 479 | 39,6 | n.d | - | FGD |
| | | | | LFC(USC) | 510 | 42,2 | | | |
| Berdowska et al. 2012 | Vacío | Salida tren tratamiento | Vacío+ ASU | CP | 600 | n.d | ESP | SRC | FGD |
| M. Kotowicz et al. 2012; Nötges et al. 2007 | Arrastre | Salida Filtración | 1 | CP | 460 | n.d | Hot filter | n.d | n.d |
| Ramasubramanian et al. 2012 | Vacío+arrastrés | Salida caldera | 1/5 | CP | 550 | n.d | | n.d | |
| Castillo 2011a | Vacío | En la caldera | 5 | CP (SC) | 493 | 40,8 | Hot filter | SRC | FGD |
| Castillo 2011b | Vacío | En la caldera | 5 | CP (USC) | 479,5 | 39,6 | ESP | SRC | FGD |
| | | | | (SC) | 510 | 42,2 | | | |
| M. Gambini 2011 | Arrastre | Salida Filtración | 1 | CP (USC) | 482,1 | 37,30 | n.d | | |
| | Vacío | | n.d | | 465 | 38,22 | | | |
| Mancini et al. 2011 | Arrastre | Salida tren tratamiento | 1 | | n.d | | | n.d | |

Tabla 2-17 Alternativas para el proceso de integración entre un sistema ITM y un sistema de generación de electricidad (cont.)

| Ref. | Integraciones ITM | | | Características del proceso de oxidación | | | | | |
|---|-------------------|-------------------------|--------------------|---|-----------------------|-------------------------------|------------|--------|------------|
| | Fza impulsora | Ubicación | Tipo configuración | Caldera & Ciclo vapor | | | Filtración | De-Nox | De-Sox |
| | | | | Tipo | MW _{ne} | $\eta_{\text{eléctrico}}(\%)$ | | | |
| Quintrell et al. 2011 | Vacío | En la caldera | 5 | n.d | n.d | 35 | | n.d | |
| Carbo et al. 2009 | Arrastre | Salida Filtración | 2 | LFC | 50 MW _{th} | n.d | ESP | - | En caldera |
| Pfaff et al. 2009; Engels et al. 2010 | Arrastre | Salida Filtración | 1 | CP | 1210 MW _{th} | 41,2 | FM | - | FGD |
| Haslbeck 2008 | Vacío | Salida tren tratamiento | 4 | CP (SC) | 550 | 29,3 | FM | - | FGD |
| Nötges et al. 2007 | Arrastre | Salida Filtración | 1 | | n.d | | Hot filter | n.d | n.d |
| Fiaschi et al. 2005 | Arrastre | En la caldera | 2 | | n.d | | | n.d | |
| (Christie et al. 2007) | Vacío | Salida caldera | 4 | CP | 250 | n.d | | n.d | |
| Ref. | Integraciones ITM | | | Características del proceso de gasificación | | | | | |
| | Fza impulsora | Ubicación | Tipo configuración | Caldera & Ciclo vapor | | | Filtración | De-Nox | De-Sox |
| | | | | Tipo | MW _{ne} | $\eta_{\text{eléctrico}}(\%)$ | | | |
| Chiesa et al. 2013; Tonziello et al. 2011; Epri 2010; Carolan et al. 2001 | Vacío | En la caldera | 5 | Gasificador | 394 297 | 48,74 37,12 | - | Nox | Sox |
| Gambini et al. 2012 | Arrastre | Salida caldera | 1 | IGCC | 297 | 37,09 | | n.d | |

Atendiendo a la información obtenida de las referencias consultadas, la mayoría de las integraciones se puede resumir en el siguiente esquema (Figura 2-21).

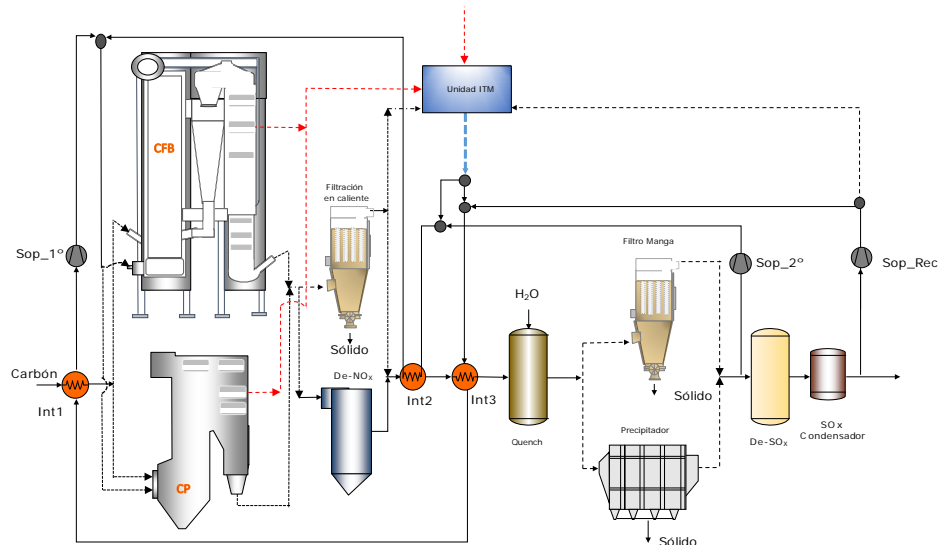


Figura 2-21: Esquema de las alternativas de integración del proceso ITM en un proceso de generación eléctrica en modo oxidación

2.3.3 Estado actual de la tecnología ITM

Una vez analizado los parámetros de mayor influencia sobre el proceso de integración entre un proceso de oxidación y un sistema ITM, a continuación, se procede a describir las principales investigaciones y proyectos desarrollados hasta la fecha. Es importante mencionar que, hoy en día, con el estado actual de la técnica, no existe ningún módulo desarrollado capaz de conseguir el caudal de oxígeno que satisfaga las exigencias de la demanda requerida por los procesos de generación eléctrica.

Air Products-Ceramatec

Air Products y Ceramatec en colaboración con el departamento de energía

de los Estados Unidos (DOE) ha desarrollado un módulo ITM a pequeña escala (0,5 t de O₂ al día) cuya implantación a escala industrial podría reducir un 35 % los costes de capital y un 60 % el consumo de energía por kg de O₂ producido respecto a los sistemas criogénicos convencionales [Médecine et al. 2011; P. A. Armstrong et al. 2005]. En la Figura 2-22, se muestra el montaje de 80 placas planas cuadradas de unos 10 centímetros de lado que se corresponde con un módulo capaz de producir 0,5 t O₂/día. En la Figura 2-23, se muestra un detalle del funcionamiento del módulo.

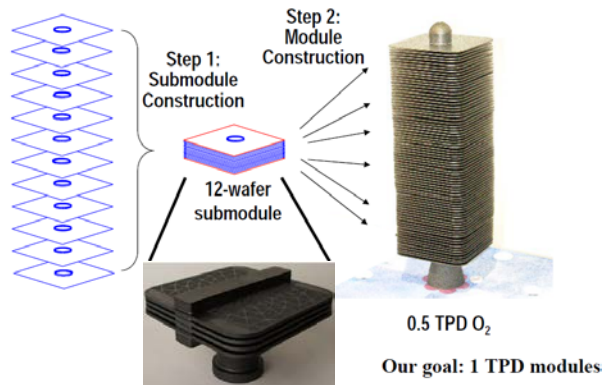


Figura 2-22: Módulo de placas planas desarrollado por Air Products and Ceramtec [Hunt 2015; Médecine et al. 2011; P. Armstrong 2002]

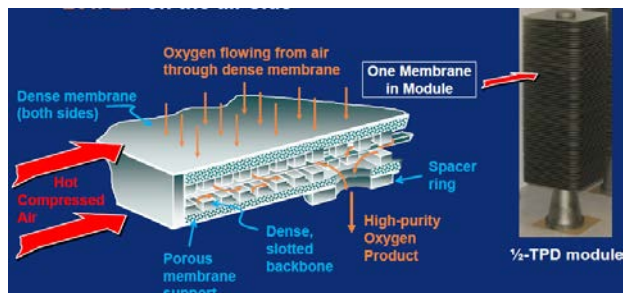


Figura 2-23: Funcionamiento del módulo OTM desarrollado por Air Products and Ceramtec [V. Stein et al. 2009]

Con la intención de dar un salto de escala, Air Products propone un diseño (Figura 2-24) que consiste en una carcasa metálica que permite alojar módulos de placas con una capacidad de 1 t O₂/día, llegando a construir un módulo piloto para 6 módulos de placas [P. A. Armstrong *et al.* 2005; V. Stein *et al.* 2009; Vente van *et al.* 2006].

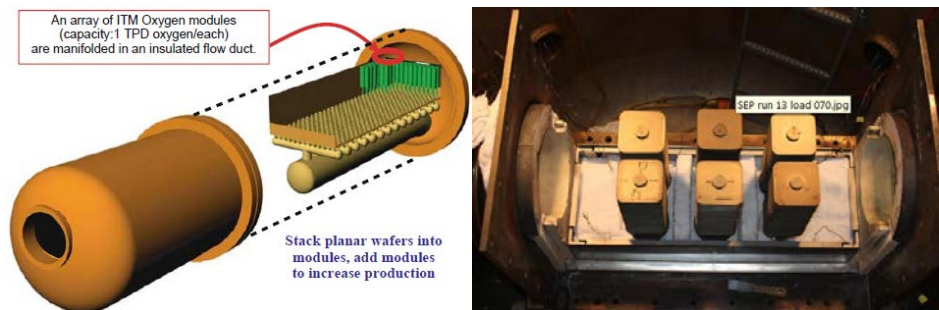


Figura 2-24: Diseño propuesto por Air Products para una capacidad de 1 t O₂/día (Izquierda) [Bose, 2009] y módulo ITM constituido por 6 bloques de placas planas fabricado por Air Products (Deracha) [V. Stein *et al.* 2009]

Durante el 2013, Air Products se encontraba en fase de diseño, construcción y operación de una instalación cerámica para satisfacer una producción inferior a 800 TPD [Repasky, 2011; Bose, 2009; Stein, 2009]. Según sus previsiones, para el 2020 se espera desarrollar sistemas ITM capaces de separar 1.000 TPD (Figura 2-25).

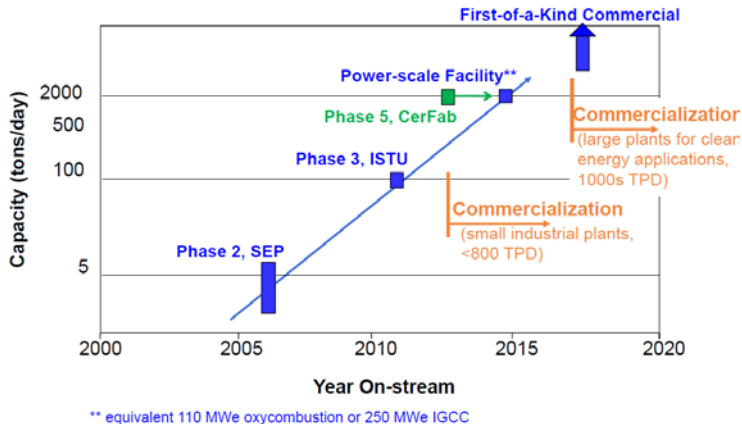


Figura 2–25 Pronóstico de la empresa Air Products para el 2020 [(Repasky et al. 2009; V. Stein et al. 2009)]

Oxycoal-AC

La universidad de Aachen, bajo el patrocinio de la empresa Oxycoal-AC, ha estudiado, a escala de laboratorio, el empleo de una perovskita tipo BSCF dentro de una carcasa tubular. Como puede verse en la Figura 2-26, el módulo fabricado consiste en un tubo de membrana conectado a dos tubos de acero de cromo-níquel (Din 1.4841) con diámetros exterior e interior de 10 mm y 8 mm, respectivamente. En el montaje, la unión de la membrana tubular con estos dos tubos se ha sellado a 1.000°C con anillas de oro. Por su interior, circulará el gas de barrido seleccionado; en este caso, He. El aire circula en contracorriente con el flujo de permeado por el interior de un segundo tubo de acero de 18 mm de diámetro interno que sirve de tubo soporte envolviendo a la membrana (lado carcasa).

La membrana tubular de tipo perovskita BSCF fue proporcionada por Hermsdorfer Institut fur Technische Keramik (HITK, Alemania) con un diámetro de 15 mm, una longitud de 100 mm y un espesor de 1 mm.

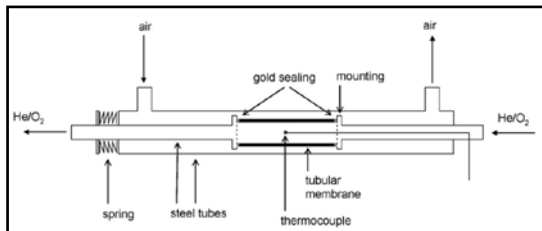


Figura 2-26 Representación del módulo tubular fabricado para el estudio realizado por la universidad de Aachen [Engels et al. 2010]

Tras el estudio de laboratorio, se realizaron una serie de simulaciones con el módulo tubular representado en la Figura 2-27. El área específica de membrana requerida para obtener un flujo de oxígeno de $0,021 \text{ mol}_{\text{STP}}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ fue de $0,34 \text{ m}^2/\text{kW}_{\text{th}}$ [Engels et al. 2010].

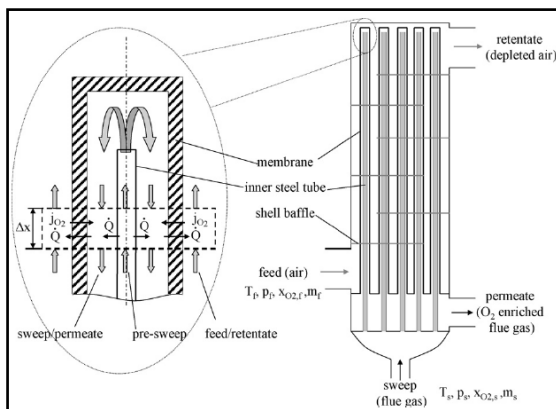


Figura 2-27 Esquema del módulo tubular objeto de simulación Módulo ITM constituido por 6 bloques de placas planas fabricado por Air Products [Engels et al. 2010]

En la Figura 2-28, se muestra el diseño propuesto por OXYCOAL-AC para la fabricación de un módulo con capacidad para producir 2,4 t O₂/d y que se basa en los estudios antes mencionados.

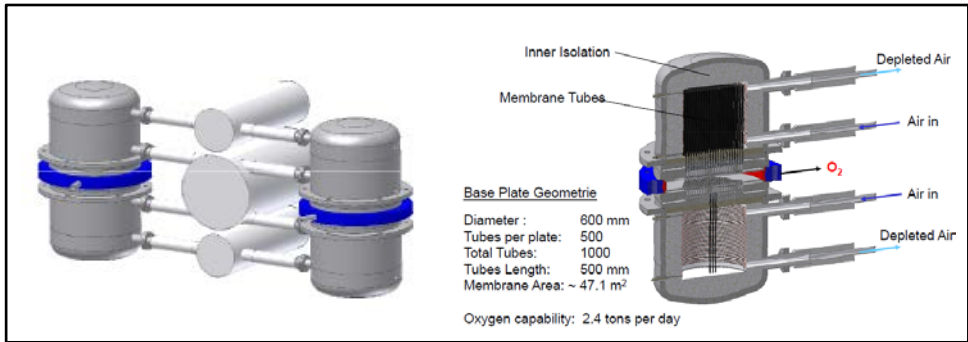


Figura 2–28 Esquema de un módulo tubular mostrado por OXYCOAL-AC [Franz Beggel et al. 2009]

Praxair

También Praxair ha estudiado una geometría tubular similar a la propuesta por OXYCOAL-AC mediante la fabricación de un módulo de 6 Nm³ O₂/h de capacidad. En las conclusiones del estudio, se destaca la simplicidad de fabricación, sellado, y distribución de flujo, que se presenta como una ventaja respecto de otras soluciones de mayor relación superficie/volumen como la propuesta por Air Products [Vente van et al. 2006].

Escuelas de Ingeniería Química de Tianjin, Shandong y Londres

En [Tan, 2010] se describe un estudio a escala de laboratorio en el que se seleccionó un tipo de perovskita (LSCF) para proceder a la construcción del módulo OTM constituido por fibras de membrana del material citado dispuestas en paralelo y empaquetadas con acero inoxidable (Figura 2-29 a, b y c y Figura 2-30). Se utilizó un sellado de silicona para el empaquetado de 7 fibras juntas.

Se observó la buena estabilidad de este tipo de perovskita (LSCF) y se consiguió un flujo de oxígeno de 1,4t/día con un grado de pureza del 99,8%. Como inconveniente se destaca como la posibilidad de ruptura de las fibras si la membrana excede de 1070 °C. Se han hecho experimentos hasta un máximo 1167 horas de funcionamiento.

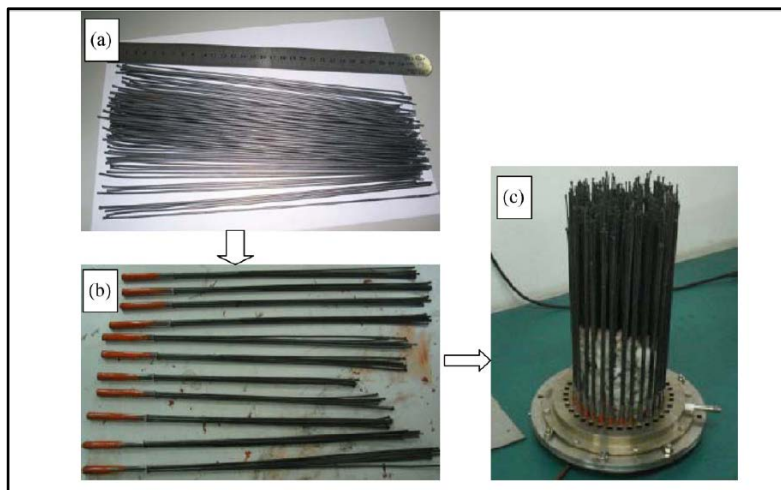


Figura 2–29 (a) Membranas de fibra hueca; (b) Empaquetado de membranas de fibra hueca; y (c) disposición de las fibras conformando el módulo [Tan et al. 2008]

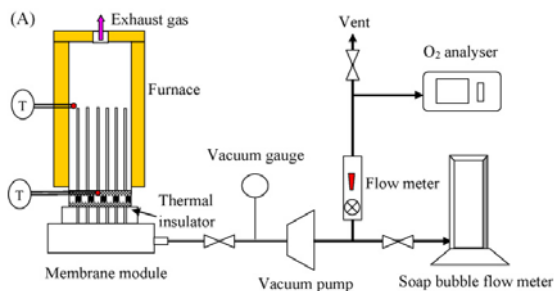


Figura 2–30 Esquema del módulo de fibra hueca con la instrumentación utilizada en la prueba de laboratorio [Tan et al. 2008]

Linde/BOC

El proceso de recuperación auto-térmica de cerámica (CAR) utiliza material de pellets de perovskita de óxido mixto como un adsorbente de O_2 en una operación de ciclo de doble lecho. El O_2 de la alimentación se ioniza y se adsorbe mientras los iones metálicos se elevan a un estado de mayor valencia proporcionando electrones.

Jaap F. Vente.

Vente (2006) llevó a cabo un estudio teórico en el que comparó los diferentes diseños de módulos OTM, cuyos resultados se pueden ver en la Tabla 2-15. En dicho estudio se incluyen los diseños presentados hasta ahora (placas planas, tubular y fibras huecas) más el módulo monolítico multicanal.

El módulo monolítico multicanal (Figura 2-31) posee una serie de multicanales con sección cuadrada en su interior por donde circula el aire de alimentación, mientras que el oxígeno circula por dentro de la membrana en contracorriente. Su relación área de interfase/volumen es de $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ y tiene buenas propiedades mecánicas. Se considera un diseño muy compacto y con facilidad para la fabricación. Sin embargo, la gran desventaja de este tipo de estructura es la dificultad de distribuir adecuadamente los gases en su interior [Mancini 2011].

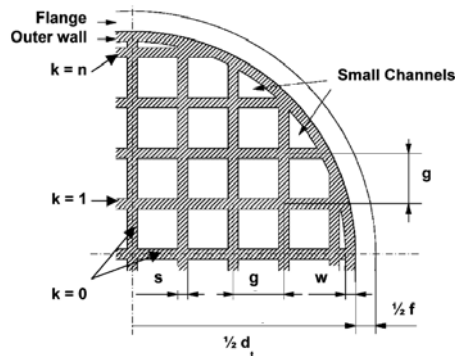


Figura 2-31 Sección de un módulo monolítico multicanal [Vente van et al. 2006]

El estudio concluye que los sistemas tubulares son el diseño óptimo para todas las condiciones investigadas [Vente van et al. 2006].

Proyecto AZEP (Proyecto avanzado de planta de emisiones cero)

El concepto AZEP propone una opción más rentable y, por lo tanto, más eficiente en una planta avanzada de cero emisiones. El punto de investigación se encuentra en integrar un reactor MCM a una turbina de gas convencional [Hashim et al. 2011; Colombo et al 2009; Sundkvist et al. 2001]. Esencialmente, el reactor MCM combina los procesos de separación de oxígeno, combustión y transferencia de calor, reemplazando al quemador convencional en una planta estándar de turbina de gas (Figura 2-32). El diseño del reactor de membrana es una combinación de intercambiador de calor monolítico multicanal de sección cuadrada y una membrana cerámica de transporte de iones (ITM).

La viabilidad de este concepto fue llevada a cabo por ALSTOM Power y Norsk Hydro, quienes acordaron las características de rendimiento estimado. Seguidamente, se incorporaron otros socios con competencias complementarias, llegando a un consorcio compuesto por ALSTOM, Norsk Hydro, Borsig, FCT, EniTecnologie, Paul Scherrer Institut, Univ. De Ulster, KTH, LTH.

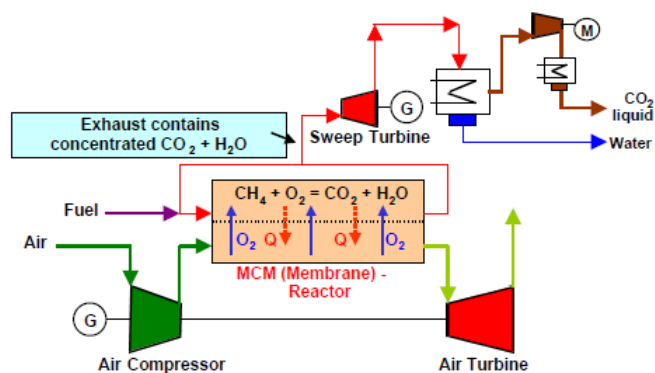


Figura 2-32: Esquema del concepto AZEP [Sundkvist et al. 2001]

Unas de las principales ventajas de esta tecnología es que puede utilizarse tanto para ciclos de emisiones cero (AZEP100 o AZEP con captura 100% de CO₂) como para ciclos de emisiones parciales. En este sentido, las últimas investigaciones [Gunasekaran *et al.* 2014; Colombo *et al.* 2009] han propuesto variaciones de ciclos con diferentes emisiones de CO₂ para aumentar la eficiencia del proceso (AZEP XX con captura XX % de CO₂). Nótese que el proceso deja de ser útil, en el momento de que la % porcentaje de CO₂ no capturado sea tan elevada que resulte difícil de juzgar su viabilidad. En este sentido, Mancini y Mitsos propusieron una nueva unidad métrica (Figura 2-33) para múltiples objetivos con vista a juzgar su viabilidad de los ciclos de emisiones parciales [Gunasekaran *et al.* 2014].

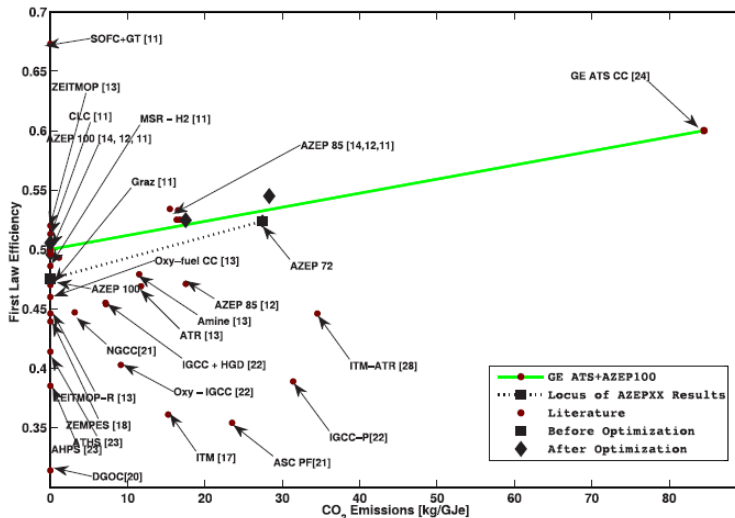


Figura 2-33 Evaluación de ciclo de emisiones parciales para los procesos de generación eléctrica híbrida (AZEPXX, ZEITMOP, AHPS), DGOC (oxicombustión de gasificación en seco), ATHS, ITM-ATR, oxicombustión con ciclo combinado (Oxi-CC), Gasificación integrada a ciclo combinado (Oxi-IGCC), oxígeno-NGCC ciclo combinado de gas natural (oxy-NGCC) [Gunasekaran *et al.* 2014]

Ciclo ZEITMOP (combinación proceso de separación de aire y combustión en ciclos de cero emisiones)

El ciclo ZEITMOP, propuesto por primera vez por Yantovski, es un proceso que incluye una unidad de membrana ITM para la separación de aire capaz de producir una mezcla de CO_2 y O_2 , y una cámara de combustión, en la que se quema CH_4 con esta mezcla [Gunasekaran et al. 2014; Hashim et al. 2011; Foy 2007]. Uno de los principales inconvenientes de esta tecnología es la temperatura que se alcanza durante el proceso de combustión, pudiendo llegar hasta los $1400\text{ }^\circ\text{C}$, ya que dañaría el material de la mayoría de las membranas ITM (Figura 2-34). En este sentido se están desarrollando nuevos materiales para que, a medio plazo, se consiga una cámara de combustión más separación de oxígeno al mismo tiempo. Sin embargo, dado el estado actual se hace necesario el enfriamiento de la cámara de combustión a una temperatura que se ajuste a las condiciones de operación apta para el sistema ITM. Dicho enfriamiento tiene un efecto sobre el trabajo y el ciclo del proceso y existen investigadores donde se han realizado estudios donde se comparan procesos a diversas temperaturas de operación en la cámara [Hashim et al. 2011; Foy et al. 2007] y, aunque sus resultados auguran que el ciclo ZEITMOP no parece tener un efecto importante en la eficiencia termodinámica del ciclo, concluyen que requieren un estudio mucho más completo para estudiar el efecto combinar sistema ITM y combustor.

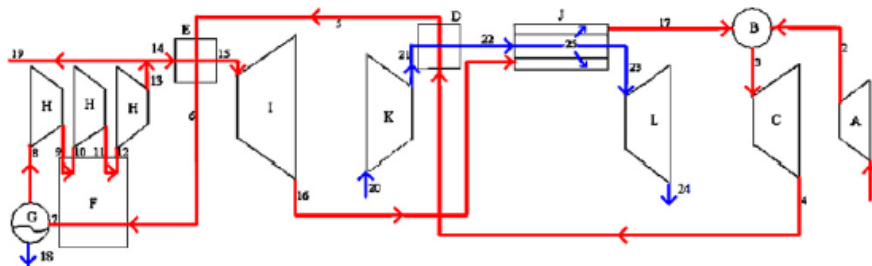


Figura 2-34: Ciclo ZEITMOP original y posibles modificaciones [(Foy and McGovern 2007)]

CAPÍTULO 3
MATERIAL Y MÉTODOS

3 MATERIAL Y MÉTODOS

En este capítulo se presenta la metodología de investigación llevada a cabo durante la ejecución de esta tesis doctoral. Concretamente, en la sección 3.1 se describe la metodología desarrollada durante la evaluación técnico-económica con vista a determinar cuál es el proceso de integración “sistema Oxidación-ITM” resulta más ventajoso de los identificados en el estado del arte (capítulo 2). Seguidamente, en la sección 3.2 se aborda la metodología adoptada en la fase experimental, incluyendo criterio de selección de materiales, descripción detallada de las instalaciones utilizadas durante la experimentación, relación de ensayos y técnicas de caracterización empleadas para la evaluación de los resultados experimentales.

3.1 Metodología de la estimación técnico-económica

Para llevar a cabo el estudio técnico-económico se ha desarrollado la metodología resumida en la Figura 3-1. Cada una de las etapas e hipótesis utilizadas para realizar este estudio quedan descritas en los sucesivos apartados.

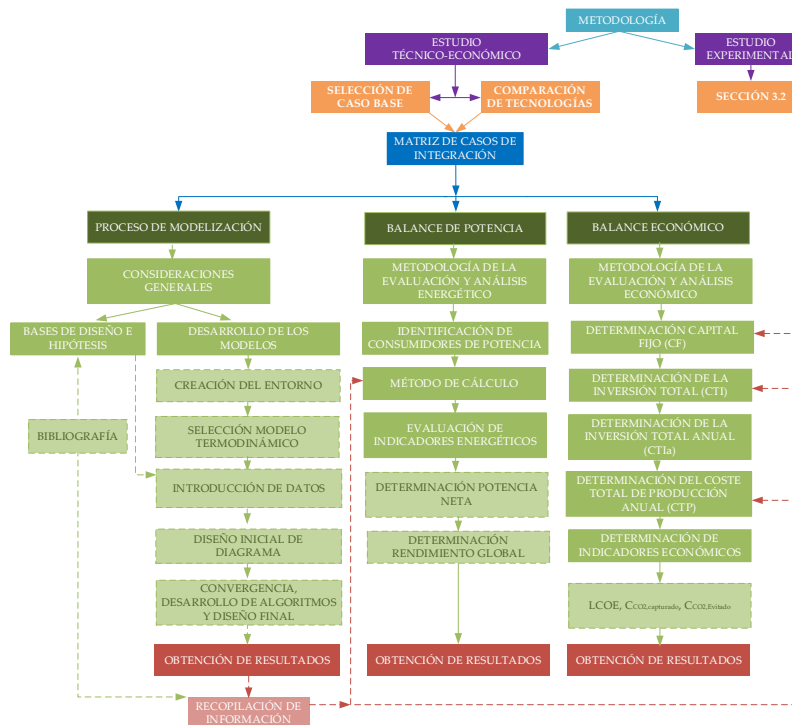


Figura 3-1: Metodología desarrollada durante el estudio técnico-económico

Analizando la Figura 3-1 y, tras la selección del Caso Base y los casos de estudio (secciones 3.1.1 y 3.1.2), la metodología desarrollada durante la estimación técnico-económica se divide en 3 importantes bloques:

- **Proceso de Modelización:** primera fase del estudio que, por medio de simulaciones por ordenador de los casos preseleccionado, se obtiene información requerida para el estudio técnico-económico. Dentro de cada modelización se han incluido las partes más importantes de un proceso de generación eléctrica (Combustión, sistema de abatimiento de contaminantes y sistema de obtención de oxígeno).

- Balance de potencia: el propósito de esta fase es evaluar y comparar las distintas alternativas planteadas en el estudio desde un punto de vista energético. En este sentido, se ha desarrollado una metodología que permite calcular los requerimientos energéticos de las principales unidades del proceso, el rendimiento global del proceso y los kgCO_2 eliminado/ kWh_{neto} .
- Balance económico: Paralelamente al balance de potencia, se ha desarrollado una metodología para estimar la inversión requerida y los costes anuales de operación. Así mismo, se han definido una serie de parámetros económicos para evaluar y determinar qué configuración resulta más ventajosa desde un punto de vista económico. Como se explica en la sección 3.1.4, algunos de los equipos contemplados durante la estimación económica se no encuentran en fase de comercialización, por lo que el procedimiento de cálculo para su estimación económica se ha basado en correlaciones o métodos de escalado a partir de investigaciones análogas a este trabajo [Cai *et al.* 2016; Oettinger 2015; Kotowicz *et al.* 2014; Chiesa *et al.* 2013; Kakaras *et al.* 2007; Koornneef *et al.* 2007; Z. Fan *et al.* 2006; Liljedahl *et al.* 2004].

3.1.1 Selección y descripción de Caso Base

Teniendo en cuenta que el objetivo general de este trabajo es la evaluación de membranas ITM como alternativas al sistema criogénico, el caso base seleccionado es un proceso de generación eléctrica en modo oxidación en el que el oxígeno suministrado a la caldera procede de una planta ASU basada en la separación criogénica del aire. Cabe decir que el desarrollo técnico-económico del Caso Base sólo es considerado desde un punto de vista teórico por medio de información bibliográfica, quedando, por tanto, su diseño y modelización fuera del alcance de este trabajo de investigación. En este contexto, la Figura 3-2 muestra el esquema simplificado del Caso Base, donde pueden distinguirse tres grandes áreas: (1) Caldera y ciclo agua-vapor; (2) sistema de depuración de gases de combustión y (3) sistema de generación de comburente vía ASU.

Wheeler [Z. Fan *et al.* 2006]. Según recientes investigaciones, las calderas LFC se han convertido en una tecnología atractiva para la generación de energía a gran escala por presentar importantes ventajas frente a las calderas de CP [Arjunwadkar, Basu, and Acharya 2016; Singh and Kumar 2016; Arias 2016; Oettinger 2015; Kotowicz and Balicki 2014; Nuortimo 2015].

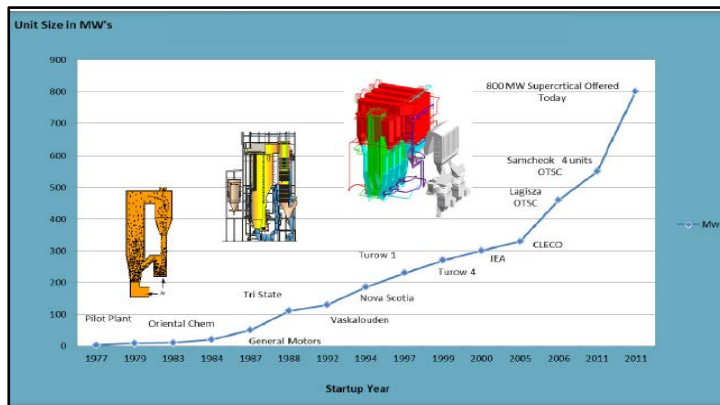


Figura 3–3 Evolución de calderas LFC de Foster Wheeler [Utt *et al.* 2012]

En cuanto al diseño, la Figura 3-4 muestra el esquema básico de ambas calderas para un diseño supercrítico. Aunque las áreas de recuperación de calor son similares, se aprecian importantes diferencias en cuanto a las características inherentes de la caldera, condiciones de combustión, temperatura y aparición de problemas como ensuciamiento, tal como se detallan en las Tablas 3–1 y 3–2.

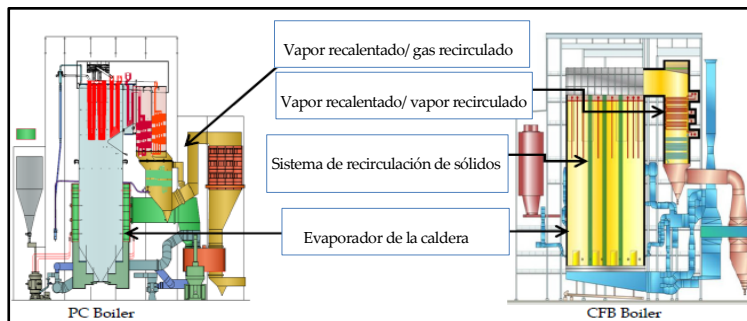


Figura 3-4 Comparación de calderas supercríticas CP & LFC [Utt et al. 2012]

Tabla 3-1 Características principales de las calderas CP & LFC [Utt et al. 2012; Kindelán et al. 2008]

| Item | CP | LFC |
|--|---|--|
| Características | Estructuralmente, se divide en dos secciones: El hogar donde hay dispuesto una serie de tubos de gran longitud con agua líquida que, durante la combustión del carbón, cambia de fase al absorber el calor por radiación; en el segundo cuerpo, los gases de combustión se enfrían por medio de transmisión de calor por convección, a medida que se consigue vapor sobrecalentado y recalentado (partes esenciales del ciclo agua-vapor) | Tecnología basada en la fluidización del carbón dentro de un lecho de material inerte (arena) en el interior de la caldera. La velocidad de fluidificación es próxima a los 7 m/s, lo que da lugar a un arrastre de sólidos, los cuales regresan nuevamente al lecho a través de un sistema ciclónico colocado a la salida de gases de la caldera. Esta recirculación aumenta el tiempo de retención de sólidos, favoreciendo un buen agotamiento de carbono y una homogeneización de la temperatura |
| Combustible (Figura 3-4) | Comúnmente se diseñan para cualquier tipo carbón, combustibles alternativos o residuales. Sin embargo, una vez que la caldera ha sido diseñada, su capacidad para maniobrar con otro combustible es escasa El carbón debe estar previamente molido, pulverizado (70% del material con un tamaño inferior a 75 micras) y arrastrado por la corriente del comburente | El retorno de sólidos a la caldera le da flexibilidad en cuanto a capacidad para quemar una amplia gama de combustibles y tolerar variaciones en la calidad del combustible. El tamaño del carbón es inferior a 2 milímetros, ya que se basan en la fluidización del carbón dentro de un lecho de material inerte (arena) en el interior de la caldera |
| Combustión | Rápida combustión con una llama abierta y sensible ante cambio repentinos de la calidad del combustible | Buena combustión con tiempos de residencia elevados |
| $T_{\text{combustión}} (^{\circ}\text{C})$ | 1.300-1.800 (dependiendo de la naturaleza del carbón) | 850-925 |

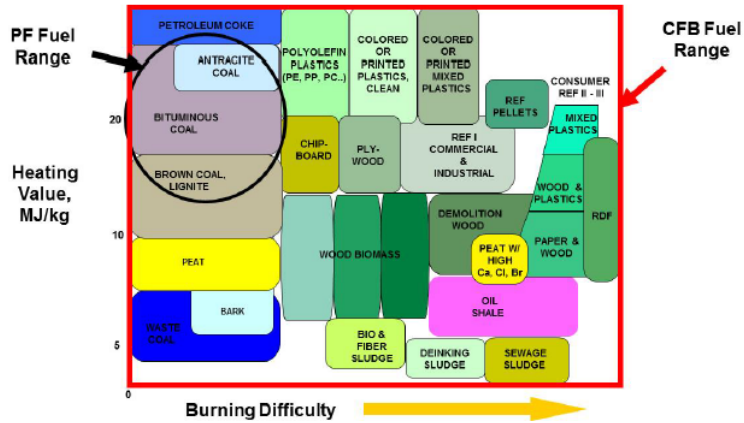


Figura 3-5 Campo de aplicación de las calderas PC & LFC indicando los MJ/kg de combustible y la dificultad de combustión [Utt et al. 2012]

Tabla 3-2 Características principales de las calderas CP & LFC (cont.) [Utt et al. 2012; Kindelán et al. 2008]

| Item | CP | LFC |
|-------------------------------|--|--|
| Limpieza de hollín | Requieren sopladores de vapor para limpieza de hollín o escoria | No necesario porque el grado de ensuciamiento es notablemente inferior |
| Fusión de cenizas | Aparición de escorias en el horno (Slagging) | No aparece cuando se opera por debajo de la temperaturas de fusión de cenizas (T> 925°C) |
| Niveles NOx | Requiere un sistema de control estricto de NOx a la salida | Formación de NOx reducida debido a las condiciones de combustión |
| Niveles SOx | No existe retención de SO2 en zona de caldera | Captura de SOx en caldera simple con la adición de caliza |
| Daño por calentamiento | Mayor posibilidad de daños en los tubos como consecuencia de la gran diferencia de temperaturas entre el agua y la llama y el elevado flujo de calor en la zona del quemador | Perfil de temperatura uniforme y moderados, disminuyendo el estrés ocasionado por la diferencia de temperatura entre el gas y agua |

En relación al circuito agua-vapor, las calderas se clasifican en función de las condiciones de presión y temperatura del vapor producido, previo a la expansión en las turbinas del ciclo termodinámico (Tabla 3–3). A nivel mundial, más del 80 % de las plantas existentes de producción de energía eléctrica son subcríticas con un rendimiento promedio de generación próximo al 43 % [Christie et al. 2007; Carolan et al. 2001; Rubin et al. 2007]. El estado del arte actual de estos sistemas permite la instalación de sistemas supercríticos a escala industrial, ofreciendo mayores rendimientos y menores emisiones de CO₂. De hecho, las últimas plantas de lecho fluido circulante han conseguido doblar su tamaño gracias a la incorporación de la tecnología supercrítica en caldera [Espatolero 2011]. Por tanto, la caldera seleccionada para este trabajo es de tipo supercrítica.

Tabla 3–3 Clasificación de las calderas en relación al ciclo agua-vapor [Cortés-Galeano 2013]

| Parámetros | Tipo de Calderas | | | |
|-------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| | Subcrítica (SubC) | Supercríticas (SC) | Ultrasupercrítica (USC) | Ultrasupercrítica Avanzada (A_USC) |
| P (Kg/cm ²) | 170 | 240-250 | 290 | 300-350 |
| T (°C) | 540-570 | 590 | 620 | 700-760 |
| η (%PCI) | 38 | 43 | 45 | >50 |
| Carbón (g/kWh) | ≥380 | 340-380 | 320-340 | 290-320 |
| CO ₂ (g/kWh) | 900 | 800 | 700 | 650 |

En resumen, los continuos avances en la tecnología, la versatilidad en lo relativo a los combustibles, los buenos resultados de emisiones y los aspectos económicos [Utt et al. 2012], hacen que la caldera de lecho fluido circulante supercrítica sea la ideal candidata para futuras centrales térmicas. Por tanto, es la caldera seleccionada para el Caso Base, así como para los casos estudiados

en este trabajo de investigación, capaz de proporcionar una potencia bruta de 863 MW_{b,e} con un rendimiento del 38,4 % (valores dentro de los datos referenciados). Como se observa en la Figura 3-6, su diseño se ha realizado de modo que el balance de los distintos flujos de vapor generado en la caldera (y sus propiedades) coincidan exactamente con el balance de las alimentaciones de vapor a turbinas, y sus correspondientes extracciones de vapor [Cai *et al.* 2016; Balicki *et al.* 2014; Kotowicz *et al.* 2014; Dong *et al.* 2010; Martin 2011].

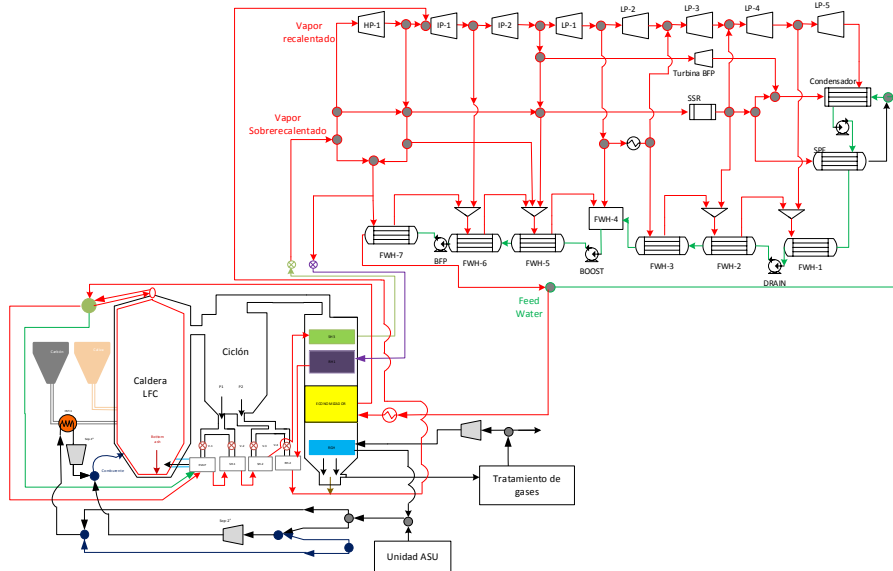


Figura 3-6 Esquema de caldera de lecho fluido circulante más ciclo agua-vapor impuestos para este trabajo [Adaptado de Cai *et al.* 2016; Balicki *et al.* 2014; Kotowicz *et al.* 2014; Dong *et al.* 2010; Martin 2011]

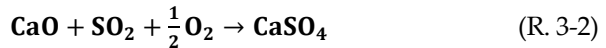
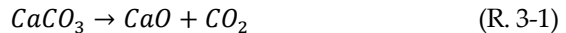
Sistema de generación de comburente vía ASU

Todo proceso de oxidación requiere de un sistema de generación de oxígeno de elevada pureza. Dentro de las posibles alternativas, la destilación criogénica (ASU) es considerada como una tecnología madura para la producción de oxígeno comercial [Hashim *et al.* 2011; Häring 2008; Smith *et al.* 2001], por tanto, se ha decidido fijar esta tecnología como sistema de

a) Control de emisiones de SO_x

En cuanto a la eliminación de SO_x generado en calderas convencionales, existen diferentes alternativas. En el ámbito industrial, el proceso más extendido es el lavado húmedo con caliza (FGD), constituyendo actualmente la Mejor Técnica Disponible [IPPC 2006]. Sin embargo, dado que la caldera seleccionada para este trabajo es de tipo LFC y, en base a la bibliografía consultada más reciente [Arias 2016; Arjunwadkar et al. 2016; Singh et al. 2016; Alonso 2015; Z. Fan et al. 2006; Kotowicz et al. 2014], es posible realizar una desulfuración durante la combustión mediante la inyección de caliza en la propia caldera, sin necesidad de un tratamiento posterior.

Este sistema de control de emisiones de SO₂ se conoce como “desulfuración in-situ” capaz de alcanzar eficiencias de desulfuración del 90-95 % [Alonso 2015]. Para ello, debe tener lugar las reacciones R. 3-1 (calcínación de la caliza) y R. 3-2 (sulfatación de la cal) para que los compuestos SO_x (en su mayoría SO₂) se combinen con un sorbente (generalmente caliza) en la propia caldera, retirándose del sistema con las cenizas.



Los principales factores responsables de la capacidad de retención y, por tanto, tenidos en cuenta son:

- Relación molar Ca/S: Cuanto mayor sea, mayor es la retención del azufre. Generalmente el ratio estequiométrico en este tipo de calderas es igual a 2.
- Temperatura del lecho: En este sentido, la temperatura óptima es alrededor de los 850 °C.
- Tipo y tamaño de la caliza: La eficacia de retención será mayor cuanto mayor sea la superficie, porosidad y la reactividad del sorbente.
- Tiempo de residencia: cuanto mayor es el efecto del tiempo de residencia de los gases y partículas sólidas, mayor probabilidad de que tenga lugar las reacciones de desulfuración.

b) Control de emisiones de NO_x

Para centrales de combustión de carbón de más de 300 MW_e, la tecnología óptima de reducción de NO_x se compone de un conjunto de medidas primarias en combinación con técnicas de reducción catalítica selectiva (SCR) [BREF, 2006]. Las medidas primarias consisten en:

- Estratificación del comburente, mediante el uso de aire terciario u OFAs (Over-Fired Air).
- Empleo de combustibles con menor composición en nitrógeno.
- Quemadores de bajo NO_x (Low NO_x burners, LNBs).

La estratificación del comburente y el empleo de quemadores de bajo NO_x permiten reducir los niveles de emisión de NO_x en un 25 -35% [IPPC 2006], siendo necesario implantar medidas secundarias como la SCR para el cumplimiento de la legislación vigente (Real Decreto 430/2004, con última modificación en octubre de 2013). Este proceso que, generalmente se implanta a la salida de la caldera a una temperatura próxima a los 400 °C, se basa en la utilización de amoníaco, como agente químico, y un catalizador construido de óxidos metálicos como V₂O₅ o WO₃ sobre TiO₂.

c) Control de emisiones de partículas

Durante el proceso de combustión existe una liberación de cenizas donde: parte de ellas (partículas mayores a 105 micras) queda en el lecho fluidificado, retirándose posteriormente por el sistema de eliminación de material del lecho o por un sistema de purga. El resto de la ceniza, junto con los gases de combustión, sale de la caldera en forma de partículas sólidas en suspensión con un tamaño inferior a 44 micras. En este caso, su separación y posterior recuperación, exige de separadores de alta eficiencia como los contemplados en las Tablas 2-16 y 2-17 (precipitadores electrostáticos (ESP), filtros mangas (FM) y la filtración en caliente (HF)).

Entre las tecnologías del control de partículas, el precipitador

electrostático constituye la Mejor Técnica Disponible para una central convencional [IPPC 2006] y suelen instalarse tras los sistemas de control de emisiones de NO_x y SO_x . En el caso de las calderas de lecho fluidizado, suelen utilizar FM porque son menos sensibles a las propiedades de las cenizas (tamaño, concentración, resistividad, etc) frente a los depuradores electrostáticos convencionales. Concretamente, este sistema se compone de múltiples compartimentos, cada uno de los cuales, tiene varios miles de bolsas de tela (mangas) de pequeño diámetro, apoyadas verticalmente. Los humos pasan a través de las bolsas de material poroso y retienen el 99,9 % de las partículas de los gases de combustión [Fernández 2010]. Así mismo, cuando las partículas quedan retenidas forman una torta de polvo, cuya alcalinidad, consigue retener componentes ácidos de los humos como el SO_2 .

En el caso de la tecnología HF, los gases calientes y cargados de partículas fluyen a través de una serie de filtros, depositando las cenizas sobre su superficie exterior. Aunque su diseño guarda ciertas similitudes con los filtros de mangas, este sistema de filtración presenta diferencias en cuanto a: material utilizado en los filtros (candelas de carburo de silicio o material cerámico autoportantes rígidos); condiciones de operación ($900\text{ }^\circ\text{C}$ y 8MPa) y localización (salida del sistema ciclónico de la caldera). Todo ello conlleva una mejora en la eficiencia termodinámica en el ciclo, al prescindir del enfriamiento de la corriente gaseosa, como ocurre en las anteriores tecnologías. Así mismo, esta tecnología ofrece otras ventajas como: protección de equipos aguas abajo (unidades de catalizador, intercambiadores de calor, turbinas); reducción de condensaciones indeseadas, desublimación; o síntesis de dioxinas [Heidenreich 2013; Heidenreich et al. 2013]. Actualmente, esta tecnología ha sido probada en varias instalaciones [Heidenreich 2013; Heidenreich et al. 2013] y se encuentra en fase de desarrollo debido a las severas limitaciones que aún no han sido resueltas (durabilidad mecánica y resistencia a la corrosión de sus componentes).

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se ha seleccionado una unidad de FM como sistema de limpieza para reducir la concentración de partículas en el Caso Base.

3.1.2 Comparación de tecnologías

Una vez fijado el caso base, donde se ha fijado un proceso de oxidación en una caldera de lecho fluido circulante con un sistema criogénico para la generación de oxígeno más un sistema de control de abatimiento de contaminantes de final de línea, se procede a describir los casos evaluados en la comparativa tecnológica, especificando las bases de diseño e hipótesis empleadas en el simulador para la realización de los balances de potencia y análisis económicos.

3.1.2.1 Selección y descripción de los casos de estudio comparativos

La comparativa tecnológica fijada en este trabajo comparte todos los elementos del caso base salvo la unidad ASU que es sustituida por la unidad ITM. Para ello, se ha recurrido a la información obtenida en la sección 2.3.2, en la que la mayoría de las investigaciones se decantan por las configuraciones 1, 2, 4 y 5 (sección 2.2.3 para una descripción detallada). En cuanto a su localización e integración al proceso de oxidación, cada configuración requiere unas condiciones de operación concretas en cuanto a presión, temperatura y corriente gaseosa libre de partículas cuando entra en contacto con el material ITM. Así pues, en la configuración 1 donde la unidad ITM se coloca entre en el interior de la caldera de LFC, es necesario implementar un sistema de filtración en caliente (HF) en lugar del sistema de filtración fijado en el caso base.

A continuación, se presentan los esquemas simplificados de cada alternativa seleccionada para la comparativa tecnológica de este trabajo.

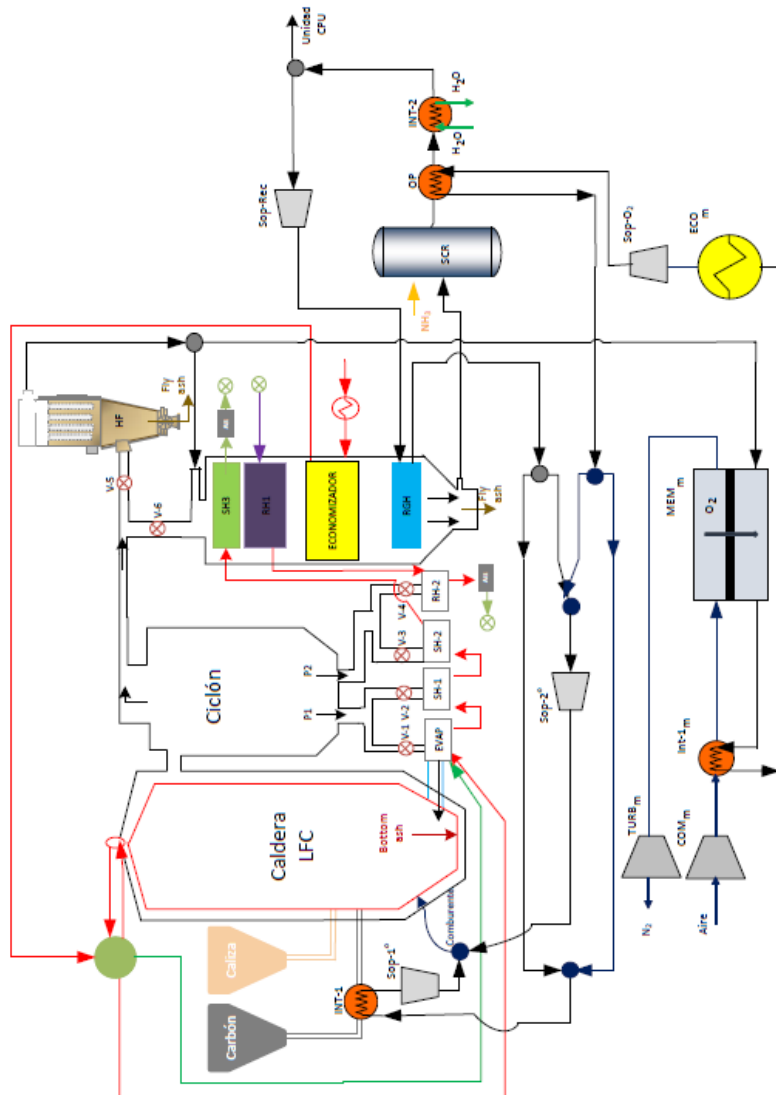


Figura 3-8 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxicomustión dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 1

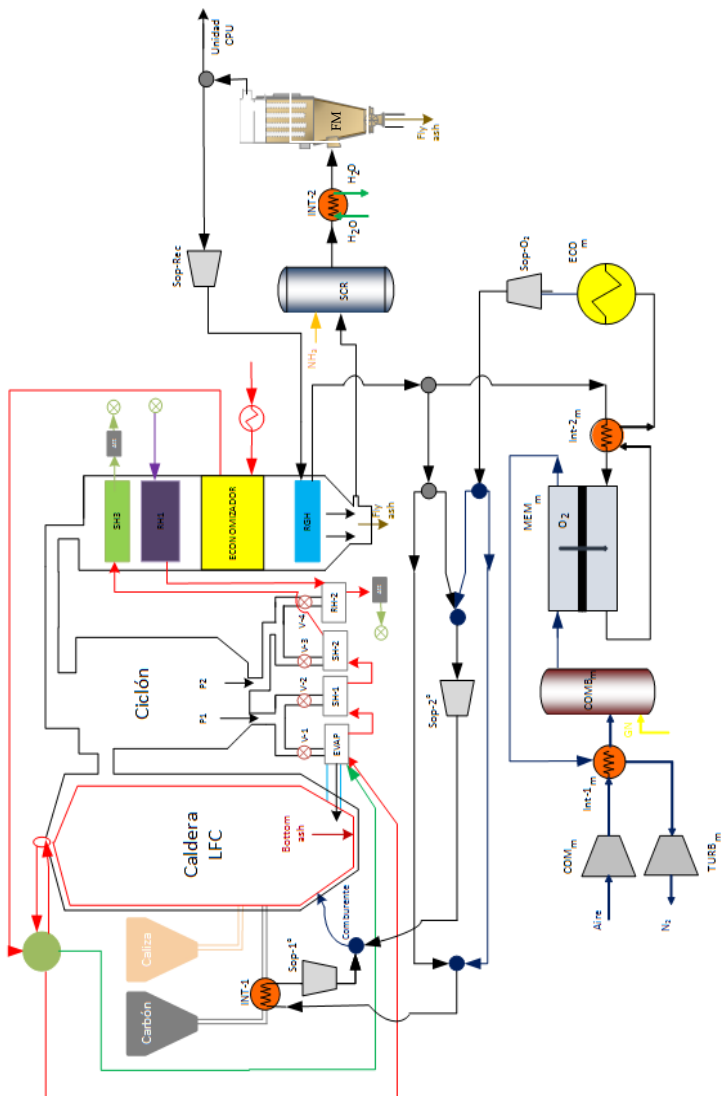


Figura 3–9 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxidación dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 2

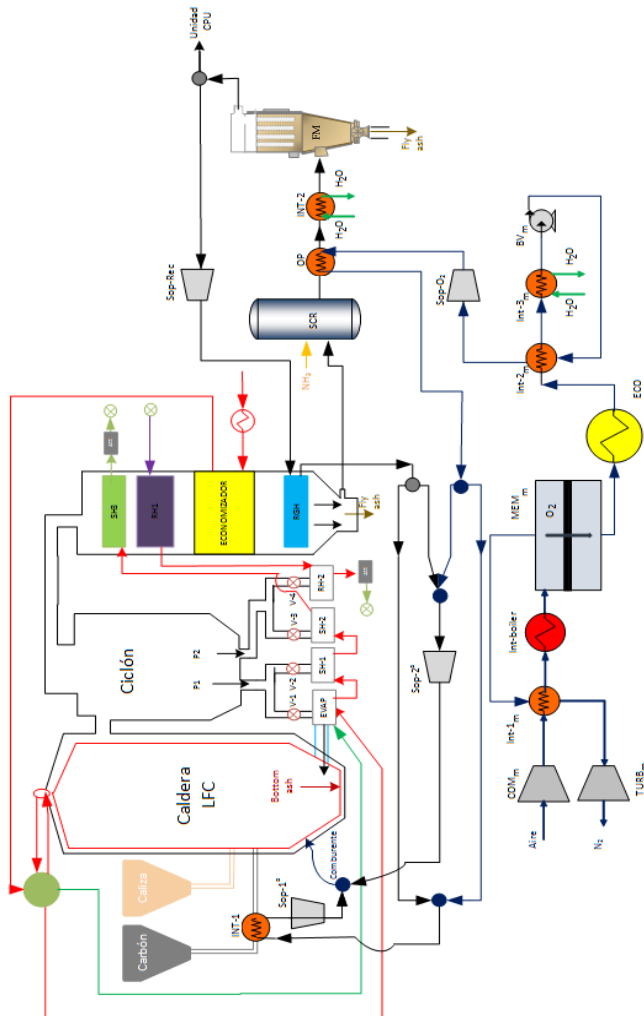


Figura 3-11 Esquema simplificado de generación eléctrica en condiciones de oxidación dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 5

3.1.2.2 Matriz de Casos de integración

Teniendo en cuenta lo anterior, la realización del estudio comparativo

de tecnologías, es decir, para el análisis de potencia y económico, contempla un total de 6 Casos, tal como se resume en la Tabla 3-4. Concretamente, proceso de oxidación dotado de una unidad ASU (Caso Base) junto con 4 Casos de oxidación en condiciones supercrítica, en el que se contempla la zona de combustión (caldera más ciclo de potencia), unidad de generación de oxígeno vía ITM y sistema de abatimiento de contaminantes. Finalmente, para la evaluación de costes de captura, ha sido necesario definir un caso de referencia sin captura de CO₂ consistente en una central térmica convencional operando de acuerdo a los límites de emisión de contaminantes, según la legislación actualmente vigente (Real Decreto 430/2004, con última modificación en octubre de 2013). El límite de emisiones tanto de SO₂ como de NO_x es de 200 mg/Nm³ medidos al 6% O₂. En el caso de referencia, al igual que en el Caso Base, sólo se ha considerado desde un punto teórico quedando fuera del alcance de esta Tesis y su modelización.

Tabla 3-4 Resumen de los Casos de estudio

| Caso | Caldera | Configuración ITM | Control NO _x | Control SO _x | Control partículas |
|-----------------|---------|-------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|
| Caso Referencia | LFC | Combustión Conv. | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| Caso Base | LFC | ASU | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| 1 | LFC | 1 | LNB/OFA/SCR | En caldera | HF |
| 2 | LFC | 2 | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| 3 | LFC | 4 | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |
| 4 | LFC | 5 | LNB/OFA/SCR | En caldera | FM |

Leyenda

| | |
|--|---|
| SCR - Reducción selectiva catalítica | LNB - Caldera de bajo NO _x |
| LFC - Caldera de lecho fluido circulante | C. Conv - Combustión convencional con aire |
| OFA- Estratificación de comburente | ASU - Unidad de separación de aire criogénico |
| HF - Filtración caliente | FM - Filtros mangas |

3.1.3 Descripción del proceso de modelización

3.1.3.1 Consideraciones generales

A la hora de realizar la estimación técnico-económica de un proceso industrial, es necesario disponer de suficiente información de todas las partes que lo conforman. En este sentido, existen simuladores por ordenador que complementan la información disponible en fuentes bibliográficas y en investigaciones realizadas en laboratorios o plantas pilotos. A día de hoy, la mayoría de los simuladores se han convertido en una aplicación indispensable para el diseño, evaluación y mejoras energéticas tanto de equipos como de plantas pilotos y/o industriales. Concretamente, estas aplicaciones son poderosas herramientas que ofrecen versatilidad en cuanto a cálculos de equipos (teóricos o reales) y condiciones de operación, permitiendo la manipulación de las muchas variables involucradas en los procesos.

De entre la gran variedad de simuladores, los programas de mayor aplicación industrial centrados en procesos químicos y producción de energía son HYSYS, Aspen Plus, Chemcad y ProModel. De estas alternativas, se ha optado por la modelización con el software Aspen Plus por su baja frecuencia ante problemas de convergencia. Desde un punto de vista estructural, Aspen Plus se compone de una familia de sub-modelos capaces de abarcar problemas muy diversos dentro del campo de la simulación. Sus principales características son:

- Habilidad para desarrollar modelizaciones de procesos a gran escala.
- Habilidad para realizar análisis de sensibilidad en una única modelización que permite estudiar la influencia de parámetros sobre el proceso.
- Contiene una completa biblioteca de equipos y modelos de funcionamiento de unidades de trabajo y equipos de procesamiento para una amplia gama de sólidos, líquidos, gases.
- Permite realizar estimaciones preliminares de costes de los procesos estudiados a través de Aspen Icarus Process Evaluator.

3.1.3.2 Modelo de simulación

A la hora de desarrollar simulaciones utilizando el programa Aspen Plus, se ha seguido una serie de pasos que facilitan la resolución de cálculos y minimizan errores de convergencia durante las modelizaciones [AspenTech 2013; Albitres 2006; Bernards, Matthew; Overney 2004]. Estos pasos se resumen en los siguientes puntos:

- Creación del entorno de simulación: donde se definen las condiciones necesarias para desarrollar el proceso (Sistema de unidades, diagrama de flujo, propiedades y condiciones generales de la simulación).
- Selección del Modelos termodinámicos: La elección del método de cálculo de propiedades es vital para conseguir un correcto funcionamiento, obteniendo resultados más fiables y próximos a la realidad. El programa Aspen Plus dispone de cuatro grupos fundamentales de métodos termodinámicos (EOS o ecuaciones de estado; LACM o modelos de coeficientes de actividad; EOS-LACM o modelos combinados; correlaciones para sistemas específicos). En el caso de esta tesis doctoral, se ha seleccionado el método SRK2 (Soave-Redlich-Kwong) dentro de los sistemas específicos, ya que es válido para las condiciones de presión y temperatura y las especies químicas presentes en las modelizaciones.
- Introducción de datos: etapa en la que se especifica las distintas especies que participan en todo el proceso. Dado que durante la fase del modelado se pretende estudiar el comportamiento de las distintas integraciones ITM-OXY, los componentes pueden cambiar de un caso de estudio a otro.
- Diseño inicial de el diagrama de flujo (Pre-diseño de equipos): Siguiendo los Esquemas simplificados en las Figuras 3-8, 3-9, 3-10 y 3-11 se irán incluyendo los equipos principales de los que consta cada caso estudiado. Para minimizar los problemas de conversión, esta fase se ha sectorizado en 4 unidades básicas: Zona de oxidación (caldera de lecho fluido circulante), ciclo térmico de turbina de vapor, sistema de tratamiento de gases de final de línea y sistema de generación de comburente (unidades ITM más sus auxiliares).

- Convergencia. Métodos, parámetros iniciales y corrientes de corte: Una vez incluido todos los equipos de cada zona por separado, se especifican los datos de partida, hipótesis y limitaciones (sección 3.3.1). En esta fase de modelización, es necesario desarrollar un lenguaje de programación donde, a través de funciones del programa "*Calculator y Design Specification*", se manipulan las variables de diseño y se controlan los requisitos impuestos por los Casos evaluados.

Otro aspecto a tener en cuenta son los muchos lazos de recirculación presentan en estas modelizaciones. Para una fácil convergencia, es frecuente realizar modelos con lazos abiertos y, una vez verificado que los resultados son aceptables, se procede al diseño final.

- Diseño final y desarrollo de algoritmos: etapa de la modelización donde se cierran los lazos de recirculación siguiendo los diagramas representado en Figura 3-8, Figura 3-9, Figura 3-10 y Figura 3-11. Así mismo, se imponen todas las restricciones, propias de cada Caso de estudio, por medio de algoritmos.
- Una vez realizado los pasos anteriormente descritos se obtiene el modelo de cada Caso de estudio, proporcionando la información necesaria para desarrollar tanto el balance de potencia como el económico. En la Figura 3-12, se muestra el modelo de simulación del Caso 3 "*Proceso de captura en oxidación en lecho fluido circulante dotado de un sistema de generación de oxígeno mediante la configuración 4*". La parte correspondiente al ciclo agua-vapor (Figura 3-13), común para todos los casos, se ha desarrollado en otra simulación para facilitar la convergencia de resultados [Alonso, 2014; White, 2011]. En el Anexo I se adjuntan los modelos de simulación del resto de casos de estudio.

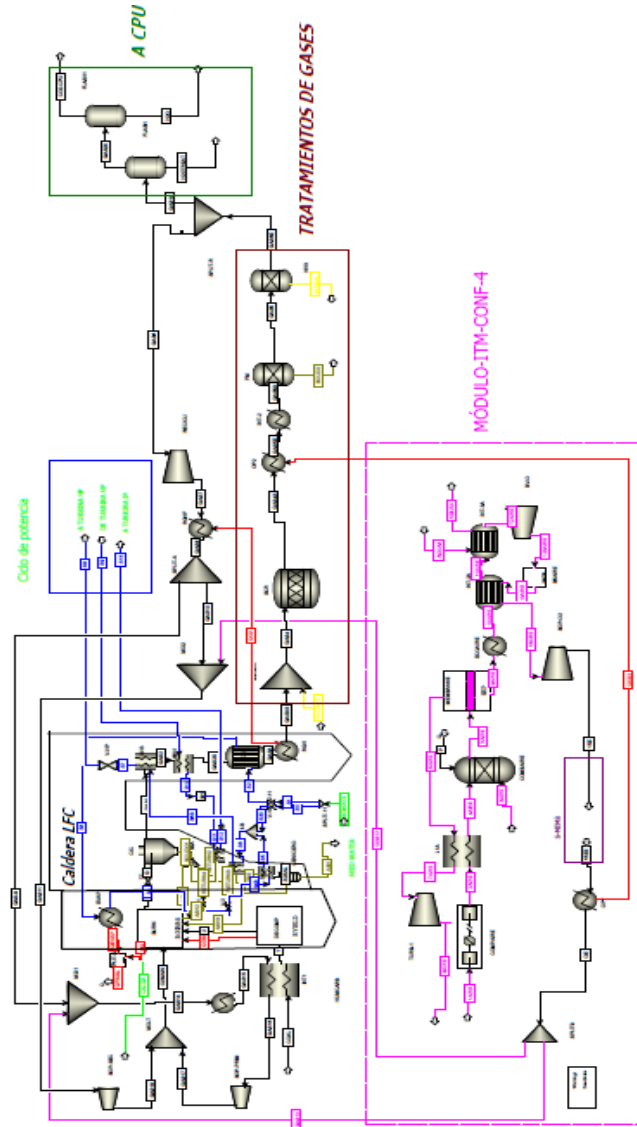


Figura 3–12 Modelo de simulación del **Caso 3 de estudio** “Proceso de generación eléctrica en condiciones de oxcombustión dotado de un sistema de generación de oxígeno con Unidad ITM_configuración 4”

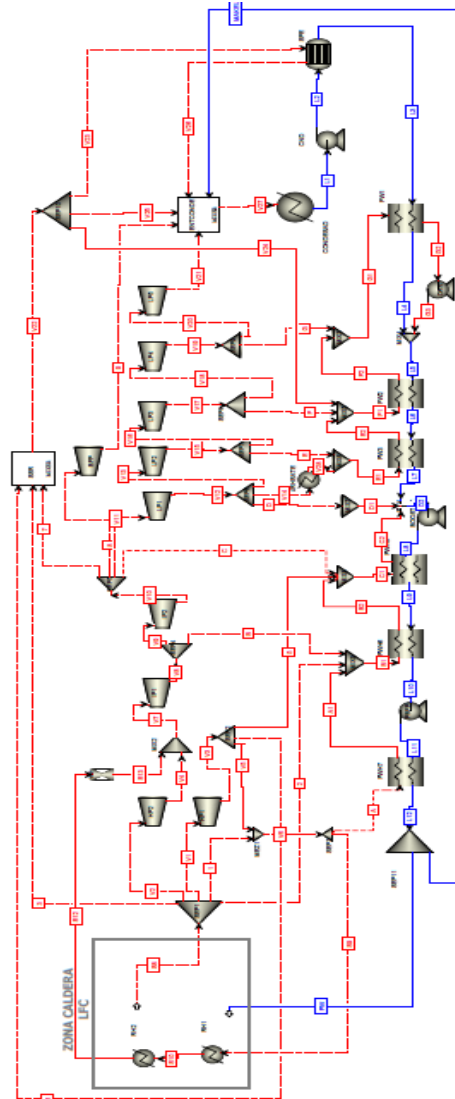


Figura 3-13: Modelo de simulación del ciclo agua-vapor desarrollado para todos los Casos de estudio

3.1.3.3 Bases de diseño e hipótesis de partida para la resolución de las modelizaciones

Bases de diseño generales:

Para llevar a cabo una comparativa tecnológica en la que se cuantifique los parámetros energéticos y económicos más relevantes, así como detecta las principales variables que evidencien las diferencias existentes entre las alternativas estudiadas, se ha tratado de unificar las condiciones operativas y características de los procesos involucrados dentro de los Casos evaluados en este trabajo. Para todo ello, el alcance del presente estudio comparativo comprende una central térmica de lecho fluido circulante con capacidad de 863 MW_{b,e}, valor fijado tras consultar la información obtenida en la sección 2.3.2, y cuyo equipamiento es el siguiente:

- Sistema de preparación de combustible y sorbente.
- Caldera supercrítica.
- Sistemas de depuración de gases de combustión (partículas, NO_x, SO₂).
- Sistemas de aprovechamiento energético (economizador de caldera, pre-heaters, quench).
- Sistemas de impulsión de gases.
- Unidad de separación vía ITM.

En las Tablas 3-4, 3-5 y 3-6 se incluyen las especificaciones de diseño correspondientes a cada una de las unidades integradas en el proceso de oxidación:

Tabla 3–5 Especificaciones de diseño de equipos en condiciones de combustión convencional (Caso Referencia) y oxidación (Caso Base y Casos del 1 al 4)

| Equipos | Parámetros | Especificación | | Ref. | |
|--|---|---|--------------------|---|--|
| | | Casos 1 al 4/ Caso Base | Caso Referencia | | |
| Ciclo | Eficacia ciclo(%) | 93,4 | | | |
| | T^{a} ambiente ref (°C) | 12,6 | | | |
| | P_{ambiente} (bar) | 1 | | | |
| | Rendimiento electromecánico del tren de potencia (%) | 97 – 97 – 95 | | Cai et al. 2016 | |
| | $T^{\text{a}} / P_{\text{vapor}}$ sobrecalentado vivo (°C/bar) | 558 / 48 | | | |
| | $T^{\text{a}} / P_{\text{vapor}}$ recalentado caliente (°C/bar) | 578 / 306 | | | |
| | $T^{\text{a}} / P_{\text{vapor}}$ Agua entada caldera (°C/bar) | 251 / 318 | | | |
| | Caldera | $T^{\text{a}} / P_{\text{salida}}$ evaporador(°C/bar) | 482 / 323 | | |
| $\Delta T_{\text{lado frío}}$ Economizador(°C) | | 59 | | | |
| T_{salida} RGH (°C) | | 400 | | | |
| T^{a} salida lado caliente SH ₁ (°C) | | 482 | | | |
| T^{a} salida lado caliente SH ₂ (°C) | | 600 | | Cai et al. 2016; Balicki and Bartela 2014 | |
| T^{a} salida lado caliente SH ₃ (°C) | | 780 | | | |
| T^{a} salida lado caliente RH ₁ (°C) | | 639 | | | |
| T^{a} entrada lado frío RH ₂ (°C) | | 558 | | | |
| Loop-sea | | Ash ₁ | 0,01 | | |
| | | Return ₃ | 0,55 | | |

Tabla 3–6 Especificaciones de diseño de equipos en condiciones de combustión convencional (Caso Referencia) y oxicomustión (Caso Base y Casos del 1 al 4) (cont.1)

| Equipos | Parámetros | Especificación | | Ref. |
|--|--|--------------------------------|--------------------|--|
| | | Casos 1 al 4/ Caso Base | Caso Referencia | |
| Caldera | Consumo Carbón (t/h) | 396 | | - |
| | T ¹ Primario/Coal/Entrada Caldera (°C) | 90 | | Maja 2010 |
| | Ratio Primario / Secundario | 20% O ₂ en Primario | | |
| | % O ₂ salida (% molar) | 4 | | Christie et al. 2007; Haslbeck 2008 |
| | Conversión SO ₂ / SO ₃ (%/%) | 95 / 2 | | |
| | Ratio caliza | 2 | | Abad, 2014 |
| | Reducción SO ₂ (%) | 95 | | |
| | Nivel NO _x (ppm) | 366 | 600 | Mussatti et al. 2002; Tranier et al. 2011 |
| | Nivel CO (ppm) | 18 | 23 | Mussatti et al. 2002; Châtel-Pélage et al. 2003 |
| Nivel Inquemados (% sobre total ceniza) | 3 | 5 | Bartonobá, 2012 | |
| Cenicero | Bottom Ash (% ^o total de cenizas retenidas) | 17 | | Haslbeck 2008 |
| Ciclón | Retención partículas >10micras (%) | 100 | | EPA 2002 |
| | Retención partículas <10micras (%) | 10 | | |

Tabla 3-7 Especificaciones de diseño de equipos en condiciones de combustión convencional (Caso Referencia) y oxidación (Caso Base y Casos del 1 al 4) (cont. 2)

| Equipos | Parámetros | Especificación | | Ref. |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|---|
| | | Casos 1 al 4/ Caso Base | Caso Referencia | |
| SCR | T ^o operación(°C) | 400 | | P.Fernández 2010 |
| | NOx salida (ppm) | 100 | 20 | Wall 2009; A. Basiles 2011 |
| | Eficiencia% | 70 | 98 | Christie et al. 2007; Haslbeck 2008 |
| | Exceso inyectado | - | 1,05 | Mussatti et al. 2002 |
| Control de partículas | Rendimiento (%) | 99 | | Pfaff et al. 2009; Haslbeck 2008; Engels et al. 2010 |
| | T ^o operación(°C) | 150 | | |
| | Rendimiento (%) | 99 | | Morska et al. 2012; Ramasubramanian et al. 2012; Castillo 2011a |
| | T ^o operación(°C) | 850 | | |
| Recirculación húmeda | T ^o operación (°C) | 400 - 140 | | |
| | Corriente | Secundario | - | |
| | Variable regulación | O ₂ entrada caldera | | Maja 2010 |
| Recirculación seca | T ^o operación (°C) | 50 | - | |

Como resultado del sistema de separación de aire, la corriente de oxígeno para el proceso de oxidación debe presentar una pureza superior al 95 % [DOE, 2007]. El caudal de oxígeno requerido puede oscilar entre 726 y 627 t/h en base a la configuración ITM seleccionada y a las necesidades de combustión en la caldera. La distribución del comburente debe ser repartida

en varios puntos del sistema de oxicomustión (recirculación primaria y secundaria) y se realiza teniendo en cuenta las siguientes especificaciones:

- Los gases de combustión a salida de caldera deben contener un 4% de exceso de oxígeno.
- El porcentaje de oxígeno a entrada de caldera debe encontrarse en un rango entre 21-30 % O₂.

Atendiendo a estas restricciones y a las condiciones de operación típicas de las unidades ITM resumidas en las Tabla 2-4 y 2-5, a continuación, se muestran las bases de diseño impuestas para los diferentes Casos estudiados.

Tabla 3-8 Especificaciones de diseño del sistema de generación de oxígeno vía ITM (membrana)

| | | | | |
|---|-------------------|------------------------------------|--|------------------------|
| | $\pi_{Mem}=10,5$ | SR=70 % | m_{feed} (kg/h): m_{FG} (kg/h)-1,3 | |
| Configuración 1 (Conf-1) | Lado alimentación | T_{feed} (°C): T_{FG} (°C)-100 | Lado rechazo | Cond. Isotermas |
| | Entrada | P_{feed} (bar(a)): 15 | Salida | ΔP (bar): 0,23 |
| | Lado arrastre | | T_{FG} (°C)= T_{HF} -25 | |
| | Entrada | | P_{FG} (bar(a))= P_{HF} | |
| | $\pi_{Mem}=10,5$ | SR=70 % | m_{feed} (kg/h): m_{FG} (kg/h)-3,6 | |
| Configuración 2 (Conf-2) | Lado alimentación | T_{feed} (°C): T_{FG} (°C)+200 | Lado rechazo | Cond. Isotermas |
| | Entrada | P_{feed} (bar(a)): 15 | Salida | ΔP (bar): 0,23 |
| Configuración 4 (Conf-4) | | $\pi_{Mem}=3$ | | SR=70 % |
| Configuración 5 (Conf-5) | Lado alimentación | T_{feed} (°C): 850 | Lado rechazo | Cond. Isotermas |
| | Entrada | P_{feed} (bar(a)): 15 | Salida | ΔP (bar):0,05 |

Tabla 3–9 Especificaciones de diseño del sistema de generación de oxígeno vía ITM (equipos auxiliares)

| Equipos | Parámetros | | | | |
|--|---|---|-------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| Compresor Aire (COM _m) | Psalida(bar(a)): 15+15,5 | n: 2 | ε: 4 | η _{isentrópico} (%): 82 | η _{mecánica} (%): 90 |
| | Refrigeración | Conf- 2,4,5: 40% W compresor | | | |
| | | Conf- 1: 30% W compresor | | | |
| Turbina (TUR _m) | Psalida(bar(a)): 1 | η _{isentrópico} (%): 85 | | η _{mecánica} (%):98 | |
| Soplante (SOP-1 _m) | Psalida(bar(a)): 1,12 | η _{isentrópico} (%): 85 | | η _{mecánica} (%): 90 | |
| Bomba (BV _m) | Conf-4 | $P_{bombavacio} = 23,168 \cdot 10^3 \cdot m_{O_2} \cdot P_{vacio}^{-0,8151}$ P _{bomba vacío} : Potencia consumida por la bomba de vacío [kW] mO ₂ : Caudal de oxígeno permeado [kg/s] P _{vacío} : Presión de vacío creado en el lado permeado [mbar] | | | |
| | Conf-5 | | | | |
| Combustor (Comb _m) | Conf-2 | T _{salida} (°C): 900 | | | |
| | Conf-4 | Pérdidas(kW): 10%·Q _{entrada} | | | |
| Intercambiador (INT-1 _m) | ΔP (bar): 3% P _{entrada} | | | | |
| | T _{salida, lado frío} (°C) | Conf-1: 725 | Conf-2: 600 | Conf-4: 600 | Conf-5: 660 |
| Intercambiador (INT-2 _m) | ΔP (bar): 3% P _{entrada} | | | | |
| | T _{salida, lado frío} (°C) | Conf-1: --- | Conf-2: 575 | Conf-4: 88 | Conf-5: 88 |
| Intercambiador (INT-3 _m) | Conf-4, 5 | ΔP (bar) | | 3% P _{entrada} | |
| | | T _{salida, lado caliente} (°C) | | 20 | |
| Intercambiador (OP _i) | T _{salida, lado frío} (°C) | | 350 | | |
| Economizador (ECO _m) | T _{salida, lado caliente} (°C) | | 320 | | |

Corrientes de proceso:Combustible

Unas de las principales ventajas que presentan una caldera de lecho fluido circulante es su capacidad para quemar una amplia gama de combustibles y su tolerancia a posibles variaciones en la calidad del combustible (Tabla 3–2). En este sentido, la elección del combustible no sería un factor limitante en las especificaciones de este trabajo. No obstante, se ha decidido utilizar carbón antracítico puesto que presenta ventajas frente al resto en cuanto a su alto contenido de carbono, bajo contenido en humedad, bajo contenido de materia volátil y poder calorífico superior [Gómez 2010]. En la siguiente tabla se resumen la composición elemental y potencia térmica (en base seca) del carbón antracita “El Bierzo” seleccionado como combustible.

Tabla 3–10 Composición elemental y potencia térmica antracita empleada

| ANTRACITA (26.000 kJ/kg (ash free)) | | | | | |
|-------------------------------------|------|--------------------|-------|----------|------|
| Análisis Inmediato | (%) | Análisis Elemental | (%) | Azufre | (%) |
| Agua | 8,84 | Ceniza | 35,1 | Pirítico | 0,39 |
| Carbono fijo | 57,8 | Carbono | 57,69 | Sulfato | 0,39 |
| Volátiles | 7,1 | Hidrógeno | 1,84 | Orgánico | 0,39 |
| Ceniza | 35,1 | Nitrógeno | 0,96 | | |
| | | Cloro | 0 | | |
| | | Azufre | 1,17 | | |
| | | Oxígeno | 3,24 | | |

Comburente de entrada al quemador

- La corriente comburente que entra al quemador se compone de la suma de la corriente de gases de combustión recirculados y de la corriente de oxígeno generada por el sistema ITM.
- La composición en oxígeno del comburente a la entrada del quemador no puede exceder del 30% en volumen. Dicha concentración se encuentra en un rango comprendido entre 21-25% [Stadler et al. 2011; Pfaff et al. 2009; Haslbeck 2008]. De esta manera, se evitan temperaturas excesivas en el hogar y requerimientos especiales en cuanto a los materiales de los conductos de entrada al quemador [Stadler et al. 2011; Tan et al. 2008].
- Las condiciones de presión y temperatura del comburente a la entrada al quemador han sido fijadas en 1,2 bar(a) [Haslbeck 2008] y 375°C [Stadler et al. 2011; Castillo 2011a, 2011b; Franz Beggel et al. 2009; Pfaff et al. 2009].

Gas Natural

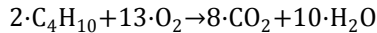
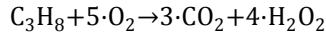
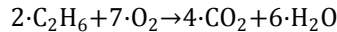
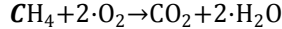
En la Tabla 3–11 se recoge la composición normalizada del gas natural, así como sus condiciones de presión y temperatura de suministro.

Tabla 3–11 Composición normalizada del Gas Natural empleado [Haslbeck 2008]

| Componente | | % v/v |
|--------------------------------|--------------|-----------------------|
| CH ₄ | | 93,9 |
| C ₂ H ₆ | | 3,2 |
| C ₃ H ₈ | | 0,7 |
| C ₄ H ₁₀ | | 0,4 |
| CO ₂ | | 1,0 |
| N ₂ | | 0,8 |
| Presión | bar(a) | 27,63 |
| Temperatura | °C | 35 |
| PCI | 47.805 kJ/kg | 35 kJ/cm ³ |
| PCS | 53.015 kJ/kg | 39 kJ/cm ³ |

El caudal de gas natural necesario para precalentar al aire a la entrada de la unidad ITM, ha sido calculado a partir de los siguientes supuestos:

- Se considera combustión completa del gas natural. Siendo las reacciones tenidas en cuenta durante la combustión del gas natural las siguientes:



- Se ha supuesto una pérdida de calor a través de las paredes del combustor igual a un 10% de la energía entrante al mismo [Haslbeck 2008].

Aire de alimentación

En la Tabla 3–12 se muestra la composición y condiciones de presión y temperatura del aire de alimentación [Castillo 2011b; Foy 2007; Haslbeck 2008].

Tabla 3–12 Características del aire de alimentación

| Composición Aire | | Temperatura (°C) | Presión (bar (a)) |
|---------------------------|---------------------------|------------------|-------------------|
| O ₂ (%): 21,00 | N ₂ (%): 79,00 | 15 | 1 |

Amoniaco y catalizador

La Tabla 3–13 recoge las características básicas de los reactivos empleados durante la unidad SCR:

Tabla 3–13 Características básicas principales consumibles para el Caso base y Casos comparativos

| Unidad | Reactivo | Composición básica | Referencia |
|--------|-------------|--------------------------|----------------------|
| SCR | Amoniaco | Solución acuosa 28%(w/w) | DOE, 2010; EPA, 2010 |
| | Catalizador | High-Dust | |

3.1.4 Balance y análisis energético

Una vez desarrolladas las distintas modelizaciones, el siguiente paso es realizar el balance y análisis energético, cuya metodología queda expuesta en los siguientes apartados.

3.1.4.1 Metodología en la evaluación energética

La evaluación energética realizada en este trabajo se ha basado en la determinación del rendimiento y potencia neta suministrada a la red de cada una de las opciones consideradas. Para ello se ha utilizado la ecuación Ec 3-1:

$$P_{\text{neto, caso N}} [\text{kWe}] = P_{\text{bruta}} [\text{kWe}] - \text{Consumos}_{\text{caso N}} [\text{kWe}] \quad \text{Ec 3-1}$$

Donde:

- $P_{\text{neto, Caso N}}$: Potencia neta correspondiente al caso número N contemplado en Tabla 3-3.
- P_{bruta} : Potencia bruta en el ciclo de vapor supercrítico igual a 863.000 kWe y fijada como dato de partida para todos los casos estudiados.
- $\text{Consumo}_{\text{Caso N}}$: Consumo de todos los auxiliares necesarios para un correcto funcionamiento en el Caso número N contemplado en Tabla 3-4. Este valor es resultado de aplicar el método de cálculo descrito en el **Paso 2** de este mismo apartado.

Como se ha indicado previamente, la potencia bruta generada es igual a 863 MWe en una caldera de lecho fluido circulante supercrítica, utilizando carbón antracita 'El Bierzo' como combustible. Según bibliografía, los valores de rendimiento se encuentran comprendidos entre 41 - 49% [Cai et al. 2016; Wall et al. 2011; Kotowicz et al. 2014; Koornneef et al. 2007; Z. Fan et 2006] correspondientes a calderas LFC con potencias brutas en ciclo superiores a 350 MWe y empleando carbón sub-bituminoso o lignito. Para la realización de este trabajo, el rendimiento estimado para el ciclo de vapor es de 38,4% (cociente entre la potencia térmica introducida con el combustible y la potencia bruta

producida en el ciclo), como resultado de aplicar un factor seguridad del 0,85 al rendimiento promedio. De esta forma, hay un margen de seguridad respecto a las diferencias sustanciales referentes al combustible de base y a la potencia bruta seleccionados como base de cálculo. Finalmente, y con objeto de un completo balance de potencia es necesario calcular el rendimiento real de cada uno de los casos, que se hará mediante la Ecuación Ec 3-2:

$$\eta_{\text{real, CasoN}}(\%) = \eta_{\text{fijado}}(\%) \cdot \frac{P_{\text{neto, Caso N}}(\text{kWe})}{P_{\text{bruta}}(\text{kWe})} \quad \text{Ec 3-2}$$

Donde:

- $\eta_{\text{real, CasoN}}(\%)$: Rendimiento real para el Caso estudiado N contemplados en Tabla 3-3.
- $\eta_{\text{fijado}}(\%)$: Rendimiento estimado para el ciclo de vapor igual a 38,4 % y común para todos los Casos estudiados en este trabajo.

Con vista a calcular los indicadores energéticos anteriormente descritos, a continuación, se detalla la metodología asumida durante el desarrollo de cálculo:

Paso 1: Identificación de los equipos consumidores de potencia en cada alternativa

En base a la configuración ITM seleccionada y a su integración al proceso de oxicomustión, en las Tabla 3-13 y 3-14 se recogen los equipos tenidos en consideración en el balance de potencia, así como el parámetro de diseño utilizado durante el cálculo de potencia de cada área o sección del sistema:

Tabla 3-14 Resumen de equipos y parámetro de cálculo contemplados en Zona de generación eléctrica más sistema de abatimiento de contaminantes durante el balance de potencia

| Área | Equipos | Parámetro | Referencia |
|---------------------------------------|---|---|--|
| Caldera LFC + Ciclo agua- vapor | Ventilador fluidificación | Potencia (kW _e) | Liljedahl et al. 2004; Fan et al. 2006; Haslbeck 2008(Dong et al. 2010) |
| | Manipulación, preparación y alimentación del fuel | | |
| | Manipulación de cenizas | | |
| | Bombeo de alimentación a caldera | | |
| | Bombeo de condensado | | |
| | Bombeo de recirculación de agua | | |
| | Ventiladores de Torres de refrigeración | | |
| | Auxiliares de turbinas de vapor | | |
| | Auxiliares de instrumentación | | |
| | Pérdida de transformador | | |
| Oxidación (Soplantes) | Primario (SOP-1) | Caudal (m ³ /h) | (EPA 2002; Haslbeck 2008) |
| | Secundario (SOP-2) | | |
| | Recirculación (SOP-rec) | | |
| Control de partículas | FM/HF | Potencia (kW _e) | |
| Control de NO _x | SCR | Caudal NO _x <small>entrada</small> (ppm) | |
| | Proceso de Oxidación con Unidad ASU | Potencia (kW _e) | (Chiesa et al. 2013) |
| | Proceso de combustión sin captura | | |

Tabla 3–15 Resumen de equipos y parámetro de cálculo contemplados en la unidad ITM durante el balance de potencia

| Configuración | Equipos | Parámetro | Referencia |
|---------------|---|--|-------------------|
| Todas | Compresor Aire (COM _m) | Caudal másico (kmol/s) | Viguri 2006 |
| Todas | Soplante (SOP-1 _m) | Caudal molar (kmol/s) | |
| Todas | Intercambiador (INT-1 _m) | Caudal volumétrico (gpm) | Rubin et al. 2007 |
| Todas | Intercambiador (INT-3 _m) | Caudal volumétrico (gpm) | |
| 4,5 | Bomba (BV _m) | Caudal molar (kmol/s) y presión de vacío (mbar) | Castillo 2011b |
| Todas | Turbina (TUR _m) Economizador (ECO _m) Penalización | Potencia (kW _e) | Este trabajo |

Paso 2: Método de cálculo

A continuación, se describe el método de cálculo utilizado de los equipos recogidos en las Tablas 3–13 y 3–14, indicando los parámetros de diseño y la fuente de obtención de información:

Caldera Lecho fluido circulante (LFC) + Ciclo agua-vapor

Para la estimación del consumo de potencia en la sección “Caldera LFC+ Ciclo agua-vapor”, se ha escalado el consumo de cada auxiliar mediante la ecuación Ec 3-3 [Z. Fan et al. 2006; Haslbeck 2008; Liljedahl et al. 2004]. En este caso, la potencia bruta fijada en este trabajo se encuentra comprendida entre los valores referenciados, por lo que ha sido posible la linealización del consumo en función de este parámetro, aplicando un factor de escala de 0,6 [Koornneef et al. 2007].

$$P_{\text{auxiliar } i} (\text{kW}) = P_{\text{auxiliar } i, \text{ref}} (\text{kW}) \cdot \left(\frac{P_{\text{bruta,ref}} (\text{kWe})}{P_{\text{bruta}} (\text{kWe})} \right)^{0,6} \quad \text{Ec 3-3}$$

Donde:

- $P_{\text{auxiliar } i}$ es la potencia del equipo o auxiliar i de la sección “Ciclo + Caldera” contemplado en Tabla 3–14.
- $P_{\text{auxiliar } i, \text{ref}}$ es la potencia del equipo referencia, cuyo valor procede de información bibliográfica.
- P_{bruta} : Potencia bruta en el ciclo de vapor supercrítico igual a 863.000 kWe y fijada como dato de partida para todos los casos estudiados.
- $P_{\text{bruta,ref}}$: Potencia bruta en el ciclo de vapor supercrítico referencia procedente de la bibliografía.

Soplantes Primario, secundario y recirculación (SOP-1, SOP-2 y SOP-rec)

Para el cálculo de la potencia de las soplantes utilizadas en el proceso de oxidación se ha utilizado la ecuación Ec 3-4 [Agency 2002]:

$$P_{\text{soplantes}} (\text{hP}) = \frac{Q \cdot \Delta P}{6.356 \cdot \zeta} \quad \text{Ec 3-4}$$

Donde en la Tabla 3–16 se definen todas las variables de cálculo.

Tabla 3–16 Parámetros utilizados en balance de potencia de las soplantes

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación |
|-----------|-----------------------|----------------------|---------------|
| Q | Caudal de gases | ft ³ /min | Modelización |
| ΔP | Incremento de presión | Inch wáter | 0,5 |
| ζ | Rendimiento | % | 85 |

Control de partículas (FM o HF)

Para calcular el consumo energético del sistema de control de partículas se ha utilizado la ecuación Ec 3-5, cuyas variables de cálculo se resumen en la Tabla 3–18. Para los Casos 2, 3 y 4, se ha seguido el método de cálculo detallado en la referencia *EPA 452B-02-002_Seccción 4*. En el caso de la filtración en caliente (Caso 1), aunque el procedimiento de cálculo es el mismo, los

valores asignados en la ecuación difieren del resto de Casos, ya que el comportamiento de las partículas y, por tanto, el proceso de filtración se ven condicionados a la temperatura de operación. En este sentido, se ha realizado un estudio bibliográfico [Lee et al. 20015; Heidenreich et al. 2013; Heidenreich 2013; Lupion et al. 2013; Risnes 2002; Heidenreich et al. 2002; Ito et al.1997], en el que analizando las condiciones de operación y aspectos geométricos de los últimos avances referentes a esta tecnología, se han sacado valores promedios de las variables que, no sólo afectan al cálculo de potencia de esta unidad, sino que han sido necesarios para el balance económico (Tabla 3–17).

Tabla 3–17 Resumen de parámetros geométricos y operativos sobre estudios referente a la filtración en caliente

| Relación Gas/tela | Condición de operación | | | Carga Partículas | Geometría | | | Referencia |
|-------------------|------------------------|-----------|------------|----------------------------|--------------------|-------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| | T | P | ΔP | | Material | Nº Candelas | $L \times d_{ext} \times d_{in}$ | |
| | (ft/min) | (°C) | (bar) | | | | | |
| 17,12 | 800 | 3 | 1.960 | - | Carburo de silicio | - | - | Lee, 2015 |
| 49,25-82,15 | 900-600 | 80 | - | 1 mg/Nm ³ | Cerámico | 48 | 1-3x60-150x140 | Heidenreich, 2013 |
| 1,6-3,3 | 550 | 7,5 | 2.940 | 0,21-2,6 g/m ³ | Carburo de silicio | 3,5x0,45 m ² | 1,8x125x95 | Lupión, 2013; Alonso-Fariñas, 2013 |
| 4,9-5,7 | 200-800 | - | 900-2.200 | 1,7 mg/Nm ³ | - | - | - | Havar, 2002 |
| - | 750-950 | 1-11 | - | 500-3.000 ppmv | Cerámico | - | - | Al-Otoom, 2003 |
| - | 500 | - | 2.170 | - | - | 18 | - | Heidenreich, 2001 |
| 7,87 | 600 | 10-1 | - | - | - | 6-1 | 1x0,5x- | Karlsruhe, 1999 |
| 7,48-13,09 | 818-860 | 10,6-11,3 | - | 11-15x10 ³ ppmv | - | 112 | - | Anne, 1996 |
| 9,45-13,97 | 820-920 | - | - | - | Carburo de silicio | - | 1-2,5x60-170x30-140 | Erickson, 1993 |
| 6,91 | 450-900 | 10,6-18,7 | 1.350 | 20 g/m ³ | Carburo de silicio | 112-118 | 1-3x60-170x30-140 | Rango de valores |

$$P_{\text{ventilador}}(\text{kW})=0,000181 \cdot Q \cdot \Delta P \cdot \theta \quad \text{Ec 3-5}$$

Tabla 3–18 Parámetros utilizados en balance de potencia de las unidades de control de partículas

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación | | Referencia |
|-----------|-----------------------|----------------------|---------------|------|--|
| Q | Caudal de gases | ft ³ /min | Modelización | | |
| θ | Tiempo de operación | h/año | 8640 | | Mussatti et al 2002 |
| ΔP | Incremento de presión | Inch wáter | FM | 3,62 | <i>Lee et al. 2015; Lupion et al. 2013; Risnes 2002; Abbott 1979</i> |
| | | | HF | 5,43 | |

Control de NO_x(Unidad SCR)

Para el caso de la unidad de eliminación de NO_x, se ha calculado su consumo de potencia a través de la ecuación Ec 3-6 [Mussatti et al 2002].

$$P_{\text{SCR}}(\text{kW}) = 0.105 * Q[\text{NO}_{x\text{in}} * \zeta + 0,5 * (\Delta P_{\text{conducto}} + n * \Delta P_{\text{catalizador}})] \text{Ec 3-6}$$

Donde todas las variables quedan definidas en la Tabla 3–19.

Tabla 3–19 Parámetros utilizados en balance de potencia de la unidad SCR

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación |
|--------------------|---------------------------------------|------------|-----------------|
| Q | Potencia térmica | MMBTU/h | |
| NO _x in | Concentración NO _x entrada | lb/MMBTU | Modelización |
| ζ | Rendimiento | - | |
| ΔP _{duct} | Pérdida de carga extra en el conducto | inch water | 2 inch water |
| ΔP _{cat} | pérdida de carga en el catalizador | inch water | 0.75 inch water |
| n | número de lechos | - | diseño |

Los valores de dichos parámetros han sido obtenidos siguiendo la

metodología descrita en *Mussatti et al 2002* para el diseño de este tipo de unidades en centrales térmicas, a partir de los balances de materia y energía de cada alternativa.

Caso Base (Proceso de Oxidación con Unidad ASU) y Caso de referencia (Proceso de combustión sin captura)

La determinación de potencia consumida para el Caso Base y el Caso de referencia mediante un escalado a partir de valores bibliográficos disponibles, realizando una linealización en función de la potencia bruta eléctrica de la instalación teniendo en cuenta si el proceso es una combustión convencional u oxidación [*Chiesa et al. 2013; Huang et al. 2012; Xiong et al. 2012 a; Xiong et al. 2012; Rubin et al. 2007*]. La ecuación y el factor de escalado coinciden con el procedimiento de cálculo utilizado en el área “Ciclo más Caldera LFC”.

Compresor multietapas y soplante de aire (COM_m y SOP-1_m)

En el caso de estos equipos de impulsión, el consumo energético se calculado a través de la Ecuación Ec 3-7 [*Viguri 2010*]:

$$P_{\text{multietapasoplante}}(kW) = \frac{m_{\text{aire}} \cdot N \cdot R \cdot T_i}{a \cdot \eta_{\text{isentrópico}}} \cdot \left[\frac{P_f}{P_i}^{\frac{a}{N}} - 1 \right] \quad \text{Ec 3-7}$$

Donde todas las variables quedan definidas en la Tabla 3–20.

Tabla 3–20 Parámetros utilizados en balance de potencia para los equipos de impulsión del aire

| Parámetro | Definición | Determinación |
|-----------------------------|--|--|
| m_{aire} | Caudal de entrada al equipo (Kmol/s) | Modelización |
| N | Número de etapas | 2 (C. multietapas) 1 (Soplante) |
| R | Constante de gases ideales (kJ/kmol·K) | 8,314 |
| T_i | Temperatura de entrada (K) | Modelización |
| a | Contante | 0,29 |
| P_f, P_i | Presión a la salida y entrada, respectivamente (bar) | Modelización |
| $\eta_{\text{isentrópico}}$ | Rendimiento isentrópico (%) | 82 |

Intercambiadores (INT-1_m y INT-3_m)

Todo enfriamiento implica un consumo energético relacionado al caudal de agua utilizado en el enfriamiento. Para su cálculo se ha utilizado la siguiente ecuación [Rubin et al.2007]:

$$W_{intercambiadores} = 0,047 \cdot M_{cooling} \quad \text{Ec 3-8}$$

Donde:

- $W_{intercambiadores}$: Consumo eléctrico relacionado a la impulsión del agua de refrigeración.

- $M_{cooling}$: Caudal de agua de refrigeración utilizado en la refrigeración [gpm].

Turbina y Economizador: (TUR_m y ECO_{c,a})

La potencia recuperada a través de la turbina y el economizador que van instalados en todas las configuraciones del sistema ITM, se ha obtenido a través de los resultados proporcionados por las modelizaciones de este trabajo.

Bomba de vacío: (BV_m)

En el caso de la bomba de vacío, utilizada en la configuración 4 y 5, se ha calculado la potencia energética a través de la siguiente ecuación:

$$P_{bombavacío} = 23,168 \cdot 10^3 \cdot m_{O_2} \cdot P_{vacío}^{-,08151} \quad \text{Ec 3-9}$$

Donde todas las variables quedan definidas en la Tabla 3–20.

Tabla 3–21 Parámetros utilizados en balance de potencia de BV_m

| Parámetro | Definición | Unidad | Determinación |
|--------------------|---|--------|---------------|
| $P_{bomba\ vacío}$ | Potencia consumida por la bomba de vacío | kW | Ec 3-8 |
| m_{O_2} | Caudal de oxígeno permeado | kg/s | Modelización |
| $P_{vacío}$ | Presión de vacío creado en el lado permeado | mbar | Modelización |

Penalización de los sistemas ITM

La integración de cada una de las configuraciones ITM en el proceso de oxidación requieren un acondicionamiento de presión y temperatura que implica una penalización energética, lo cual es importante contabilizarlo en el balance de potencia para la estimación técnico-económica. Dichas penalizaciones energéticas se obtienen tras la realización de las modelizaciones y se presentarán en el capítulo de resultados.

Paso 3: Evaluación de la potencia neta y del rendimiento global de la instalación

Realizando los Pasos 1 y 2 para cada alternativa estudiada en este trabajo, el siguiente paso es la calcular la potencia neta y el rendimiento global de la instalación. Todo ello queda reflejado en el Capítulo 4.

3.1.5 Balance y análisis económico

Una correcta estimación económica precisa de información sobre los gastos asociados al coste total de inversión (CTI) y al coste total de producción (CTP). Concretamente, el concepto CTI es el capital necesario para el diseño, construcción, arranque y operación inicial de una planta nueva. Para calcularlo se determina el capital fijo (CF), los costes de arranque (CA) y el capital circulante (CC). En el caso de los costes CTP es necesario calcular los gastos relacionados a las materias primas, servicios, consumibles, mantenimiento, salarios, etc.

Para llevar a cabo este procedimiento de cálculo, se ha recurrido a informes técnicos emitidos por el Departamento de Energía de los Estados Unidos [Christie et al. 2007; Matuszewski 2010], descripción de metodología seguida por este organismo [Veatch 2004], a diversos análisis sobre tecnologías de captura de CO₂ realizados por autores especializados [Guo et al. 2014; Linnestad 2013; Huang et al. 2012; Xiong et al. 2012; Xiong et al. 2012 b; Koornneef et al. 2007; Vente van et al. 2006; Liljedahl et al. 2004] y análisis específicos sobre tecnologías de producción de O₂ [Spallina et al. 2016; Chiesa et al. 2013; P. A. Armstrong et al. 2005; Christie et al. 2007; Matuszewski 2010; Rubin et al. 2007; Herzog 2016; Bhide et al. 1991;

[Alonso 2015; Fischer et al. 2016].

En base a toda esta información, se han elaborado distintas hojas de cálculos para las unidades principales del proceso, siguiendo la secuencia cronológica desarrollada en la sección 3.1.5.1.

3.1.5.1 Metodología empleada en el Análisis Económico

Como se ha mencionado anteriormente, la metodología desarrollada se basa en el cálculo secuencial de una serie de parámetros económicos que, a continuación, se procede a describir:

Paso 1: Determinación de capital fijo (CF)

El capital fijo es toda inversión relacionada con el diseño y construcción de las instalaciones de la planta. Dado que el CF es el principal componente del coste total de inversión (más de 90%-CTI), no se tendrán en cuenta el resto de conceptos económicos (CA y CC) durante el desarrollo de cálculo de este trabajo [Villanueva 2015; Costes, n.d.].

El capital fijo de cada instalación es la suma de los costes de cada equipo (Bare erected Cost o BEC), teniendo en cuenta:

- Costes directos, asociados al montaje eléctrico y mecánico, obra civil, tuberías y cimentación.
- Costes indirectos, asociados a las contingencias del proceso, del proyecto y a los honorarios de ingeniería y oficina técnica.

En el cálculo de CF, se han tomado como datos de partida los balances de materia y energía obtenidos a partir de las simulaciones y los requerimientos específicos necesarios para cada tecnología. Así mismo, para cada equipo se ha seleccionado aquel modelo que mejor se ajuste a las principales variaciones asociadas a cada tecnología. Los resultados obtenidos han sido contrastados con la bibliografía consultada, presentado un alto grado de coincidencia con los resultados comparables de otros estudios. En la Tabla 3-22 se recoge el parámetro de cálculo seleccionado para cada equipo o unidad, así como las fuentes consultadas para el análisis.

Tabla 3–22 Resumen de equipos y parámetro de cálculo para la estimación de CTI

| Equipo/Unidad | Parámetro | Referencia |
|---|---|---|
| <u>Caldera LFC+ Ciclo agua-vapor</u> | | |
| Caldera, Conductos y chimenea | | (Chiesa et al. 2013; Koornneef, et al. 2007; Liljedahl et al. 2004; Z. Fan; S. Goidich; A. Robertson1 2006; Xiong et al. 2012; Xiong, et al. 2012 b |
| Manipulación e inyección de combustible | Potencia | |
| Manipulación y almacenamiento de cenizas | (450 MW _e) | |
| Ciclo completo de vapor | | |
| Economizador | | |
| <u>Auxiliares</u> | | |
| RGH | Área de contacto | |
| INT-2 | (m ²) | Atrens et al. 2011 |
| OP-2 | | |
| SOP-1 | | |
| SOP-2 | Caudal de gases | |
| SOP-rec | (m ³ /h) | Viguri 2010 |
| <u>Unidad SCR</u> | | |
| | Potencia (MWe) | Christie et al. 2007; Matuszewski 2010; Agency 2002 |
| | Concentración (ppm) | |
| <u>Unidad FM/HF</u> | | |
| | Área filtrante | (Turner et al. 1998) |
| <u>Unidad ITM</u> | | |
| Compresor Aire (COM _m) | Potencia (HP) | |
| Soplante (SOP _{-1m}) | Caudal Volumétrico (m ³ /s) | |
| Intercambiadores (INT-1 _m y INT-3 _m) | Área (m ²) | Cost of Individual Equipment 2005; |
| Turbina (TUR _m) | Potencia (kW) | Atrens et al. 2011; Xiong et al. 2012; |
| Economizador (ECO _m) | Área (m ²) | DIQUIMA 2006; Vente 2009; D. Li et al. 2004; Jain 1989 |
| Combustor (COMB _m) | Potencia (kW) | |
| Membrana (MEM) | Área efectiva total (m ²) | |
| Bomba (BV _m) | Caudal O ₂ permeado (kg O ₂ /h) | |

A continuación, se describe el método de cálculo utilizado para cada uno de los conceptos recogidos en la Tabla 3–19:

Caldera LFC + Ciclo agua-vapor

Para la estimación económica del grupo “Caldera LFC + Ciclo agua-vapor” se ha utilizado un método de escalado, realizando una linealización a

partir de la potencia bruta de la instalación y empleando un factor de escala de 0,6 [Chiesa et al. 2013; Christie et al. 2007; Z. Fan et al.2006; Liljedahl et al. 2004; Costes, n.d.].Concretamente, la información utilizada para este trabajo fue desarrollada y estimada por el Grupo Foster Wheeler y el Instituto de Investigación de Energía eléctrica (EPIR) [Z. Fan et al. 2006] y cuyos ítems se enumeran en la siguiente tabla:

Tabla 3–23 Ítem considerados durante la estimación económica de caldera LFC y ciclo agua-vapor

| Concepto | Ítem |
|---|--|
| Preparación y manipulación de combustible | Molienda y transporte Almacenamiento y manipulación |
| Sistemas de inerte | Almacenamiento y manipulación |
| Manipulación de cenizas | Transporte de cenizas desde caldera (cenizas Fondo/Hot aire/Eco) Transporte de cenizas desde FM o HF Acondicionamiento y almacenamiento de cenizas |
| Preparación y manipulación de sorbente | Molienda, Inyección y Secado Almacenamiento y manipulación |
| Ciclo agua-vapor | Turbinas |
| | Generador de turbinas de vapor, bomba de condensado, calentadores de agua, bomba de alimentación de la caldera, |
| | Condensador |
| | Torre de refrigeración Bomba de circulación de agua |
| Estructura y obra civil | Sistema de eliminación de calor |
| | Transformador Cableado |
| Tratamiento de agua | Conmutación Estación |
| | Dimensiones y disposición de la planta Estructura del edificio de la caldera y diversas Estructura de las turbinas, cimientos Factores de ajuste de la carga del viento, de la zona sísmica Sistemas de control, auxiliares e instrumentación Monitoreo continuo de emisiones (CEM) |
| Servicio de bombeo de agua | Ciclo químico |
| | Sistema de desmineralización |
| | Tanques de agua desmineralizada y cruda |
| | Tratamiento de aguas residuales |
| Servicio de bombeo de agua | Ciclo de enfriamiento de agua |

Chimenea

Tamaño de chimenea, número de conducto y materiales

Auxiliares

En cuanto a la estimación económica de los intercambiadores "RGH, INT-2 y OP-2" se ha recurrido a la siguiente ecuación [Atrens et al. 2011; Viguri 2010; DIQUIMA 2006]:

$$C_c = \frac{I_{2016}}{I_{2001}} \cdot (B_1 + B_2 \cdot F_M \cdot F_p) \cdot F_s \cdot C_{Hx}^o \quad \text{Ec 3-10}$$

Donde:

- I_{2001} , I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 2001 y 2016.
- B_1, B_2 : Constantes con valor a 0,96 y 1,21 respectivamente.
- F_m : Factor de corrección de material igual a 2,9.
- F_s : Factor corrección de tubería, control, etc, con valor a 1,7.
- F_p : Factor corrección de presión cuyo valor se obtiene de la siguiente manera:

$$F_p = \begin{cases} 1 & P < 10 \text{ bar} \\ 0,939 \cdot P^{0,04759} & 50 < P \leq 100 \text{ bar} \\ 10^{(C_1 + C_2 \cdot \log P + [C_3 \cdot \log P]^2)} & P < 100 \text{ bar} \end{cases} \quad \text{Ec3-11}$$

- C_{Hx}^o : Coste base de referencia del equipo calculado con la siguiente ecuación:

$$C_{Hx}^o = \begin{cases} 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log A + K_3 (\log A)^2)} & A < 10.000 \text{ m}^2 \\ \frac{A}{10.000} \cdot 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log 10.000 + K_3 (\log 10.000)^2)} & A \geq 10.000 \text{ m}^2 \end{cases} \quad \text{Ec 3-12}$$

Donde:

- A : Área de contacto en el intercambiador [m^2].
- K_1, K_2, K_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 4, -0,23 y 0,05 respectivamente.

Con respecto a la determinación de coste de los sistemas de impulsión "SOP-1, SOP-2 y SOP-rec", se ha utilizado la ecuación Ec 3-13.

$$C_{soplantes} = \frac{I_{2016}}{I_{2001}} \cdot C_{soplante}^o \cdot F_s \cdot 2,8 \quad \text{Ec 3-13}$$

Donde:

- I_{2001} , I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 2001 y 2016.
- F_s : Factor corrección de tubería, control, etc, con valor a 2.
- $C_{soplantes}^o$: Coste base de referencia del equipo calculado con la siguiente ecuación:

$$C_C^o = \begin{cases} \frac{V}{100} \cdot 10^{(R_1+R_2 \cdot \log 100+R_3[\cdot \log 100]^2)} si V \geq 100 \\ 10^{(R_1+R_2 \cdot V+R_3[\cdot \log V]^2)} si V < 100 \end{cases} \quad \text{Ec 3-14}$$

Donde:

- V : Caudal volumétrico a impulsa [m^3/s].
- R_1 , R_2 , R_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 4, -0,35 y 0,45 respectivamente.

Sistema de control de NOx (Unidad SCR)

El coste de inversión de la unidad de control de NOx se ha realizado en base al método de cálculo desarrollado por The Cadmus Group, Bechtel Poer, Inc y Saic en el informe de la EPA [Mussatti, Ravi, and Hemmer 2002]. La ecuación del coste incluye el efecto de los parámetros específicos de diseño de la unidad SCR por medio de unos factores de ajuste, los cuales tienen en cuenta el volumen del catalizador, altura del reactor y caudal de amoniaco (Ec 3-14).

$$C_{SCR} = Q_B \left[\frac{\$3.380}{MMBTU} + f(h_{SCR}) + f(NH_{3,rate}) + f(new) + f(bypass) \right] \cdot \left(\frac{3.500}{Q_B} \right)^{0,35} + f(vol_{catalizador}) \quad \text{Ec 3-15}$$

Donde:

- C_{SCR} es el coste de la unidad SCR en 1998 (año Base de Coste).
- Q_B es el tamaño de la caldera en MMBtu/hr.
- $f(h_{SCR})$, $f(NH_{3,rate})$, $f(new)$, $f(bypass)$ y $f(vol_{catalizador})$ son los factores de ajustes que se calculan por medio de las ecuaciones listadas en la base bibliográfica [Mussatti, Ravi, and Hemmer 2002].

Sistema de control de partículas (Unidad FM o unidad HF)

Para el caso de la unidad de control de partículas, ya sea mediante filtro de mangas o por la tecnología HF, se ha seguido el procedimiento de cálculo desarrollado en el informe de la EPA [Turner *et al.* 1998]. En dicho informe, la inversión de esta unidad es suma del coste de la estructura, los elementos filtrantes, su aislamiento, el sistema de fijación y los equipos auxiliares para una correcta filtración.

En base a todo lo anterior, se ha elaborado una hoja de datos donde, gracias a las ecuaciones listadas por la bibliografía [Turner *et al.* 1998], se ha calculado cada uno de los parámetros económicos necesarios para determinar la inversión de ambos sistemas de control de partículas. Toda la información requerida para dichos cálculos, al igual que en el balance energético, ha necesitado una búsqueda bibliográfica para ajustarse a los últimos avances de estas tecnologías [Lee *et al.* 2015; Heidenreich *et al.* 2013; Lupion *et al.* 2013; Risnes 2002; Ito *et al.* 1997].

Sistema de generación de comburente (Unidad ITM)

Para calcular la inversión implícita de la unidad ITM, se precisa de la determinación de los gastos asociados a los equipos que componen cada configuración. A continuación, se describe el método de cálculo utilizado para cada uno de los equipos recogidos en la Tabla 3-19:

Compresor Multietapa (COM_m)

El coste del compresor Multietapa necesario para conseguir la presión de entrada en el lado de alimentación de la membrana se ha calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{COMm} = \frac{I_{2016}}{I_{2005}} \cdot C_{diseño}^o \cdot F_d \quad 3-16$$

Donde:

- I_{2005} , I_{2016} : Índices CEPSE (chemical engineering plant cost index) en los años 2005 y 2016.
- F_d : Factor de corrección de material = 1 [(Viguri 2010)Viguri, 2010].

- $C_{ref, 2005}$: Coste base de referencia calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{diseño}^o = C_{ref,2005} \cdot \left(\frac{HP_{diseño}}{HP_{ref}}\right)^f \quad \text{Ec 3-17}$$

Donde:

- HP_{ref} , $HP_{diseño}$: Potencia consumida del equipo referencia y del equipo a diseñar [HP].
- f : factor de escala igual a 0,77 [Viguri, 2010].
- $C_{ref,2005}$: Precio del compresor Multietapa tomado como referencia en el año 2005 [\$] calculado a partir de la siguiente fórmula:

$$C_{ref,2005} = 7900 \cdot (HP_{ref})^{0,62} [\text{\$}] \quad \text{Ec 3-18}$$

Soplantes e intercambiadores

Para estimar el coste de estos equipos auxiliares se han utilizado las ecuaciones Ec 3-10 y Ec 3-13.

Turbina (TUR_m)

En el caso de la turbina se ha calculado su coste de inversión a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{TURm} = \frac{I_{2016}}{I_{2008}} \cdot C_{TURm}^o \quad \text{Ec 3-19}$$

Donde:

- I_{2008} , I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 2008 y 2016.
- C_{tur}^o : Coste base calculado a partir de la siguiente ecuación teniendo en cuenta los kW producidos por este equipo:

$$C_{TURm}^o = 3644.3 \cdot W^{0,7} - 61.3 \cdot W^{0,95} \quad \text{Ec 3-20}$$

Combustor (COMB-1)

Para el cálculo del coste del Combustor se ha utilizado la siguiente ecuación:

$$C_F = \frac{I_{2016}}{I_{2006}} \cdot F_p \cdot C_F^o \quad \text{Ec 3-21}$$

Donde:

- I_{2006}, I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 2006 y 2016.
- F_p : Factor corrección de presión, que este caso, es igual a 1.
- C_w^o : Coste base calculado a partir de la siguiente ecuación teniendo en cuenta los kW producidos por este equipo y una serie de parámetros:

$$C_F^o = 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log w + K_3 \cdot |\log w|^2)} \quad 100 < w \text{ [kW]} < 100.000 \quad \text{Ec 3-22}$$

Donde:

- W : kW producidos por el equipo [kW].
- K_1, K_2, K_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 7,349, -1,167 y 0,203 respectivamente.

Bomba de vacío (BV-001)

El coste necesario para la bomba de vacío se ha calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{VB} = 4.200(60 \cdot G_{O_2,permeado} \cdot R \cdot \frac{T_e}{P_e})^{0,55} \quad \text{Ec 3-23}$$

Donde:

- $G_{O_2,permeado}$: Caudal total de oxígeno permeado (kmol/s).
- R : Constante de los gases ideales igual a 8,314(kJ/kmol·k).
- T_e : Temperatura a la entrada (K).
- P_e : presión a la entrada (kPa).

Economizador (ECO-ITM)

El coste referente al economizar se ha calculado atendiendo a la ecuación:

$$C_{eco} = \frac{I_{2016}}{I_{2009}} \cdot F_p \cdot F_{bm} C_F^o \quad \text{Ec 3-24}$$

Donde:

- I_{2009}, I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 2009 y 2016.
- F_p : Factor corrección de presión, que este caso, es igual a 1.
- F_{bm} : Factor de corrección de material igual a 2,9.

- C_{econ}^o : Coste base de referencia del equipo calculado con la siguiente ecuación:

$$C_{econ}^o = \begin{cases} 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log A + K_3 (\log A)^2)} & A < 10.000 \text{ m}^2 \\ \frac{A}{10.000} \cdot 10^{(K_1 + K_2 \cdot \log 10.000 + K_3 (\log 10.000)^2)} & A \geq 10.000 \text{ m}^2 \end{cases} \quad \text{Ec 3-25}$$

Donde:

- A: Área de contacto en el economizador [m^2].
- K_1 , K_2 , K_3 : parámetros de cálculo de coste de adquisición con valor 4, 0,3698 y 0,0025 respectivamente.

Membrana

El coste de este equipo es, quizás, donde hay más incertidumbre de cálculo, puesto que su estado actual de desarrollo se encuentra a escala de laboratorio, capaz de trabajar con valores muy por debajo a las cantidades requeridas a escala industrial. Según bibliografía, su estimación económica se puede realizar por escalado en base al grado de permeabilidad ($\text{J}(\text{O}_2)$) o en base al área efectiva necesaria para conseguir el oxígeno permeado deseado [P.A. Armstrong 2014; Castillo 2011b; Carbo et al. 2009; Atrens et al. 2011; Ito et al. 1997; Jain 1989; Matson et al. 1986; Smith et al. 2001; Robertson 2006]. De las dos alternativas, se ha tomado como base de cálculo el área efectiva puesto que es un parámetro que se ve afectado por la configuración ITM seleccionada y ha sido resultado de la fase de modelización. Todo ello, se resume a partir de las siguientes ecuaciones

$$C_{memb} = \frac{I_{2016}}{I_{1988}} \cdot C_{diseño}^o = \frac{I_{2016}}{I_{1988}} \cdot C_{diseño}^o \cdot A_{eff} \quad \text{Ec 3-26}$$

Donde:

- I_{1988} , I_{2016} : Índices CEPSI (chemical engineering plant cost index) en los años 1988 y 2016.
- $C_{ref}^{o, 2009}$ coste de referencia para la configuración i en el año 1988 que contempla al sistema completo de unidad ITM y que, en base a la referencia es igual a $75\$/\text{m}^2, \text{membrana}$.
- A_{eff} es el área efectiva de la configuración i necesaria en la unidad ITM calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$A_{eff, confi} = GO_{2, permeado} (\text{mol/s}) / J_{O_2, diseño, confi} \quad \text{Ec 3-27}$$

- $G_{O_2\text{permeado } i}$: Caudal de oxígeno permeado a través de ITM en la configuración i .
- $J_{O_2\text{diseño}}$: Flujo de oxígeno permeado calculado a partir de la ecuación de Wagner (sección 2.2.2 para su definición) durante la modelización.

Una vez conocida el área efectiva de la unidad ITM y, con objeto de estudiar la viabilidad de fabricación e implantación, se ha realizado un diseño conceptual de cada configuración ITM estudiada en este trabajo. Atendiendo al trabajo realizado por Vente et al en 2005, la unidad ITM esta confinada en una serie de módulos, donde las membranas adoptan geometría tubular (Figura 3-12), por presentar mejores problemas durante la fabricación y sellado [Vente van et al. 2006].

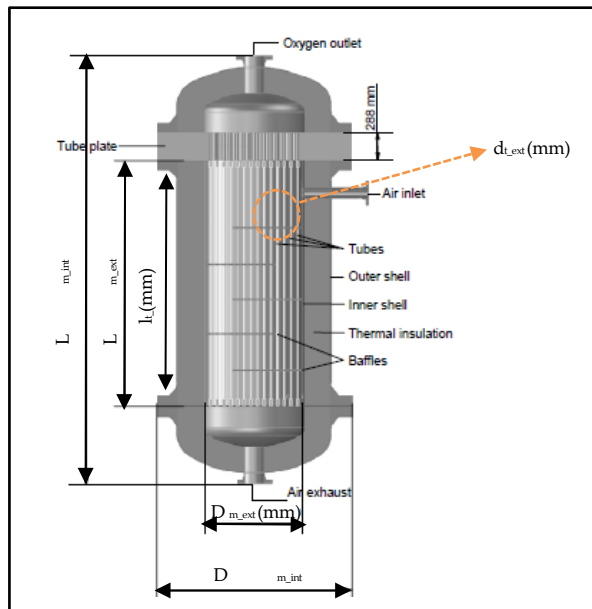


Figura 3-14 Diseño conceptual de un módulo de geometría tubular [Vente van et al. 2006]

A continuación, se presenta la Tabla 3–21 donde se describe, de manera resumida, el diseño conceptual de la unidad ITM para cada caso estudiado

Tabla 3–24 Diseño conceptual de la unidad ITM de geometría tubular para cada configuración estudiada basado en el procedimiento de cálculo de *Vente van et al. 2006*

| Pasos realizados para el diseño conceptual | | |
|--|--|---------------------|
| Paso1: Fijar las suposiciones de ciertos parámetros partiendo de una geometría tubular [Engels et al. 2010; Vente van et al. 2006; Drioli, Curcio, and Fontanovana, n.d.] | | |
| Diámetro externo de los tubos fabricados de material ITM: | d _{tubo} (19 mm) | |
| Longitud de los tubos fabricados de material ITM: | l _{tubo} (2550 mm) | |
| Relación entre la longitud interna del módulo (L _{m int}) y el diámetro interno del módulo (D _{m int}): | R (2,55) | |
| Espesor de los tubos fabricados de material ITM: | d _{mem} (0,6 mm) | |
| Densidad de empaque en el interior del módulo: | A _{int} (350 m ² /m ³) | |
| Densidad de empaque porcentual con disposición hexagonal de los tubos: | Φ _{hexagonal} (90,7 %) | |
| Paso 2: Determinación de Geometría de módulos (N _t , D _{m int} , L _{m int} , D _{m ext} , L _{m ext}) resolviendo un sistema de tres ecuaciones | | |
| Ecuaciones: | $A_{int} = \frac{4 \cdot n_t \cdot d_t \cdot l_t}{D_{m int}^2 \cdot L_{m int}}; \Phi_{hexagonal} = n_t \frac{d_t^2}{D_{m int}^2}; L_{int} = R \cdot D_{m int}$ | |
| D _{m int} y L _{m int} : Diámetro y longitud interna del módulo | D _{m ext} y L _{m ext} : Diámetro y longitud interna del módulo | |
| n: Número de tubos fabricados de material ITM repartidos de manera hexagonal en cada módulo | | |
| Paso 3: Determinación del área cada tubo (A _t), módulo (A _m), así como el número de módulos (N _m) necesarios para satisfacer el área efectiva [Vente, 2005] | | |
| $A_m (m^2) = A_t \cdot n_t$ | $A_t (m^2) = \pi \cdot d_t \cdot l_t$ | $N_m = A_{eff}/A_m$ |

Paso 2: Determinación de la inversión total (CTI)

En base a la información presentada por el DOE [Agency 2002], el capital total de inversión se determina por medio de unos cálculos secuenciales (Tabla 3–22) que parten de la suma del coste de los equipos o unidades principales más auxiliares (resultado del Paso anterior).

Tabla 3–25 Resumen bases metodológica para determinar costes CTI [Agency 2002]

| Concepto | Parámetro económico | Factor |
|------------|--|-------------------|
| 1 | Coste de equipos principales | - |
| 2 | Coste de Equipo Auxiliares | - |
| A | Coste de los equipos más sus auxiliares | Suma (1+2) |
| 3 | Instrumentación | 0,1·A |
| 4 | Impuesto sobre la venta | 0,03·A |
| 5 | Trasportación | 0,05·A |
| B | Costes del equipo adquirido | 1,18·A |
| 6 | Cimientos y soportes | 0,04·B |
| 7 | Manejo | 0,5·B |
| 8 | Sistema eléctrico | 0,08·B |
| 9 | Tuberías | 0,01·B |
| 10 | Aislamientos para sistema de conductos | 0,07·B |
| 11 | Pintura | 0,04·B |
| DC | Costo de la instalación directa | 0,74·B |
| 12 | Ingeniería | 0,01·B |
| 13 | Gastos de construcción y de campo | 0,2·B |
| 14 | Honorarios del contratista | 0,1·B |
| 15 | Inicio de obra | 0,01·B |
| 16 | Prueba de rendimiento | 0,01·B |
| 17 | Contingencia | 0,03·B |
| IC | Costo Indirecto Total | 0,26·B |
| CTI | Inversión total de la instalación | DC+IC |

Paso 3: Determinación de la anualización del coste de inversión (CTI_a):

Para la determinación de los costes de producción de energía eléctrica y de captura, es necesario anualizar la inversión requerida a lo largo de la vida útil de la planta. Este resultado permite comparar y operar costes de inversión con coste fijos y variables de operación y mantenimiento. A fin de

homogeneizar el proceso de análisis, se han considerado tecnologías con similares riesgos de inversión, con una vida útil de 20 años, periodo de construcción de 3 años y una tasa de interés del 7% anual. La ecuación utilizada para realizar la anualización del coste de inversión es la indicada como ecuación Ec 3-26:

$$CTI_a = \frac{CTI}{\frac{(1+i)^n - 1}{i(1+i)^n}} \quad \text{Ec 3-28}$$

Paso 4: Determinación de Costes total de producción anuales (CTP)

Como se observa en la Tabla 3–26, los costes anuales contemplan una serie de conceptos económicos, los cuales se clasifican entre Costes directos anuales (CDA) y Costes indirecto anuales (ICA). En cuanto al método de cálculo, resaltar que en algunos conceptos como la mano de obra y el mantenimiento se ha aplicado un criterio más o menos estricto en base a dos categorías (tecnología consolidada o tecnología emergentes). En el caso de una tecnología consolidada, como son las áreas de ciclo termodinámico, caldera LFC, auxiliares, unidad SCR y unidad FM, el método de cálculo será menos estricto. En cambio, en unidades como la Unidad ITM o la unidad de filtración en caliente al ser tecnologías de segunda generación y estar en fase de desarrollo, se aplicará un criterio más estricto puesto que se entiende que, en un primer momento, ambas tecnologías serían más complejas de manejar y operar.

En cuanto a los costes variables, el método de cálculo se ha sectorizado por unidades, ya que no todos los conceptos mostrados en la Tabla 3–23 se consumen en todas las secciones de la instalación. De cualquier manera, el coste de cada uno de los consumibles se determinará de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$CV_{consumible,ix} = P_{consumible,ix} \cdot PC_{ix} \cdot \text{Factor de capacidad} \quad \text{Ec 3-29}$$

Donde:

- $CV_{consumible,ix}$ (\$/a) es el coste variable anual del consumible i de la unidad x . Dicha la unidad x puede ser zona caldera, ciclo termodinámico, unidad ITM, unidad SCR o unidad de filtración de partículas.
- PC_{ix} es el parámetro de cálculo del consumible i de la unidad x . Su unidad dependerá del consumible y de cómo se exprese el precio de

dicho consumible.

- $P_{\text{consumible, ix}}$ es el precio del consumible i de la unidad x anual. Su unidad queda resumida en la Tabla 3–26.
- Se ha supuesto un factor de capacidad igual al 85 %.

Tabla 3–26 Resumen bases metodológica de costes anuales [Agency 2002]

| Costes anuales directos (CDA) | | | | | |
|---------------------------------------|---------------------|-------------------------|--|-----------------------|-------|
| | Conceptos | h/turno | Turnos | \$/h | |
| Costes Fijos (CFA) | Mano de obra | Operarios | 2* | 3 | 17,26 |
| | | Supervisor | 0,15·Coperador (15% de las horas del operador) | | |
| | Mantenimiento | Mano de obra | 1,00** | 3,00 | 17,74 |
| | | Materiales | 1·Coperador (100% del coste de mano de obra) | | |
| | Partes de repuestos | | Depende de la unidad que se esté analizando económicamente | | |
| | Ítem | Precio (\$/unidad) | Ítem | Precio (\$/unidad) | |
| Costes Variables Consumibles | Carbón (FUEL) | 100 \$/t carbón | Auxiliares Ciclo | 1\$/ 1.000 GAL | |
| | Caliza | 10 \$/t caliza | Gas Natural | 0,06\$/m ³ | |
| | Agua | 0,038 \$/m ³ | Otros consumibles | 6\$/MMBtu | |
| | Amoniaco | 0,122 \$/ lb amoniaco | Reposición Catalizador | 290\$/ft ² | |
| Costes Variables Depósito de Residuos | Fly and Bottom Ash | 8,00 \$/t cenizas | Residuos | | |
| Costes anuales indirectos (ICA) | | | | | |
| Concepto | | | Coste | | |
| Gastos generales | | | 60% CFA | | |
| Cargos administrativos | | | 2% CTI | | |
| Impuestos sobre la propiedad | | | 1% CTI | | |
| Aseguradora | | | 1% CTI | | |
| Coste total de producción anual (CTP) | | | | CDA+ICA | |

Paso 5: Parámetros de análisis económico (LCOE, Coste CO₂ capturado y Coste CO₂ evitado:

Con objeto de facilitar la comparativa entre los casos de estudio seleccionados y, en base a la bibliografía consultada, se han definido tres parámetros clave, los cuales se describen a continuación:

Levelized cost of electricity (LCOE)

Coste de la electricidad expresado en dólares actuales (2016) por kilovatio hora neto. Para calcular este parámetro se ha empleado la Ecuación Ec 3-28 [Christie et al. 2007; Coal 2010; Veatch 2004]:

$$LCOE_p (M\$/MWh) = \frac{(CTI_a) + (CDA) + (ICA)}{0,85 \cdot P_{neta} \cdot 360 \cdot 24} \quad Ec\ 3-30$$

Donde:

- El numerador se corresponde a la suma de los costes anualizados de inversión y todos los costes anuales (fijos y variables) (M\$/a).
- El denominador se calcula como el producto del balance de potencia, obtenido a partir de la simulación y modelado de cada equipo y la potencia del ciclo (863 MW_{be}), y el factor de capacidad de la planta (85%).

Coste CO₂ capturado

El coste por tonelada de CO₂ capturado se calcula a partir de la Ecuación Ec3-31 [Christie et al. 2007; Coal 2010; Veatch 2004]:

$$Coste_{CO_2\ capturado} [$/ton] = \frac{(LCOE_{with\ removal} - LCOE_{w/o\ removal}) [$/MWh]}{CO_2\ removed [ton/MWh]} \quad Ec3-31$$

El cálculo de este parámetro requiere la definición de un caso de referencia sin captura, el cual se ha escalado a partir de la información de una instalación de similares características del caso base definido para esta actividad [Chiesa, 2013].

La ecuación Ec3-31 recoge la relación entre la diferencia de costes por megavatio hora entre las alternativas con captura y el caso de referencia sin

captura y las toneladas de CO₂ capturado específicas (por megavatio hora neto producido). El balance de CO₂ capturado ha sido obtenido a partir de la simulación de cada caso.

Paralelamente y, con vista a comprobar si las alternativas evaluadas en este trabajo resultan más ventajosas frente al sistema convencional existente, se ha realizado los mismos cálculos para un proceso de oxidación dotado de un sistema comburente vía ASU (Caso Base).

Coste CO_{2, evitado}

El coste por tonelada de CO₂ evitado se calcula a partir de la ecuación Ec3-32 [Christie et al. 2007; Coal 2010; Veatch 2004]:

$$\text{Coste } CO_{2, \text{evitado}} \left[\frac{\$}{\text{ton}} \right] = \frac{\left(\text{LCOE}_{\text{with removal}} - \text{LCOE}_{\text{w/o removal}} \right) [\$/\text{MWh}]}{\left(\text{Emissions}_{\text{w/o removal}} - \text{Emissions}_{\text{with removal}} \right) [\text{ton}/\text{MWh}]} \quad \text{Ec3-32}$$

Esta ecuación recoge el cociente entre la diferencia de costes por megavatio hora entre las alternativas con captura y el caso de referencia sin captura y las toneladas de CO₂ específicas (por megavatio hora neto producido) que no son emitidas al implementar cada tecnología. El balance de CO₂ evitado ha sido obtenido a partir de la simulación de cada caso.

3.2 Programa experimental

Como parte complementaria al estudio técnico-económico presentado en el apartado 3.1, se ha elaborado un programa de investigación experimental orientado a desarrollar una herramienta que permita analizar y evaluar el comportamiento de materiales ITM en las condiciones de proceso a las que, finalmente, deberán enfrentarse en operación. Es necesario contextualizar que, dado el estado de avance de los materiales utilizado en esta investigación, el estudio de la permeabilidad y conductividad se han dejado fuera del alcance de este trabajo, con vista a realizarlos en una unidad de ensayos de mayor escala, tras la obtención de resultados y conclusiones de esta Tesis Doctoral.

Bajo esta premisa, la metodología llevada a cabo durante el estudio experimental sigue la secuencia cronológica presentada en la Figura 3-15, cuyos puntos clave quedan descritos en las siguientes secciones.

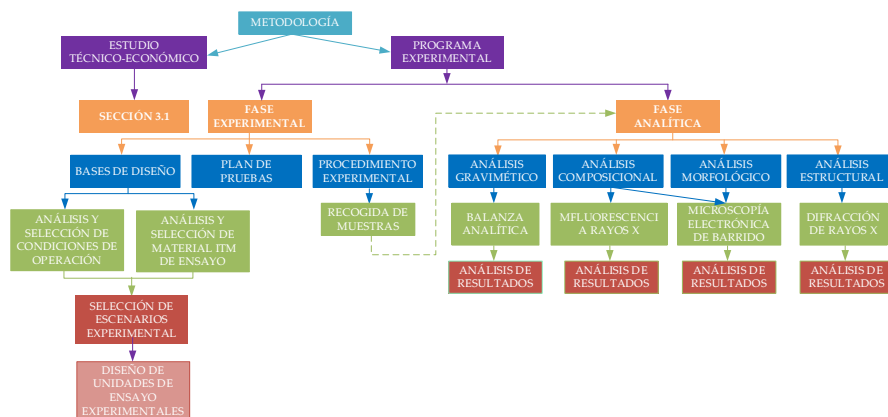


Figura 3–15 Metodología desarrollada durante el programa experimental

Analizando la Figura 3-15, el programa experimental propuesto se ha planificado en dos bloques:

- Fase Experimental: primera parte del programa donde se describe el conjunto de tareas que engloban a los ensayos experimentales, desde la selección de bases de partida (condiciones de operación, materiales ITM objeto de estudios y escenarios), el diseño y montaje de dispositivos de medidas hasta, finalmente, el desarrollo de un plan de pruebas siguiendo un procedimiento experimental que garantiza la máxima repetitividad durante la realización de ensayos.
- Fase Analítica: segundo bloque donde se describen las técnicas de caracterización que permiten evaluar el comportamiento de los materiales ITM antes y después de cada ensayo experimental. En este sentido, este trabajo se ha centrado en analizar la estabilidad química de los materiales utilizando técnicas de análisis gravimétrico, composicional, estructural y morfológico.

3.2.1 Fase experimental

En base a los últimos avances en la oxidación y al estado actual de la tecnología ITM, la idea principal de este trabajo experimental es obtener suficiente información para seleccionar aquellos materiales ITM que, al presentar buena estabilidad química, son aptos para pasar a una fase experimental a mayor escala.

La consecución de esta idea obliga a desarrollar y acondicionar una serie de escenarios experimentales que permitan:

- Caracterizar el efecto de las diferentes atmósferas sobre los distintos materiales ITM, con objeto de identificar el material menos sensible a la degradación al contacto con atmósferas compatibles con la generada por la operación en modo 4-end en un proceso de oxidación.
- Establecer las condiciones específicas de operación para cada uno de los testigos ITM, caracterizando los posibles problemas de degradación que puedan surgir con cada uno de ellos a lo largo de la operación.

Ambos objetivos específicos serán evaluados tras la realización de la fase analítica (3.2.2), donde mediante distintas técnicas de caracterización es posible detectar las diferencias, en cuanto a estabilidad química, entre un mismo material bajo distintas condiciones atmosféricas de oxidación o entre distintas muestras bajo una misma condición atmosférica específica.

3.2.1.1 Bases de diseño

A continuación, se presentan las bases de partida fijadas que delimitarán las pruebas experimentales:

3.2.1.1.1 Análisis y selección de Materiales ITM

Como se ha mencionado en el sub-apartado 1.2, este trabajo de investigación se enmarca dentro de las actividades del proyecto AvantO₂_II, en colaboración con Inabensa (líder del proyecto) y el instituto de tecnología química (ITQ) de la universidad politécnica de Valencia (responsable del desarrollo de los materiales para la fabricación de las membranas en el

proyecto). Bajo esta premisa y, una vez estudiado la naturaleza y composición de los materiales ITM comúnmente empleados (sección 2.2.4), se preselecciona una serie de materiales, de los cuales el ITQ de Valencia envía un total de 8 tipos de muestras, cuya composición y nomenclatura se recoge en la Tabla 3–27.

Tabla 3–27 Lista de muestras empleadas durante el programa experimental

| Código | Nombre Testigo | Código | Nombre Testigo |
|--------|----------------|--------|----------------|
| ITM_1 | LSFC | ITM_5 | CGO-FCO-B3 |
| ITM_2 | FNC-CG | ITM_6 | 60NFO-40CTO-F |
| ITM_3 | CGO-Co | ITM_7 | NFO |
| ITM_4 | 8YSZ | ITM_8 | 40NFO-60CTO-F |

3.2.1.1.2 Análisis de las condiciones de operación

A la hora de fijar las condiciones de operación en el plan de pruebas se ha tenido en consideración dos aspectos: en primer lugar, se ha realizado una búsqueda bibliográfica para analizar y evaluar qué aspectos operacionales han considerado otros trabajos similares a esta investigación (Tablas 3–28 y 3–29); seguidamente, se ha analizado las especies gaseosas presentes en un proceso de oxidación reproduciendo las bases de partida fijadas durante el estudio técnico-económico (composición gaseosa procede de una caldera de lecho fluido circulante en modo oxidación que utiliza carbón antracítico como combustibles).

Tabla 3–28 Aspectos operacionales bibliográficos sobre materiales ITM

| Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | | Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | |
|-------------------------|-----------------|---|--------------------|---------------------|-----------------|---|--------------------|
| | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) | | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) |
| Ramasamy, 2017 | 200 | Mezcla CO ₂ /H ₂ O/O ₂ /SO ₂ (0-100/0-2,5/0- 5/0-250ppm) | - | Zhang,2015 | 130 | Mezcla CO ₂ /He (0-10/100-90) | 75-150 |
| Franke, 2016 | - | 0-600 ppm NO | 25-50 | Chen, 2014 | - | Mezcla CO ₂ /N ₂ (80 / 20) | 100 |
| González, 2016 | - | 100 % Ar | - | Gaudillere, 2014 | 150 | 100% Ar o CO ₂ | 300-500 |
| Ramanchandra, 2016 | - | 100 % H ₂ | 200 | Balaguer, 2013 | 76 | 100% Ar o CO ₂ | - |
| García-Fayos, 2015 | 24-100 | Mezcla Ar/CO ₂ (0-100/0-100) | - | He, 2013 a | - | Mezcla He/ O ₂ / SO ₂ 30 / 5/ 15 | 5 |
| García-Fayos, 2015 a | 1 | Mezcla CO ₂ / 250 ppm SO ₂ Mezcla 100 % Ar o CO ₂ | 300 | Nemilallah, 2013 | - | Mezcla CH ₄ /CO ₂ (2,5-90 / 97,5-10) | - |

Tabla 3–29 Aspectos operacionales bibliográficos sobre de trabajos utilizados para estudiar el comportamiento de materiales ITM (cont.)

| Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | | Referencia | Duración (h) | Gas arrastre | |
|--------------------|--------------|--|------------------|----------------|--------------|--|-----------------|
| | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) | | | Composición (% v/v) | Caudal (ml/min) |
| Serra, 2013 | - | 100 % Ar | 300-750 | Meng, 2009 | - | 100 % He | 15 - 60 |
| García-Fayos, 2012 | - | 100 % Ar | 300-750 | Bose, 2009 | - | 100 % He o Ar | 2500 |
| Jolomi, 2012 | - | 100 % He o Ar 100 % CO ₂ | - | Doz, 2009 | - | 100% Ar | 20,8 - 334 |
| Kirchen, 2012 | - | Mezcla CO ₂ /CH ₄ | 465-500/ 0-35 | Ellet, 2009 | 20 - 100 | Mezcla O ₂ /N ₂ /CO ₂ /H ₂ O 1-43 / 8-99 / 10 - 67 / 0 - 20 | 1.000 |
| Tan, 2012 | 100 | 100 % CO ₂ | 100-200 | Sunarso, 2008 | - | 100 % He o Ar | - |
| Rutkowski, 2012 | - | Mezcla CO ₂ /He (0-12/100-88) | - | Tan, 2008 | 0,33 | - | 15,2-51,9 |
| Balaguer, 2011 | 0,1 | 100% Ar Mezcla Ar /CH ₄ | 200 | Zang, 2008 | - | 100 % He | 20 - 260 |
| Baumam, 2011 | - | 100% Ar | 400 | Alan, 2007 | 1,3 – 192 | 100 % He | 9 – 172 |
| Lobera, 2011 | - | Mezcla CO ₂ /Ar Mezcla CH ₄ /Ar | 100 | Sundkinst,2007 | - | Mezcla CO ₂ /O ₂ (72-86/14-28) | - |
| Xing, 2011 | <4 | 100 % CO ₂ | 50 | Yen,2006 | - | Mezcla CH ₄ /O ₂ 70/30 | 100 |
| Engels, 2010 | - | 100 % He | 10 - 100 | Lee, 2003 | - | Mezcla O ₂ /He | 100 |

Atendiendo a la información mostrada en las Tabla 3–28 y 3–29, la mayoría de los estudios consultados utilizan Ar o He como gas de arrastre

para el proceso de separación de oxígeno a través de membranas ITM. Entorno al 36 % de la bibliografía consultada contempla CO₂ puro o mezclado con Ar o He o H₂ y tan sólo tres publicaciones experimentan, en muy bajas concentraciones, con SO₂ o NO.

Si, al mismo tiempo, se analiza las condiciones operacionales de un proceso de oxidación dentro de una caldera de lecho fluido circulante, los constituyentes presentes en la composición gaseosa son; CO₂, H₂O, O₂, N₂ (Constituyentes mayoritarios en concentración del orden de unidades porcentuales); NO_x, SO₂, SO₃, HCl, y CO (Constituyentes minoritarios en concentraciones del orden de las ppmv) y elementos trazas (elementos presentes en la Tabla 3–30 con una concentración del orden de los µg / Nm³) [Scheffknecht 2017; Hanloa et al. 2015; Hu 2011; Sekine et al. 2008; T. F. Wall 2007].

Tabla 3–30: Trazas en gases de combustión de carbón [Vejahati et al. 2010]

| Elemento | µg/MJ | Elemento | µg/MJ | Elemento | µg/MJ |
|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| As | 15-100 | Mg | 70-450 | Se | 7-50 |
| Cd | 2-25 | Mo | 15-150 | Sn | 10-50 |
| Cr | 80-500 | Ni | 90-600 | Tl | 10-40 |
| Cu | 60-200 | Pb | 50-300 | V | 20-300 |
| Hg* | 10-35 | Sb | 10-50 | Zn | 70-500 |

- Salvo este elemento, no se dispone de estudios que hagan referencia a cómo pueden verse modificadas estas emisiones en un proceso de oxidación respecto a los valores registrados en una combustión convencional [Mitsui et al. 2011].

Atendiendo a todo lo anterior, llama la atención que ningún estudio previo a este trabajo analiza el efecto de todas las sustancias presentes en una corriente de oxidación sobre los materiales ITM. En consecuencia, estas evidencias hacen que la línea de investigación de este trabajo se centre en realizar ensayos experimentales que contemplen una composición de gases de oxidación, dotando de carácter innovador al trabajo realizado. Bajo esta premisa, se ha decidido fijar varios escenarios, cuyas principales diferencias radican en la composición gaseosa presente en el experimento, su ubicación y

las características específicas de cada uno. Dichos escenarios quedan descritos en la sección 3.2.1.1.3.

3.2.1.1.3 Selección de los escenarios de investigación

Partiendo de los supuestos anteriores, es necesario aclarar que durante la fase experimental surge la posibilidad de utilizar varias localizaciones:

- Planta de ensayos a nivel de laboratorio: escenario ubicado en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ETSI) de Sevilla en el que, partiendo desde cero, se puede diseñar una planta de ensayos capaz de generar una atmósfera artificial, controlada y cuya composición contemplaría los gases mayoritarios y algunos minoritarios de un proceso de oxidación libre de partículas. Este escenario es la primera alternativa barajada para esta Tesis doctoral puesto que permite un diseño cómodo y de fácil acceso para evaluar el comportamiento de los materiales ITM. Las principales características para esta primera alternativa quedan descritas en la sección 3.2.1.1.3.1.
- Planta Piloto de 1,5 MW: instalación ubicada también en la ETSI capaz de operar en modo convencional, oxidación total y oxidación con aire enriquecido. Constructivamente, la planta está dividida en dos secciones: zona de combustión donde se dispone de una caldera de combustible Diesel con 300 Nm³/h de caudal y capaz de generar una composición gaseosa con un rango de CO₂ desde el 15%v/v hasta el 60 %v/v; y zona de captura de CO₂ cuyo proceso responde básicamente a la concepción clásica de un sistema cíclico de absorción química con regeneración.

Dada la capacidad para generar una corriente de gases en unas condiciones reales de oxidación, esta planta piloto cumple los requisitos para que sea una buena candidata como escenario. No obstante, esta instalación se ha reservado para implantar una unidad de separación ITM a escala semi-industrial que, actualmente, se encuentra en vías de desarrollo y que permitirá un estudio pormenorizados de los materiales ensayados con éxitos en este Tesis doctoral.

- Planta piloto de 30 MW: instalación seleccionada Constructivamente, esta

instalación está dotada de un proceso de oxidación capaz de quemar carbón en una caldera LFC; seguido de un sistema de tratamiento de final de línea (De-NOx + FM) más una unidad de compresión y purificación de CO₂.

Esta localización resulta ser atractiva ya que permite la caracterización del material ITM con gases reales (mayoritarios, minoritarios y trazas), permitiendo así contrastar los resultados obtenidos, con los ensayos realizados en el escenario 1. Los trabajos llevados a cabo en estas instalaciones aportan como valor añadido a la realización de ensayos en una caldera de LFC capaz de operar en condiciones de oxidación. Además, este escenario guarda gran similitud con el Caso 1 del estudio técnico-económico. La descripción de esta segunda unidad de ensayo se describe en la 3.2.1.1.3.2.

3.2.1.1.3.1 Diseño de la unidad de ensayo (UE1) para el Escenario 1 (Escala laboratorio)

En el caso del primer escenario se ha desarrollado una planta a escala laboratorio cuya versatilidad permite la realización de ensayos en diferentes condiciones de temperatura, presión y composición de gases. Dicha instalación responde al esquema representado en la Figura 3-16.

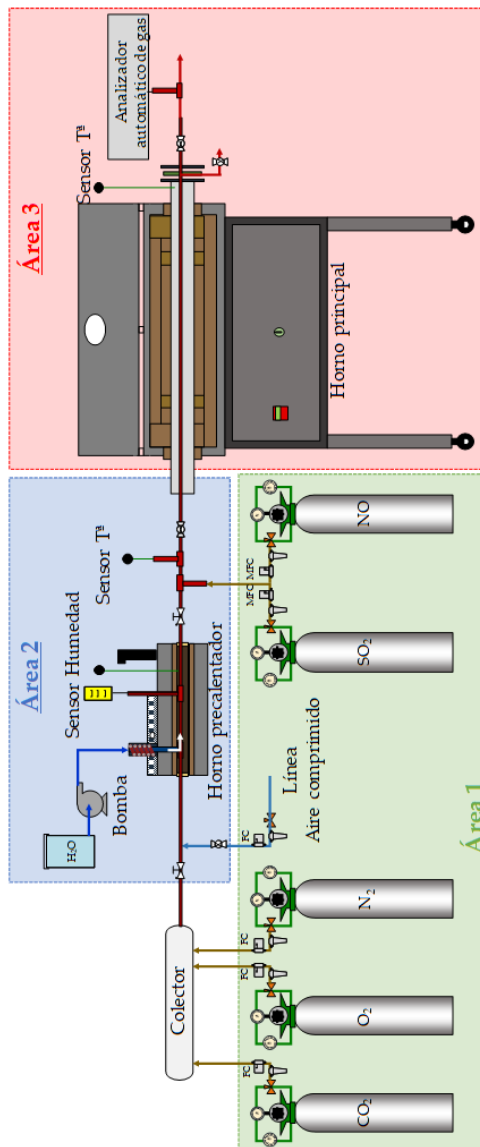


Figura 3-16 Diagrama de la instalación UE1 para el Escenario 1 [Diseño y elaboración propia]

Las bases de diseño utilizadas para los principales parámetros constructivos y de operación han sido:

- Composición de la corriente gaseosa generada: se considerará exclusivamente componentes mayoritarios más algunos minoritarios (NO y SO₂) cuya horquilla de valores ha sido fruto de realizar un balance de materia tras la oxicomustión de un carbón antracítico bajo los supuestos de: 4 % v/v de oxígeno a la salida de la caldera; 100% de pureza de oxígeno como comburente; y transformación total del S contenido en el carbón en SO₂. En la Tabla 3-31 se recogen los valores límites de composición propuestos durante el diseño de la planta de ensayos.

Tabla 3-31 Valores límites de composiciones durante el diseño de la planta de ensayos

| Gases de combustión | CO ₂ (%) | H ₂ O (%) | O ₂ (%) | N ₂ (%) | SO ₂ (%) | NO _x (ppm _v) |
|---------------------|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------------------------------|
| Mínimo | 50 | 10 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| Máximo | 80 | 50 | 5 | 1 | 6 | 1.500 |

- Temperatura. El otro parámetro fundamental tenido en cuenta durante el diseño y la construcción de la planta experimental, ha sido la temperatura. En base al estudio realizado durante el desarrollo de la sección 2.2.3 (Conceptos y condiciones de operación), este parámetro puede oscilar entre los 700 y 900°C.

Como se observa en la Figura 3-16, la instalación cuenta con tres grandes áreas, cuyas características generales son:

- Área I. Zona de generación de las diferentes composiciones gaseosas a partir de botellas presurizadas desde la zona de almacenamiento. Los gases utilizados para la generación de la atmósfera artificial empleada en los ensayos se clasifican en: mayoritarios (CO₂, O₂ y N₂) y minoritarios (SO₂ y NO) que, por cuestiones de afino en el control de composición, se incorporan tras el sistema de precalentamiento y humidificación.

- Área II. Zona de dosificación de vapor de agua a la corriente gaseosa mediante un sistema de inyección y horno precalentador de dos cuerpos con temperatura regulable.
- Área III. Zona de operación con membranas. La planta dispone de un segundo horno dotado de circuito de entrada y salida de gases con válvulas de cierre en los extremos, lo cual permite hacer ensayos tanto en continuo, con gases pasantes, como en discontinuo, a modo de autoclave con atmósfera controlada. Este horno está diseñado para de alcanzar temperaturas por encima de 1.000 °C.

1. Construcción y descripción de equipos e instrumentación

Apartado donde se describe cada una de las secciones que componen la instalación de ensayos diseñada para el Escenario 1 de este trabajo.

1.1 Construcción

Como ya se ha mencionado, la planta de ensayos se ubica en las instalaciones de Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla, concretamente, en el edificio de los laboratorios L4 primera planta (L4, P1), exceptuando la zona de almacenamiento de gases. Dicha área, por cuestiones de seguridad, se localiza en una caseta de acero galvanizado, situada en el patio exterior de este mismo edificio (Figura 3-17 y planos de implantación adjuntados en el Anexo II (Planos)).



Figura 3-17 Caseta de gases más centrales descompresoras de la instalación UE1

Los gases procedentes de esta instalación son dirigidos hacia el sistema de generación de mezcla de gases ubicado en el interior del laboratorio (L4, P1). Cada línea procedente de la correspondiente botella se conecta al panel de control por medio de los distintos puntos de servicio. El panel está fabricado en acero inoxidable e incluye controladores másicos, valvulería y filtros requeridos para su correcto funcionamiento (Figura 3-18).

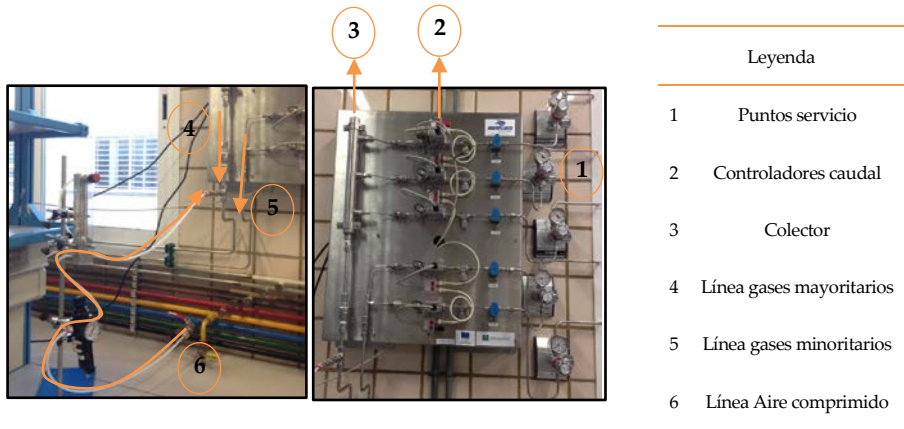


Figura 3–18 Perspectivas del Panel de control de la instalación UE1

A la salida del panel, el sistema se divide en dos líneas:

- Línea principal: tramo donde gases mayoritarios pasan a un colector y se mezclan. Una vez generada la mezcla de gases, esta es dirigida hacia el horno precalentador (**UE1-H-001**) donde se realiza la inyección de vapor de agua y un precalentamiento de la mezcla de mayoritarios más humedad. Previo a la entrada de dicho horno se ha dotado de un picaje que permite la inyección de aire comprimido en el sistema. Dicho picaje cuenta con una válvula de corte, un filtro de partículas y un rotámetro con objeto de controlar el caudal deseado de aire (Figura 3-16). Para minimizar las pérdidas de calor de este sistema, se ha usado como aislante coquilla de lana de vidrio en las conducciones de entrada y salida del equipo (Figura 3-19).



Figura 3-19 Entradas al horno precalentador (UE1-H-001)

Tras la inyección de vapor de agua y precalentamiento (Figura 3-20), se realiza la mezcla con los minoritarios, generándose así la corriente gaseosa problema, con su composición definitiva para la realización del ensayo en la zona III.



Figura 3-20 Sistema de generación de vapor de agua (Tubería con resistencia blindada, panel de control de humedad, bomba peristáltica) desde dos perspectivas de la instalación UE1

- Línea secundaria: tramo en el que se introducen los compuestos minoritarios al sistema. Está conectada a la línea principal en el conducto que une los 2 hornos de la instalación (Figura 3-21). Como este tramo se considera punto frío, se ha instalado una resistencia blindada y se ha recubierto todo el tramo de aislante térmico.



Figura 3-21 Tramo de conexión entre hornos y línea de gases minoritarios de la instalación UE1



Figura 3-22 Vista general de UE1-H-002

A la salida del segundo horno (UE1-H-002), la instalación cuenta con un sistema de refrigeración por agua para la evacuación en condiciones de seguridad de los gases residuales. Además, en la zona de evacuación de gases se ha incluido una purga de condensados y un picaje toma de muestra de gases. Una vez refrigerada, la corriente gaseosa es expulsada al exterior a

través de una campana extractora (Figura 3-23).

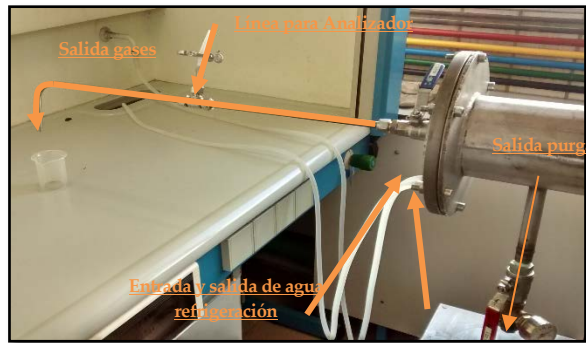


Figura 3-23 Perspectivas de la salida de UE1-H-002

1.11 Descripción de equipos e instrumentación

En este sub-apartado se describen y especifican las características técnicas de los equipos principales referidos para la construcción del primer escenario de este trabajo. Posteriormente, se detalla la instrumentación de la planta experimental.

1.11.i Equipos:

Horno precalentador (UE1-H-001)

La misión principal de este equipo es precalentar la corriente de gases mayoritarios. Las características principales son:

- Presenta una carcasa (Figura 3-23) de dimensiones 527x259x318 mm. Internamente este equipo tiene dos cuerpos de calentamiento independientes hasta 300 °C cada uno, cubiertos por una estructura de material refractario 100 mm de diámetro. El control de temperatura del sistema se realiza mediante un panel de mandos con dos controladores West 6100 con alarma de seguridad contra sobrecalentamientos.

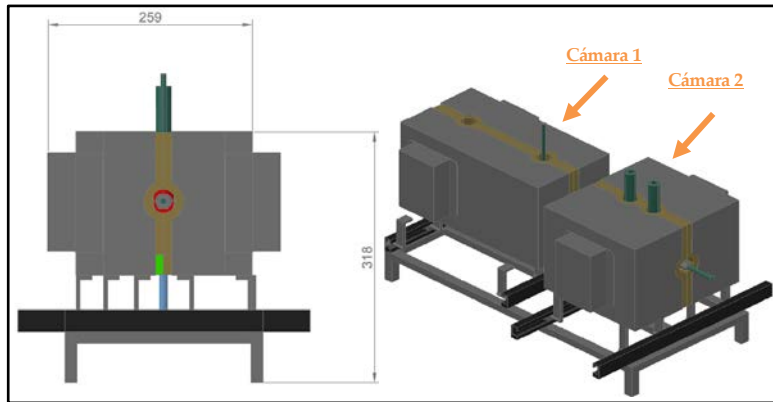


Figura 3–24 Perspectivas de UE1-H-001 para instalación de ensayos para el Escenario 1 [Elaborado por Atercan]

Como se observa en la Figura 3-25, la posición de estas cámaras es regulable por medio de un sistema de desplazamiento compuesto por guías y ruedas. Todas las partes del horno son desmontables.

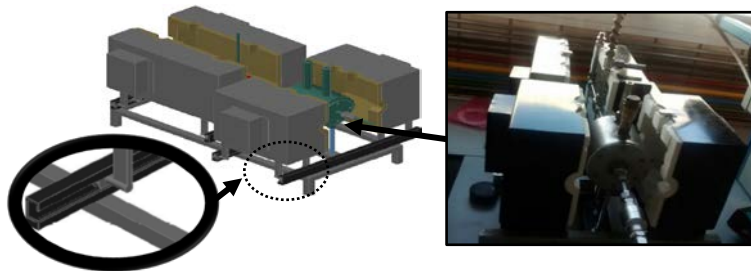


Figura 3–25 Diseño por ordenador y fotografía de las Cámaras de calentamiento de UE1-H-001 [Elaborado por Atercan]

- El equipo cuenta con cuatro picajes, uno para la extracción de una muestra para análisis composicional (AA); otro para la inyección de vapor de agua; y dos para la medición de temperatura y humedad respectivamente. Tanto a la entrada como a la salida principal, el horno cuenta con válvulas antirretorno (Figura 3-26) que evitan el retroceso de

la corriente de proceso.

Por otro lado, el banco de soporte del equipo dispone de un sistema de regulación de altura para su instalación, siendo todas las partes del horno desmontables.



Figura 3-26 Diseño por ordenador y fotografía de detalles internos de las Cámaras de calentamiento de UE1-H-001 [Elaborado por Atercan]

Horno principal (UE1-H-002)

Este equipo permite mantener las condiciones de composición de gases y de temperatura adecuados a cada tipo de atmósfera programada en el plan de pruebas. Para ello, este equipo cuenta con:

- Una carcasa (Figura 3-27) de 834x633x392 mm, cuyo interior dispone de recinto cilíndrico cerámico de 114,3 mm de diámetro externo y tapones refractarios.

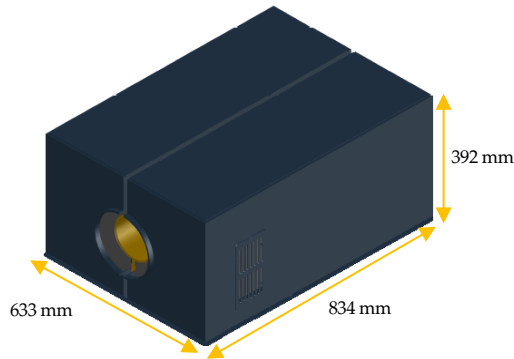


Figura 3–27 Carcasa exterior del horno UE1-H-002 [Elaborado por Atercan]

- Internamente dispone de una mufla tubular de acero refractario AISI 310 con una longitud total de 1100 mm. El primer extremo incluye una tapa soldada al horno con orificio roscado para entrada de gases reactivos. El segundo extremo acaba en una brida dotada de sistema de refrigeración con líquido y un orificio roscado por donde salen los gases. Además, se ha instalado una purga para la evacuación de posibles condensados. La entrada de los gases se realiza a través del conducto de entrada, situado en la parte frontal y el extremo interior al horno incorpora una boquilla con orificios para distribuir uniformemente los gases.
- Como se muestra en la Figura 3-28, el equipo cuenta con una estructura de soporte independiente y con ruedas de desplazamiento en la que se monta un panel de control que incluye: controlador eurotherm 2416 de 4 programas y varios segmentos para rampas, mantenimiento y finalización de proceso; y sistema de alarma de seguridad contra sobrecalentamiento.

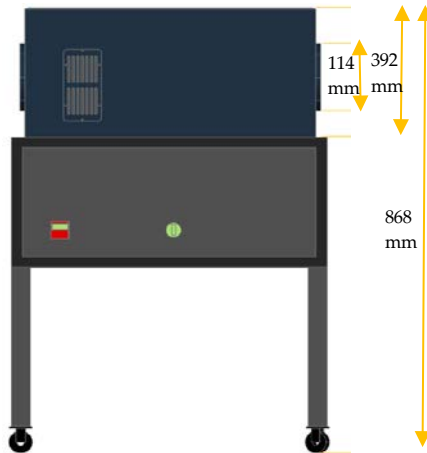


Figura 3-28 Soporte estructural donde va apoyado el horno UE1-H-002
[Elaborado por Atercan]

Bomba peristáltica (UE1-B-001)

Equipo auxiliar utilizado para impulsar agua destilada desde un depósito hasta el sistema de generación de vapor de agua (UE1-CA-001). Se ha seleccionado una bomba peristáltica de la marca Kronos (Figura 3-28), cuyas principales características son:

- Campo de trabajo oscila entre los 2 L/h hasta 2 mL/h con una presión nominal de hasta 3 bar.
- El medio de dosificación se consigue por medio de la compresión del rotor sobre el tubing, lo cual evita la necesidad de manguera y asegura una manipulación suave de los medios de medida.
- Equipo multifuncional con 6 configuraciones diferentes (Figura 3-29), en función a las necesidades del proceso.

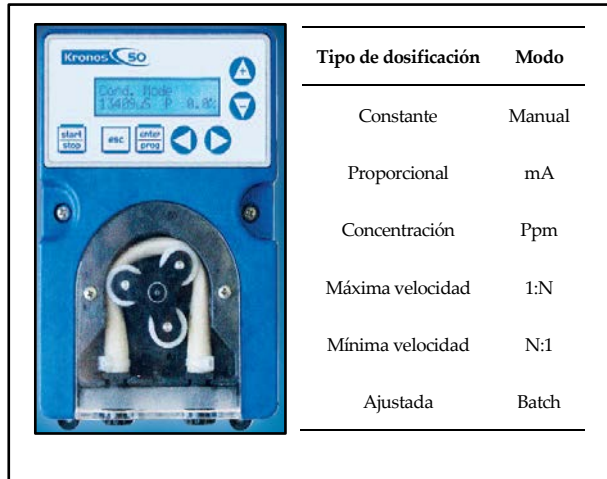


Figura 3–29 Imagen de Bomba peristáltica (UE1-B-001) y modo de operación

Filtros de partículas (F-001 ÷ F-006)

Con objeto de proteger los diferentes equipos de medida e impulsión de la instalación, se ha incluido un total de 5 filtros de partículas aguas arriba de los instrumentos. En concreto, se ha seleccionado:

- 1 filtro de la marca T HOKE de AISI 316 con juntas de teflón y conexión ¼ in OD rácor de compresión Gyrolok.
- 4 filtros de la marca T HOKE de material AISI 316 con juntas de teflón y conexión 1/8 in OD rácor de compresión Gyrolok.
- Por otro lado, se ha incluido un sexto filtro en la línea de aire comprimido, además de su correspondiente sistema de valvulería.

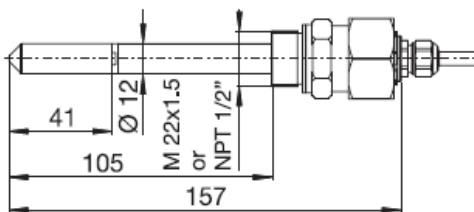
Higrómetro (UE1-HR-001)

Analizador de la marca JUMO encargado de medir el contenido de humedad presente en la mezcla de gases circulante y cuyas características

principales se adjuntan en la Tabla 3-32:

Tabla 3-32 Características principales de UE1-HR-001

| Rango de medidas | | |
|---|---|------------------------|
| Humedad relativa (%): 0 - 100 | Temperatura (°C): -70 - 180 | Presión (bar): 0 - 100 |
| Características | | |
| Carcasa resistente a la corrosión | Capacidad de medida en presencia de CO ₂ , O ₂ y N ₂ | |
| Limitaciones con respecto al contenido de gases ácidos en el gas de proceso. | Kit de montaje mediante conexión roscada macho de 22 x 1,5 | |
| Display LCD gráfico con retroiluminación y cuya conexión eléctrica es mediante cables M 20x 1,5 | | |



Sistema de generación de vapor (UE1-CA-001)

El propósito de este sistema es generar el vapor de agua necesario para obtener la mezcla de gases en la corriente principal con el contenido en humedad correspondiente a cada ensayo en las pruebas experimentales (Figura 3-16). Este sistema está compuesto por:

- Tubo de acero inoxidable AISI 316 de 12 mm de diámetro y 120 mm de longitud.
- Resistencia blindada inoxidable, marca TOPE, con termopar tipo J incluido. Como restricción técnica, este equipo no puede rebasar los 600 °C.
- Con vistas a reducir las pérdidas de calor, todo el sistema está aislado con lana de vidrio.

- Para el control del calentamiento, el sistema cuenta con dos controladores de temperatura, uno para la temperatura de proceso y el otro como seguridad para disparar una señal de alarma que salvaguarde a la resistencia blindada (planos de Anexo II).

Soporte de muestreo (SM-001)

Para la adecuada sujeción y manejo de las muestras en el interior del horno principal, es necesario utilizar un porta-cápsulas. Dado que físicamente los testigos ITM tienen una geometría desigual e inferior a 1 cm de diámetro, estas se colocan individualmente en crisoles, previamente enumerados y distribuidos en el interior del mencionado porta-cápsulas, tal como se muestra en la Figura 3-30.



Figura 3–30 Sistema de sujeción de muestras en el interior de UE1-H-002

I.II.ii INSTRUMENTACIÓN

Para finalizar con esta sección, en la Tabla 3–33 se suministra el listado de todos los instrumentos de la planta de ensayos utilizada en el Escenario 1, especificando su localización y una breve descripción.

Tabla 3–33 Lista de instrumentación utilizada en el Escenario 1

| Centrales descompresoras para CO₂, O₂, N₂, SO₂, NO | | | | | |
|---|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| Sistema de suministro de gases localizado en Área I y equipado con purga de gas interna en alta presión El conjunto, montado en base de acero inoxidable, consta de un regulador de presión, dos manómetros y válvula para el gas de purga. La presión de salida oscila entre 2,5 y 14 bar. | | | | | |
| Calentador botella SO₂ | | | | | |
| Manta calefactora ubicada en Área I destinada para cilindros de gas de 230 x 1.600 mm con termostato de control regulable 0/40 °C y 3.000 mm de cable de alimentación, de 230 V. 350 W nominales. | | | | | |
| Medidores / Controladores máscico Bronkhorst HI-TEC para CO₂, O₂, N₂, SO₂, NO | | | | | |
| Controladores máscicos de gases con cuerpo de AISI 316 y juntas vitón ubicados en Área I. Cuenta con una precisión de +/- 0,8 % de la lectura, rango de temperaturas de 0 – 70 °C y con una presión máxima de trabajo de 64 bar. | | | | | |
| Rango de medida(NmL/min) | Rango O ₂ | Rango N ₂ | Rango CO ₂ | Rango SO ₂ | Rango NO |
| | 7,2 a 360 | 1,2 a 60 | 0,104 a 5,2 | 1,2 a 60 | 0,3 a 15 |
| Sistema de válvulas | | | | | |
| Conjunto de válvulas ubicado a lo largo de la instalación cuyas características principales se adjunta en la lista de válvulas incluido en el Anexo III del presente informe. | | | | | |
| Analizador de gases | | | | | |
| Instrumento automático capaz de analizar de CO ₂ , O ₂ , N ₂ , SO ₂ y NO dotado de una Unidad de control y caja analizadora conectados mediante cable de bus de datos. Se puede ubicar tanto en el área II como en el III. | | | | | |
| Termopar Tipo K, tipo J y Pt100 | | | | | |
| Instrumentos localizados en Área II y III necesarios para controlar y medir las temperaturas en el interior de CA-001, H-001 y H-002. Las características principales se adjuntan en la lista de equipos incluido en el Anexo III del presente informe. | | | | | |

3.2.1.1.3.2 Diseño de la unidad de ensayo (UE2) para el Escenario 2 (Escala semi-industrial)

A tenor de lo expuesto en la sección 3.2.1.1.3 (Selección de los escenarios de investigación), se procede a describir la segunda unidad de ensayo del programa experimental. En este caso, el objetivo perseguido es desarrollar una herramienta que permita evaluar el comportamiento de materiales ITM en una atmosfera real de gases procedentes de caldera, resultado de un proceso de oxidación de una instalación piloto semi-industrial. Para ello, la unidad de ensayo desarrollada consiste en un tren de muestreo, cuya sonda de extracción de gases es insertada en el seno de la caldera, concretamente entre el sistema ciclónico y el economizador (línea secundaria de la Figura 3-31).

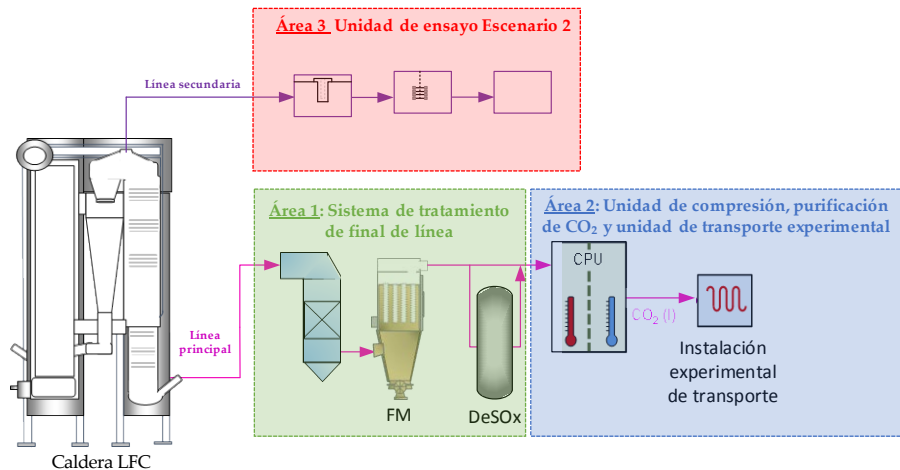


Figura 3–31 Diagrama del esquema de pruebas para el Escenario 2 [Elaboración propia]

Analizando el esquema presentado en la Figura 3-31 y, como ya se ha mencionado, esta unidad de ensayo sigue el esquema propuesto por el “Caso 1 del estudio técnico-económico”, es decir, el tren está dotado de un dispositivo experimental de filtración de partículas en caliente (HF) previo a la localización de las muestras ITM. Así mismo, para llevar a cabo los ensayos con la máxima representatividad de resultados, el tren debe realizar la

extracción y toma de muestras en condiciones adaptadas al flujo de gases de la caldera de LFC. Dicha extracción no sólo permite evaluar el comportamiento de las muestras ITM, sino que también es válido para:

- El estudio y caracterización de las partículas sólidas a alta temperatura recogidas en la zona de filtración del tren, lo cual permite evaluar el comportamiento de la materia mineral en la combustión del carbón, con vista a analizar índices empíricos operativos como los fenómenos de escoriación (slagging) y ensuciamiento (fouling).
- La determinación de la concentración de los componentes gaseosos tales como óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y contenido en humedad. Los datos obtenidos son contrastados en cada momento con los valores proporcionados por la propia instalación en ese punto de la misma.
- El estudio, mediante una segunda etapa de filtración a temperatura controlada, de la posible generación de partículas por condensación de componentes de la fase gaseosa.

1. Construcción y descripción del tren experimental

A continuación, se procede a detallar los distintos elementos que engloban la segunda unidad de ensayo de esta investigación.

1.1 Ubicación de foco de muestreo

La ubicación de la zona de toma de muestras y su geometría son aspectos clave que condicionan el diseño estructural del tren de muestreo en la instalación piloto. Concretamente, se utiliza un picaje instalado tras la zona de lecho donde transcurren las reacciones de combustión y desulfuración de la caldera de LFC. En la Figura 3-32 se presentan sendas fotografías de la localización del punto de toma muestras y zona de trabajo donde se ha ubicado el tren. Entre las especificaciones técnicas consideradas durante el diseño del equipo de trabajo están:

- Boca de muestreo, fabricado de AISI 310, con un diámetro de 2 ½ in NPT y altura de 1,50 m desde la plataforma de trabajo.
- Sellado entre la boca de muestreo y la línea de circulación del gas a lo largo del tren, dada la peculiaridad de operar a unas condiciones de muy

alta temperatura.



Figura 3–32 Punto de muestreo y zona de trabajo disponibles para el Escenario 2

I.II Equipos y materiales del tren de muestreo

Bajo la premisa de las consideraciones técnicas del emplazamiento y, atendiendo a los objetivos buscados, la Figura 3-33 presenta el esquema del tren experimental diseñado, cuyos integrantes se resumen en la Tabla 3–34. El funcionamiento de este tren está basado en los propuestos como método manual de referencia por la normativa EPA para la medición de emisiones de contaminantes en fuentes estacionaras: *EPA Method 8 “Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from stationary sources”* y *EPA Method 4 “Determination of Moisture Content in Stack Gases”* [EPA 1923; EPA, n.d.].

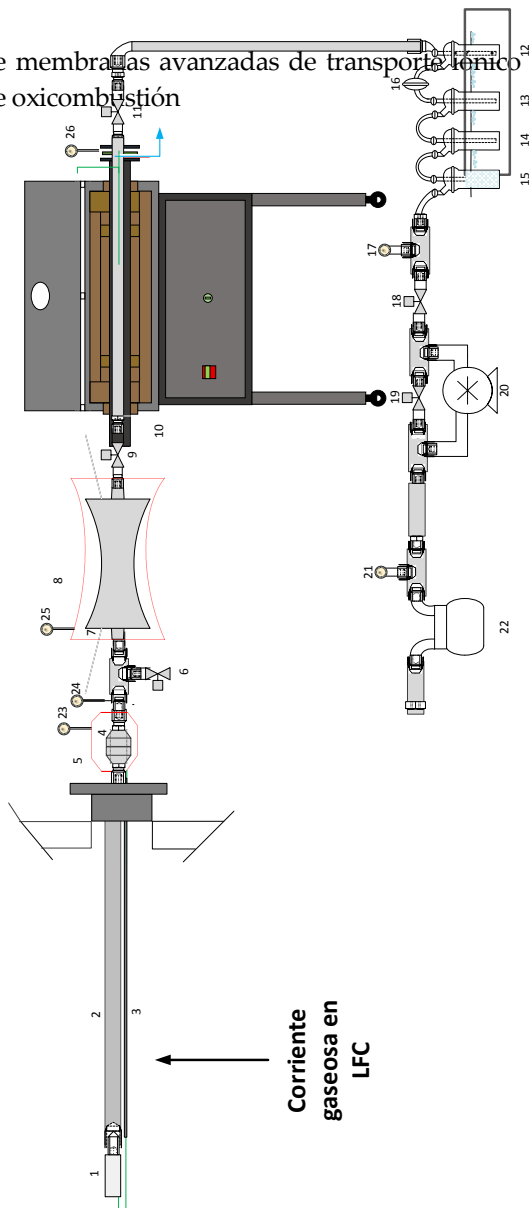


Figura 3-33 Esquema del tren experimental UE2

Tabla 3–34 Elementos integrantes del tren experimental de la segunda unidad de ensayo

| ITEM | SERVICIO | ITEM | SERVICIO |
|------------|---|----------------------------|--|
| 1 | Filtro para alta temperatura (1ª etapa de filtración) | 3, 19, 21, 23, 24, 25 y 26 | Termopares tipo K para control de temperatura a lo largo del tren |
| 2 | Sonda de muestreo | 5 y 8 | Zonas calefactadas para controlar la temperatura del gas a lo largo del tren |
| 4 | Filtro (2ª etapa de filtración) | 9 y 11 | Válvulas para la regulación de caudal de gas |
| 7 | Caudalímetro | 12, 13, 14 y 15 | Absorbedores |
| 6, 19 y 20 | Válvula de entrada de aire comprimido | 18 | Filtro para la determinación de SO ₂ y H ₂ SO ₄ |
| 10 | Horno tubular donde se colocan las muestras ITM para someterlos a las condiciones previstas durante los ensayos | 20 | Bomba de vacío |
| | | 22 | Contador de gas seco |

Para una mejor comprensión del papel que juegan los distintos elementos que componen el tren de muestreo y, previo a su definición individual, es conveniente dar una descripción del funcionamiento en su conjunto.

Una vez ensamblado el tren y, previo al inicio de cada prueba, la metodología de trabajo precisa de la realización de pruebas de estanqueidad que testifiquen la ausencia de fugas o infiltraciones en el recorrido del gas. Tras ello, se realiza una prueba de calentamiento con la que se asegura el correcto funcionamiento en las condiciones de la temperatura de consigna de la unidad de ensayo.

Seguidamente, se inicia el muestreo multiparamétrico para el que se ha diseñado el tren. Para ello, la adecuada manipulación de las válvulas y la

puesta en marcha de la bomba de aspiración (**UE2-B-001**) fuerzan el paso del gas problema desde la caldera LFC hacia el filtro (**UE2-F-001**), el cual se sitúa en la cabeza de la sonda en el interior de la propia caldera. En este primer dispositivo de filtración quedan retenidas las partículas sólidas a alta temperatura. Tras el paso por la sonda de extracción (**UE2-S-001**), el gas es conducido a un segundo filtro colocado en un Portafiltro calefactado (**UE2-PFP-001**). Una de las principales ventajas de este dispositivo es regular y controlar la temperatura de trabajo con objeto de estudiar el comportamiento térmico de las partículas retenidas [*UNE EN 13284:2002*]

Seguidamente, el gas libre de partículas pasa a través de un medidor de caudal (Venturi gas muestra calefactado, **UE2-VGC-001**) y llega al horno tubular (**UE2-H-001**) donde se encuentran depositadas las muestras ITM para someterlas al ensayo experimental. Es necesario puntualizar que el horno empleado para estos trabajos es el mismo que el horno principal del escenario 1 (**UE1-H-002**), pues su diseño permite el cambio de escenarios siempre y cuando se incluya una zona de acondicionamiento previo. A su salida, el tren continúa con un sistema de absorbedores que permiten caracterizar la composición del gas extraído (SO_2 , SO_3 y humedad). Además, en paralelo a la medición de los citados parámetros, se ha completado la caracterización de la composición de los gases en caldera mediante la utilización de un analizador automático (**UE2-AA-001**).

Una vez finalizado el muestreo, se retira la sonda del punto de muestreo, se registran los datos y se lleva a cabo una nueva prueba de estanqueidad a modo de comprobación post muestreo.

En la Figura 3-34 se muestra una imagen del equipo experimental una vez instalado en el punto de muestreo durante la campaña de medidas del escenario 2.



Figura 3–34 Tren experimental implantado en el punto de medida de la segunda unidad de ensayo

I.II.i Equipos:

Portafiltro con filtro para alta temperatura (UE2-F-001)

Primer elemento filtrante capaz de retener partículas a la temperatura en la que se encuentra la caldera, evitando la obturación en la sonda de muestreo. Las características técnicas de este dispositivo se presentan en la Tabla 3–35.

Tabla 3–35: Datos técnicas UE2-F-001

| | | |
|--|---|-----------------------|
| Modelo: 0600 7616 | Marca: Testo | Tmáx: +1.000°C |
| Geometría: Longitud 105 mm, Ø 30 mm | Retención de partículas: Tamaño > 10 µm | |
| Material portafiltros: Inconel | Material filtro: Carburo de silicio poroso | |

Sonda de extracción (UE2-S-001)

Elemento que permite transferir el gas muestreado desde el interior de la caldera hasta la entrada del portafiltro (UE2-PFP-001), para la retención de partículas filtrables en UE2-F-002. Aunque en el mercado hay sondas isocinéticas disponibles para muestreos en conductos o chimenea, las condiciones específicas en la toma de muestras, obligan a diseñar una sonda específicamente que se adapte a la geometría y condiciones del emplazamiento del foco de muestreo.

En la Figura 3-35 se muestra una imagen de la sonda de extracción, previo a una prueba experimental, conectada al filtro de cabeza (UE2-F-001).



Figura 3–35 Imagen de la sonda de extracción de gases diseñada para la segunda unidad de ensayos

Las especificaciones técnicas impuestas para el diseño son:

- Línea de acero inoxidable 310 de diámetro schedule 40 y con 800mm de longitud.
- Termopar tipo K para la medida de temperatura del gas de muestra en el interior de la caldera.
- El anclaje de la sonda a la boca de muestreo se ha realizado incorporando una brida roscada. Para facilitar la manipulación de la sonda durante el

procedimiento de entrada y salida de caldera, esta lleva incorporada un asa que abarca el perímetro de la brida a una distancia de 50 mm de la misma.

- Finalmente, la sonda termina con una tapa soldada con taladro para soldadura de racor 5/8 in, para conexión del Portafiltro **UE2-PFP-001**.

Portafiltro para segunda etapa de filtración (UE2-PFP-001)

Dispositivo fabricado en acero inoxidable AISI 316 L para el alojamiento de filtros planos y circulares de diámetro de 47 mm (Figura 3-36). Durante los ensayos experimentales se han empleado filtros de microfibras de cuarzo Whatman 1854-047 de alta pureza (SiO_2) de uso habitual en el muestreo de aire en gases ácidos, chimeneas, conductor de humos y aerosoles y especialmente a temperatura hasta 500°C.



Figura 3-36 Imágenes de UE2-PFP-001 (a la izquierda) y filtro UE2-F-002 (a la derecha) utilizados para la segunda unidad de ensayos

Venturi de gas de muestra calefactable (UE2-VGC-001)

Equipo capaz de medir el caudal indirectamente mediante dispositivos de presión diferencial. Atendiendo a la Figura 3-37 las tomas de presión se localizan, una en la admisión y otra en la garganta. Para la obtención de las medidas de velocidad y caudal necesarias para el desarrollo de los muestreos, se han empleado medidores de presión diferencial tipo Magnehelic. Estos Magnehelic se encuentran ubicados en un panel de metacrilato para facilitar las lecturas durante la toma de muestras. Así mismo, el equipo se encuentra aislado térmicamente con coquilla de lana de vidrio. Los datos técnicos de

ambos equipos se presentan en Tabla 3–36:

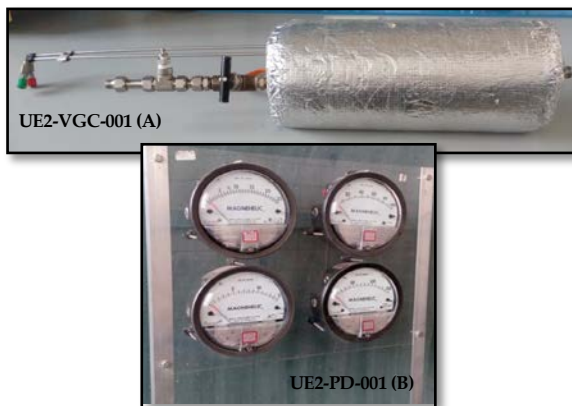
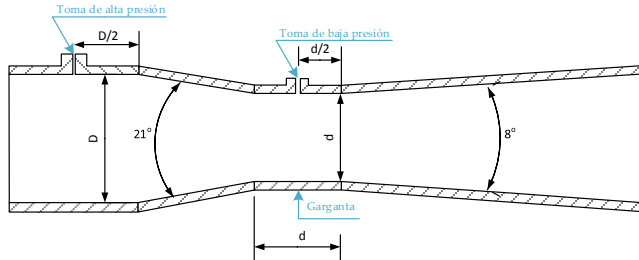


Figura 3–37 Venturi de gas calefactado con válvula de regulación de caudal implantado en el tren de muestreo (imagen A) y panel de medidores de presión diferencial tipo Magnehelic (Imagen B)

Tabla 3–36 Datos técnicos de UE2-VGC-001

| | | |
|--|---|--------------------------------------|
| Venturi tipo: Herschel | Material: Acero inoxidable 316 | Diámetro de entrada: 5/8 in |
| Sección entrada: Cono de convergencia con 21° de ángulo | Sección salida: Cono de divergencia con 8° de ángulo | Diámetro de garganta: 0,16 in |
| Factor β (Relación entre el diámetro de la restricción y el diámetro interno del conducto):0,3 | | |
| Rango de medida Magnehelic: 0 - 15 cmca, 0 - 25 mmca, 0 - 100 mmca y 0 - 150 cmca | | |



Unidades de control (UE2-UC-001 y UE2-UC-002)

Para un correcto funcionamiento durante los ensayos experimentales, el tren precisa de un estricto control de parámetros como la presión, temperatura y caudal de circulación gases muestreados. Para ello, se han utilizado dos unidades de control (UE2-UC-001 y UE2-UC-002), las cuales han sido elaboradas por personal cualificado perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Ambos dispositivos se muestran en la Figura 3-38.



Figura 3–38 Unidad de control para el accionamiento de la bomba de aspiración (Imagen de la izquierda) y unidad de control de temperaturas (Cara

A y B de las Imágenes de la derecha)

En el primer lugar, la unidad **UE2-UC-001** es la responsable del accionamiento de la bomba de aspiración y regulación del caudal de muestra extraído por ésta. Esta unidad cuenta con medidores de presión, válvulas de regulación de caudal y un contador de gas seco.


La segunda unidad de control está compuesta por dos controladores de temperatura PID, un medidor de temperatura y un interruptor selector de temperatura. Las principales funciones de este dispositivo son: Controlar el funcionamiento tanto del calefactado de la línea calefactada de **UE2-VGC-001** como **UE2-PFC-001**; y mostrar la temperatura en los distintos puntos de interés del tren de muestreo.

Analizador automático (UE2-AA-001)

Equipo empleado para determinar la composición de los gases ha sido el analizador automático de gases de combustión marca TESTO modelo 350. Se trata de un analizador multiparamétrico capaz de medir simultáneamente NO_x , CO_2 , O_2 , CO , SO_2 . Además, el equipo permite medir presión y temperatura ambiental y del propio conducto a través de una sonda. El equipo está compuesto: una unidad de control con pantalla a color y menús desplegados que muestra los valores medidos; y una caja analizadora, responsable de las mediciones en cuyo interior se disponen los sensores correspondientes para cada uno de los parámetros a medir. En la Tabla 3-37 se presenta el rango de medidas y resolución de cada uno de los parámetros registrados por el analizador automático. Como ocurrió en el caso del horno, el analizador automático de gases también ha sido utilizado en el escenario 1 con vista a garantizar un correcto funcionamiento durante los ensayos.

Tabla 3–37 Rangos de medidas, resolución de la caja analizadora e imagen del analizador automático TESTO 350 utilizado durante el programa experimental

| Parámetro | Rango de medición | Resolución |
|------------------|-------------------|------------|
| CO ₂ | 0–90 % v/v | 0,1 % v/v |
| O ₂ | 0–25 % v/v | 0,01 %v/v |
| CO | 0–10.000 ppm | 1 ppm |
| SO ₂ | 0–5.000 ppm | 1 ppm |
| NO | 0–4.000 ppm | 1 ppm |
| NO ₂ | 0–500 ppm | 1 ppm |
| Presión absoluta | 600–1.150 hPa | 1 hPa |
| Flujo | 0–40 m/s | 0,1 m/s |



3.2.1.2 Plan de pruebas

Para la consecución de los objetivos marcados en este trabajo de investigación, se ha desarrollado un plan de pruebas que contempla diferentes condiciones de operación coincidentes con los rangos esperables con el modo 4-end durante la integración entre el sistema ITM-OXI. En este contexto, las condiciones de operación adoptadas durante el plan de pruebas han sido resultado de la realización previa de una campaña de medidas ejecutada en el

escenario 2 (sección 3.2.1.1.3.2). Como fruto de esa campaña de medidas, se obtuvieron 4 condiciones de operación cuya composición se presenta en la Tabla 3–38.

Tabla 3–38 Condiciones reales de operación en una caldera de LFC durante una campaña de medidas previa al plan de pruebas

| Composición (b.s) | Prueba 1 | Prueba 2 | Prueba 3 | Prueba 4 |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|
| CO ₂ (%) | 83,5 | 83,2 | 84 | 80 |
| O ₂ (%) | 3,5 | 4,8 | 4,5 | 3,96 |
| CO (ppm) | 194 | 94,5 | 93 | 841 |
| SO ₂ (ppm) | 1.000 | 500 | 300 | 700 |
| NO _x (ppm) | 106 | 138 | 140 | 176 |
| Humedad (%) | 18,20 | 14,20 | 21 | 24,40 |

Bajo estas condiciones de operación, se ha planteado un total de 8 experimentos donde la principal variante es el contenido de SO₂ (1.000 ppm a 300 ppm) y la presencia o no de algunos elementos minoritarios y trazas en la composición gaseosa. En la Tabla 3–39 se recogen las condiciones de funcionamiento, así como los materiales que serán atacados durante los ensayos. Todos los ensayos se realizan a 900 °C con 7 horas de duración en modo discontinuo. Dicho de otro modo, una vez que los materiales entran en contacto con la atmósfera fijada en el plan de pruebas, se cierra la entrada y salida del horno **UE2-H-001** o **UE1-H-002**, creando una cámara estanca en su interior.

Tabla 3–39 Matriz de ensayos fijados durante el programa experimental

| Ensayo | Escenario | Elementos Mayoritarios (E. May) | | | Elementos Minoritarios (E. Min) | | | Presencia Elementos Traza | Código |
|--------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------|
| | | CO ₂ (%,b.s) | O ₂ (%,b.s) | H ₂ O (%) | SO ₂ (ppm,b.s) | NO _x (ppm,b.s) | Presencia de otros E. Min | | |
| 1 | 1 | 83,5 | 3,5 | 18,20 | 1.000 | 106 | No | No | E-1-L |
| 2 | 1 | 83,23 | 4,8 | 14,20 | 500 | 138 | No | No | E-2-L |
| 3 | 1 | 84 | 4,5 | 21 | 300 | 140 | No | No | E-3-L |
| 4 | 1 | 79,84 | 3,96 | 24,40 | 700 | 176 | No | No | E-4-L |
| 1* | 2 | 83,5 | 3,5 | 18,20 | 1.000 | 106 | Sí | Sí | E-1-P |
| 2* | 2 | 83,23 | 4,8 | 14,20 | 500 | 138 | Sí | Sí | E-2-P |
| 3* | 2 | 84 | 4,5 | 21 | 300 | 140 | Sí | Sí | E-3-P |
| 4* | 2 | 79,84 | 3,96 | 24,40 | 700 | 176 | Sí | Sí | E-4-P |
| Ensayo | Naturaleza de Muestras utilizadas | | | | | | | | |
| 1, 1* | LSFC | CGO-Co | 8YSZ | CGO-FCO-B3 | 6OFO-40CTO-F | FNC-CG | | | |
| 2, 2* | LSFC | CGO-Co | 8YSZ | NFO | 40NFO-60CTO-F | - | | | |
| 3, 3* | LSFC | CGO-Co | 8YSZ | NFO | 40NFO-60CTO-F | - | | | |

| | | | | | | |
|-----|------|--------|------|-----|---------------|---|
| 44* | LSFC | CGO-co | 8YSZ | NFO | 40NFO-60CTO-F | - |
|-----|------|--------|------|-----|---------------|---|

Analizando las condiciones atmosféricas fijadas en el plan de prueba, los cuatro primeros ensayos (1 al 4) se realizan en el Escenario 1 donde solamente se consideran elementos mayoritarios y algunos minoritarios (NO y SO₂). Con ello se pretende evaluar el comportamiento de los materiales ITM ante condiciones atmosféricas controladas, libres de partículas, con distinto porcentaje de SO₂. Seguidamente, el plan de prueba se considera 4 ensayos adicionales (1* al 4*) en los que el mismo grupo de materiales ITM se someten a unas condiciones atmosféricas reales como consecuencia de realiza un proceso de oxidación real en una caldera de LFC (Escenario 2). Con todo ello se pretende analizar si, ante la presencia de todas las especies químicas (mayoritarios, minoritarios y trazas) de una corriente gaseosa, en modo oxidación, aparece algún cambio adicional frente a los ensayos realizados en el escenario 1.

3.2.1.3 Procedimiento experimental

Una vez detalladas las unidades experimentales y fijado el plan de pruebas, el siguiente paso es describir el conjunto de operaciones que garantizan la máxima calidad y repetitividad durante la realización de ensayos y su posterior análisis. Para ello se ha desarrollado un procedimiento experimental dividido en tres secciones, clasificadas por orden cronológico al momento del ensayo (antes, durante y después de cada experimento). Cabe recordar que los últimos 4 ensayos (1* al 4*) se realizan con un tren de muestreo donde no sólo se evalúa el comportamiento de los testigos ITM, sino que también se realizan tareas complementarias capaces de proporcionar información valiosa para evaluar el correcto funcionamiento de la caldera LFC, contribuyendo al desarrollo de este tipo de instalación piloto.

3.2.1.3.1 Tareas preliminares a los ensayos experimentales

Previo a cualquier ensayo experimental es necesario seguir unas pautas que permitan llevar un control en la manipulación de muestras. Todo ello se resume en los siguientes pasos:

Recogida y recuento

Una vez recibido el material procedente de Valencia, se cuantifica el número de testigos de diferente naturaleza, con vista a estimar el total de muestras utilizadas en cada ensayo. En este sentido, es necesario disponer de al menos tres muestras por cada tipo de material (blanco, muestra para el escenario 1 y muestra para el escenario 2).

Identificación

A fin de identificar cada muestra hasta el momento de su utilización, es necesario fijar una codificación, cuya nomenclatura es la siguiente:

ITM-X-YYY (P/L)

Dónde:

- ITM es la naturaleza del material que está evaluando.
- X es número asignado a cada tipo de testigo, correspondiente a la lista presentada en la Tabla 3–27.
- YYY es el número de orden asignado a cada muestra del testigo X.
- P/L se corresponde a la localización donde tiene lugar el ensayo, asignando P a la instalación piloto semi-industrial y L a la instalación a escala laboratorio.

Pesada

Tras el recuento e identificación de muestras, el siguiente paso es determinar el peso de cada testigo. Para ello se realizan pesadas hasta pesada constante con una diferencia inferior a 0,0005 g en intervalos de al menos 6 horas. Finalmente, se anota el peso promedio de dichas pesadas y se trasvasan individualmente a una cápsula Petri para evitar cualquier fragmentación o contaminación durante su traslado.

Tareas Adicionales

Entre los trabajos adicionales previos a las medidas en el Escenario 2 están la identificación y manipulación de filtros. Atendiendo al número muestreo y condiciones de trabajo a lo largo del tren experimental, es

necesario un total de 4 filtros para el interior de la caldera y 4 filtros ubicados tras la sonda de extracción. En cuanto a la codificación de filtros se guarda una cierta similitud a la nomenclatura utilizada en los testigos ITM:

F-X-YYY

Dónde:

- F es la sigla asignada para los filtros.
- X es la naturaleza del tipo filtro teniendo en cuenta las condiciones de trabajo a las que se enfrenta, asignando la letra C para material Carburo de silicio y Q para un material de Cuarzo.
- YYY es el número de orden asignado a cada muestra del filtro X.

Adicionalmente, se ha realizado una serie de pautas que exigen los métodos manuales de referencia como: preparar las soluciones sorbentes utilizadas durante los muestreos; recuento, selección y adquisición de botes necesarios para el trasvase de muestras líquidas; y limpieza de todo el material con abundante agua destilada que evite la contaminación de muestras.

3.2.1.3.2 Tareas durante los ensayos experimentales

Al igual que en las tareas preliminares, un correcto procedimiento experimental exige seguir una serie de pautas durante los ensayos. Todo ello se resume en los siguientes puntos:

Preparación y colocación de muestras

En primer lugar, se registran los testigos que van a ser utilizados en el ensayo experimental, se introducen individualmente en crisoles y se fotografían. Seguidamente, se colocan en el porta-cápsulas (Figura 3-30), se ubican en el interior del horno (UE1-H-002 o UE2-H-001) y se cierra el equipo garantizando su estanqueidad.

Como tareas adicionales en el Escenario 2 se realiza lo siguiente:

- Colocación de los filtros en cabeza y cola y verificación de estanqueidad.
- Preparación de las soluciones absorbentes, trasvase de estas a los absorbedores y pesada de cada uno para posterior determinación del contenido en humedad del gas de muestra.

- Registro de temperatura y composición de la corriente gaseosa en el foco de muestreo, mediante instrumentación de campo de la propia instalación, para detectar el instante de los ensayos hábiles.
- Ensamblaje del tren de muestreo.
- Verificación de estanqueidad del tren ensamblado al completo y comienzo del experimento programado en la matriz de ensayos.

Para llevar un registro durante el trascurso de los ensayos, es necesario completar una hoja de campo (**Anexo III**) anotando condiciones de operación, material utilizado en el ensayo, observaciones y posibles incidencias.

Procedimiento de la realización del ensayo

En esta etapa del procedimiento experimental es donde se detecten ciertas diferencias entre la realización de ensayos en el laboratorio o en la instalación semi-piloto:

- Escenario 1 (Laboratorio, ensayos del 1 al 4): Cada ensayo experimental comienza con la correcta manipulación de las válvulas alojadas entre el Área I y II de la instalación. Atendiendo al plan de pruebas, el siguiente paso es manipular los controladores máscicos de cada componente gaseosos por medio de un software instalado en el ordenador que rige el funcionamiento general de la planta. Inicialmente, se fija el valor de los controladores de elementos mayoritarios, luego el sistema de humedad y finalmente, los controladores de SO₂ y NO_x. Una vez conseguida la composición deseada medida mediante el analizador automático, se cierran las válvulas de salida y entrada al horno **UE1-H-002**, dejando a las muestras en su interior en condiciones de estanqueidad permanente.
- Escenario 2 (Semi-piloto, ensayos del 1* al 4*): Una vez asegurado un periodo hábil de ensayo durante la operación de la instalación del escenario 2, comienza el muestreo siguiendo las pautas detalladas durante la descripción de la unidad UE-2. Aunque el muestreo tiene una duración de 7 horas donde los testigos ITM permanecen bajo una atmosfera regulada en el interior del horno (**UE2-H-001**) en condiciones de estanqueidad, los 30 primeros minutos del ensayo deben realizarse en continuo con el fin de conseguir medidas representativas en la carga de

partículas, contenido en humedad de los gases y muestras gaseosas retenidos en filtros y sorbentes líquidos, respectivamente.

3.2.1.3.3 Tareas una vez finalizado los ensayos experimentales

Transcurrido el tiempo previsto de operación, el siguiente paso es la recolección de muestras. Dada las condiciones extremas de temperatura en ambas instalaciones experimentales, la extracción de muestras se realiza en las condiciones adecuadas de temperatura una vez finalizado el ensayo. Finalmente, se procede a la recolección de muestras con extremo cuidado llevando los siguientes pasos:

- Extracción del porta-cápsulas del horno y recolección cada testigo en su cápsula Petri para garantizar un traslado seguro. En el caso de los filtros de partículas utilizados en UE-2, esta extracción debe realizarse en condiciones de laboratorio, para evitar pérdidas de partículas capturadas. En la Figura 3-38 se muestran imágenes de ambos filtros (F-C-001 y F-Q-001) en el momento de su recolección.

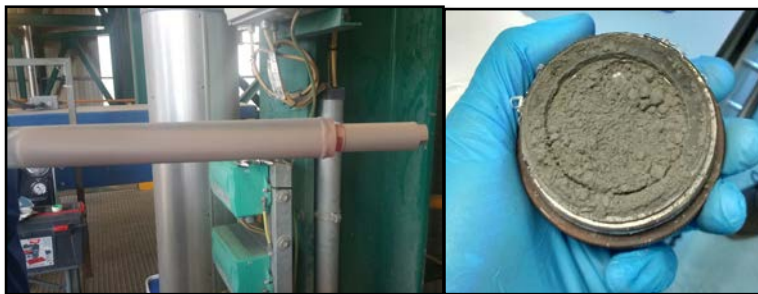


Figura 3–39 Fotografía de F-C-001 (a la izquierda) y F-Q-001 (a la derecha) para su recolección tras el ensayo 1 de la Campaña 1

- Fotografiar los testigos ITM utilizados en el experimento, con vista a visualizar posibles cambios físicos.

- En base a lo que proponen los métodos manuales de referencia utilizados como base de diseño de los procedimientos de muestreo, se procede a trasvasar las muestras líquidas y materia particulada en sus respectivos botes y cápsulas.
- Durante el almacenaje hasta el estudio de resultados todas las muestras deben permanecer a una temperatura inferior a 30 °C y evitar la vibración de muestras durante su transporte.
- Realizar la evaluación analítica de las muestras recolectadas tras los 8 ensayos experimentales y sus blancos, siguiendo las técnicas de caracterización descritas en la sección 3.2.2.

3.2.2 Fase analítica

Apartado donde se describen las técnicas analíticas utilizadas con el fin de tratar de comprender y justificar el comportamiento de los materiales ITM empleados durante los ensayos experimentales. Concretamente, estas técnicas otorgan conocimiento físico-químico desde un punto de vista gravimétrico, estructural, morfológico y composicional. Las características, fundamentos teóricos y equipos de cada una de las técnicas se describen a continuación.

3.2.2.1 Análisis Gravimétrico

Análisis que consiste en cuantificar la diferencia de pesada de las distintas muestras antes y después de cada ensayo. Este procedimiento debe realizarse hasta pesada constante o presentar una diferencia inferior a 0,0005 g en intervalos de 6 horas. El equipo utilizado, balanza analítica capaz de proporcionar hasta 4 cifras decimales significativas (Figura 3-39), debe ubicarse en una sala de balanzas donde las condiciones de temperatura y humedad estén controladas. Previo a la pesada, las muestras se colocan individualmente en un vidrio reloj y se introducen en un desecador durante 24 h [UNE 103-300-93; UNE 118006:2003].



Figura 3–40 Balanza analítica empleada

3.2.2.2 Análisis micro-estructural, elemental y morfológico

Entre las técnicas que se utilizan para la caracterización de materiales a nivel composicional, este trabajo ha utilizado: Difracción de rayos X, Microfluorescencia de Rayos X, Microscopía electrónica de barrido y EDAX. Dichos análisis se han realizado en las instalaciones del Centro de Investigación Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

Difracción de rayos X (DRX) [Serra 2004; González 2013; Araújo et al. 2012; Van 2008]

Técnica capaz de analizar las distintas fases cristalinas presentes en las muestras de forma semicuantitativa, así como la realización de estudios estructurales.

El análisis DRX constituye una parte de la llamada espectroscopía de rayos X (RX), que se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética con longitud de onda entre 0,1 y 10 nm. Para producir rayos X en difracción se aplica un voltaje entre un cátodo y un ánodo metálicos, ambos en el vacío. Cuando se calienta el cátodo se liberan electrones que, al chocar con el anticátodo, se emiten rayos X. El análisis puede llevarse a cabo por dos formas: emplear rayos X de espectro continuo dejando inmóvil la muestra y detectando las reflexiones en cierta región del espacio; o emplear radiación monocromática, rotando la muestra y detectando reflexiones en una posición fija o en una combinación de rotaciones y desplazamientos del detector.

Cuando el material es semicristalino, como es el caso, hay que tener en cuenta que las zonas que no presentan orden atómico de largo alcance (parte amorfa) no produce reflexiones en difracción. Ello se manifiesta en el difractograma como un máximo redondeado sobre el que aparecen las reflexiones de la parte cristalizada.

Además de determinar la fase cristalina de las muestras, la DRX permite calcular:

- Tamaño de cristalitas por medio de la ecuación Debye-Scherrer (Ec 4-1) y con ayuda de los difractogramas de cada uno de los testigos ITM

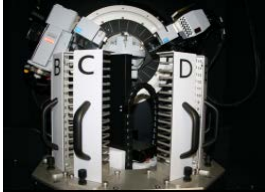
$$d_p = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ec 3-33})$$

Donde:

- o d_p es el tamaño de partícula cristalina en el ángulo de difracción θ .
 - o B es el ancho del pico o altura media del pico utilizado para determinar el tamaño de la partícula del ángulo de difracción θ .
 - o λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, que en este caso es igual a 1,5418 Å.
 - o k parámetro igual a 0,9.
 - o θ es el ángulo de difracción.
- Densidad específica, expresada en g/cm³, de las fases cristalinas mediante el Método Rietveld con el software TOPAS 5.0 y a partir del volumen de su celda unidad y del peso atómico de los elementos

Las medidas de difracción se han realizado en el Difractómetro marca Bruker (modelo D8 Advance A25) de anticátodo de Cu con opción de giro de muestras durante el análisis e intercambiador de muestras automático de 90 posiciones. Este equipo dispone de juego de rendijas incidentes, variable o fijas; rendijas soller; filtro de Ni en el haz difractado; y detector lineal. Las condiciones de trabajo en el equipo se muestran en la Tabla 3-40.

Tabla 3–40 Condiciones de medida del Difractómetro D8 Advance A 25 [U.S n.d.]


| | | | |
|---|--|---|---|
|  | Equipo: D8 Advance A 25 | Marca: Bruker | Detector: Lineal Lynxeye de Bruker |
| | Ángulo Inicial: 3, 00° 2 θ | Ángulo Final: 70, 00° 2 θ | Incremento de Ángulo: 0,015 ° 2 θ |
| | Tiempo de medida: 0,1 s/ 0,015 ° 2 θ | | |
| Óptica y rendijas: Bragg Brentano con configuración θ : θ . Has incidente; Rendija de 0,5°, Filtro de Niquel | | Tubo de Rayos X: Cobre, $K\alpha_1= 1,5406 \text{ \AA}$; $K\alpha_2= 1,5444 \text{ \AA}$: Excitación a 40 kV y 30 mA | |

Micro-fluorescencia de rayos X (μ FRX) [U.S n.d.]

La Micro-fluorescencia de Rayos es una técnica de análisis elemental que permite examinar desde áreas de muestra muy pequeña y localizada hasta distribuciones espaciales de elementos de la superficie completa de la muestra (*mapping*). A diferencia de la Fluorescencia de RX convencional, la μ FRX utiliza la óptica de RX para restringir el tamaño del haz de excitación o enfocararlo en un pequeño punto de la superficie de la muestra. Permite una resolución espacial para composición elemental de 10 μ m.

El equipo utilizado para este trabajo es un Espectrómetro de fluorescencia de Rayos X marca Panalytical (modelo AXIOS) de tubo de Rh para el análisis elemental de muestras sólidas y líquidas. Cuenta con un sistema robotizado para el cambio de muestras, lo que permite programar un gran número de análisis. Así mismo, permite un análisis químico cualitativo y cuantitativo desde el O al U en un amplio rango de concentraciones desde componentes mayoritarios a trazas. Las condiciones de medida se muestran en la Tabla 3–41.

Tabla 3–41 Condiciones de medida del equipo utilizado para μ FRX
 [<http://investigacion.us.es/scisi/sgi>]

| | |
|---|--|
|  | Equipo: EAGLE III |
| | Marca: EDAX |
| | Tubo de Rayos X: Rodio excitado a un máximo de 0,4 kW |
| | Detector: De estado sólido Si(Li) |
| | Características: Espectrómetro de dispersión de energía. Videocámara de 10x y 100x. Capilar de 300 μ m |

Tanto el análisis DRX como la μ FRX son las dos técnicas utilizadas para no sólo evaluar el comportamiento de las muestras ITM, sino que también han permitido la caracterización de las muestras particulada, recogidas durante los ensayos en el escenario 2. A partir de la información sobre la fase cristalina y composición elemental de las cenizas, es posible complementar y reforzar la interpretación de los análisis sobre las muestras ITM.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) [(Ferreira 2015; González 2013)]

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite observar la superficie de objetos masivos con una resolución espacial de 1 a 3 nm, proporcionando información a nivel estructural. A priori, una muestra no precisa de ninguna condición especial para su observación en este equipo, tan sólo debe ser conductora eléctrica y ser establece ante condiciones de vacío y bombardeo con electrones que se dan en la cámara del microscopio. En el caso de que no fuese conductora, que no es el caso, se suele recubrir el material de un conductor eléctrico como es el caso de oro y es necesario operar a alto vacío (las condiciones de trabajo en la Tabla 3–37). Con ello, se produce un aumento de la señal de electrones secundarios, mejorando la calidad de la imagen. Sin embargo, bajo estas condiciones implican una técnica destructiva, impidiendo la realización de otro procedimiento analítico.

El equipo utilizado para el análisis morfológico es un microscopio electrónico de Barrido convencional JEOL 6460LV (Figura 3-41). Con esta

técnica se pretende analizar la presencia de cualquier elemento ajeno a su composición natural, así como observar si ha sufrido cambios en su aspecto físico a nivel microscópico.



Figura 3-41 Microscopio electrónico de barrido y porta-muestras con Muestras ITM soportadas en una placa de vidrio

Las partes fundamentales del equipo son:

- Cámara de vacío que contiene la muestra: el equipo es capaz de operar a bajo y alto vacío (condiciones de trabajo en la Tabla 3-42). En ambos casos, las muestras se colocan sobre un porta-muestras metálico conectado a tierra para asegurar neutralidad a pesar de la incidencia de un haz de electrones.
- Haz de electrones que “barre” la superficie de la muestra emitido por un filamento de Tungsteno.
- Detector de señales: el equipo dispone de tres tipos de detectores con funciones diferentes:
 - o E. Secundarios. Configuración Everhart-Thornley. Material destellante. Detector que se utiliza para realizar un análisis morfológico.
 - o E. Retrodispersados. Configuración Everhart-Thornley. Material semiconductor (unión P-N). Condiciones cuando se trabaja a bajo vacío, permitiendo un análisis composicional.
 - o Microanálisis (EDS). Si(Li). Oxford Instruments INCA x-sight. Modelo: 7573. Ventana: ATW2.

Tabla 3-42 Condiciones de trabajo de JEOL 6460V [*US_microscopía n.d.*]

| Modo | Alto Vacío | Bajo Vacío |
|------------------------------------|--|--|
| Resolución | 3 nm (a 30kV) | 4 nm (a 30kV) |
| Voltaje Aceleración | 0.3 - 30 kV (paso 100 V) | |
| Aumentos | 10X - 200.000X | |
| Cámara de vacío | 10-5 Pa | 10 a 270 Pa |
| Modos de Imagen | BSE (Electrones Retrodispersados) - Imagen composicional (BEC) - Imagen topográfica (BEW) - Imagen estereoscópica (BES) SEI (Electrones Secundarios) | BSE (Electrones Retrodispersados) - Imagen composicional (BEC) - Imagen topográfica (BEW) - Imagen estereoscópica (BES) |
| Posibilidades de movimiento | X: 0 a 125 mm // Y: 0 a 100 mm // Z: 5 a 80 mm T: -10° a 90° // R: 360° | |
| Requisitos de la muestra | Tamaño: 20mm x 20mm | |
| | Naturaleza: conductora | Naturaleza: Sin restricción |
| | Masa < 1 Kg | |
| Microanálisis | Análisis puntual | |
| | Análisis área | |
| Accesorios | Dedo Frío. Hasta -25°C | |
| | Portamuestras hasta 2 muestras | Portamuestras hasta 2 muestras |
| | Portamuestras hasta 7 muestras | |
| Software | Imagen | Windows 2000 |

Asociada a esta microscopía electrónica se encuentra la técnica de microanálisis elemental por sonda electrónica, que permite realizar un análisis químico elemental in-situ con resolución espacial de 1 μm en SEM. Concretamente, al incidir un haz de electrones del microscopio sobre las muestras, se producen colisiones electrón-electrón que provocan que parte de los electrones atómicos del material sean arrancados, dejando huecos en los niveles de los átomos excitados. Aquellos electrones que ocupan niveles menos ligados tienen la opción de ocupar el hueco y, lo hacen, liberando la energía correspondiente a la diferencia entre los niveles atómicos inicial y final. Al determinar esta energía, se identifica cada tipo de átomo.

Todas las condiciones del SEM se gestionan a través de un software específico y las imágenes se recogen para su posterior análisis. Como resultado del microanálisis se obtiene un espectro de la muestra (Figura 3-42),

proporcionando un análisis cualitativo de los constituyentes mayoritarios y minoritarios de pequeñas áreas (1 mm).

Es conveniente remarcar que los análisis composicionales mediante el EDAX se han utilizado: para comparar y validar los resultados obtenidos con la μ FRX; y como medida complementaria a los análisis morfológicos, permitiendo analizar la composición de secciones de la muestra donde se observan deposiciones o incrustaciones intrínsecas en la superficie de las muestras ITM.

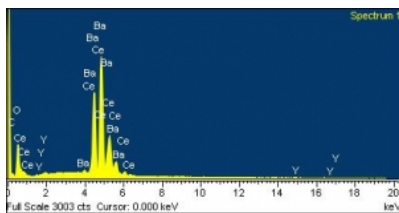


Figura 3-42 Espectro de muestra mediante análisis con SEM

CAPÍTULO 4
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se recoge un resumen global de los resultados obtenidos tras el proceso de investigación de esta Tesis Doctoral. En concreto, en la sección 4.1 se presenta todo lo referente a la evaluación técnico-económica de los casos presentados en el apartado 3.1.2.1, tras la realización de modelizaciones, balance termodinámico y balance económico. Con todo ello, se persigue determinar cuál es la integración OXY-ITM más prometedora en términos energéticos y económicos. Seguidamente, en la sección 4.2 se presentan los resultados obtenidos tras realización de los ensayos dispuestos en el programa experimental. Con esta información y, tras el desarrollo de técnicas de caracterización, es posible seleccionar que materiales ITM de los propuestos en esta Tesis Doctoral, son válidos para dar un salto de escala en su integración con el proceso de oxicomustión.

4.1 Resultados de la evaluación técnico-económica

Como se ha comentado previamente, una completa evaluación técnico-económica requiere la elaboración de un balance de potencia y un balance económico de todas las alternativas planteadas. En este sentido, a continuación, se presentan los resultados obtenidos en ambos análisis. Cabe mencionar, que todos los cálculos se han realizados en 6 hojas Excel cuyas ecuaciones, simplificaciones y suposiciones quedan desglosadas en la sección 3.1.

4.1.1 Resultados de balance de potencia

En la Tabla 4-1 se presentan los principales datos de funcionamiento obtenidos tras la realización de las modelizaciones de los casos estudiados. Seguidamente, en la Tabla 4-2 se muestra el balance de potencia del Caso Base y de todas las alternativas contempladas en el estudio, así como el balance del Caso referencia (Proceso de combustión convencional sin captura).

Tabla 4–1 Datos de funcionamiento de los casos de estudio 1, 2, 3 y 4 obtenidos durante la realización de las modelizaciones

| Item | Casos | | | |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Área Caldera LFC y Ciclo agua-vapor | | | | |
| Caudal (kg/s) agua alimentación a caldera | 666 | 666 | 666 | 666 |
| Caudal (kg/s) vapor vivo | 666 | 666 | 666 | 666 |
| Caudal (kg/s) vapor recalentado | 585 | 585 | 585 | 585 |
| Caudal (kg/s) corriente gaseosa tras la combustión | 2.518 | 808 | 1.875 | 1.877 |
| Caudal (kg/s) corriente gaseosa a salida caldera | 390 | 808 | 850 | 853 |
| Caudal (%) corriente gaseosa en recirculación | 64 | 32 | 29 | 29 |
| Caudal (t/h) CO ₂ producido | 746 | 783 | 751 | 751 |
| Eficacia de captura (%) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Unidad ITM | | | | |
| Caudal (kg/s) aire alimentado | 752 | 1.000 | 1.213 | 1.069 |
| Caudal (kg/s) oxígeno alimentado | 202 | 184 | 174 | 174 |
| Ratio de separación de oxígeno (%) | 70 | 70 | 70 | 70 |
| T _{mem} (°C) | 775 | 775 | 850 | 850 |
| Π_{feed_medio} | 1,58 | 1,58 | 8,77 | 8,56 |
| $\Pi_{permselectivo_medio}$ | 0,19 | 0,18 | 3,01 | 3,01 |
| Π_{medio} | 8,32 | 8,70 | 5,89 | 5,78 |
| JO ₂ (mol/cm ² ·s) | 1,19·10 ⁻⁰⁶ | 1,02·10 ⁻⁰⁶ | 1,33·10 ⁻⁰⁶ | 1,32·10 ⁻⁰⁶ |
| A _{efectiva} ITM (m ²) | 530.439 | 562.033 | 409.073 | 413.123 |
| A _t (m ²) | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| A _{módulo} (m ²) | 210 | 210 | 210 | 210 |
| n _t | 1410 | 1410 | 1410 | 1410 |
| n _m | 2.523 | 2.673 | 1.946 | 1.965 |
| Área _{específica} (m ² /kW _{ne}) | 0,69 | 0,85 | 0,62 | 0,64 |

Atendiendo a los aspectos geométricos de las unidades ITM presentes en las Tabla 4–1, se observa que el Caso 3 es la alternativa que necesita menor área efectiva y, por tanto, menor número de módulos ITM (1.946) y área específica (0,62 m²/kW_{ne}). Por el contrario, el Caso 2 es la opción que requiere un 27% más de área, lo que implica un mayor número de módulos (2.673) y área específica 0,85 m²/kW_{ne}).

Tabla 4–2 Balance de potencia de los casos de estudio 1, 2, 3 y 4 y casos referencia

| Casos | Balance de potencia | | | | | |
|--|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | Referencia | Base |
| Potencia bruta, kW _e | 863.250 | 863.250 | 863.250 | 863.250 | 863.250 | 863.250 |
| Rendimiento global (%) | 38,4 | 38,4 | 38,4 | 38,4 | 38,4 | 38,4 |
| Zona/Unidad | Consumo, kW _e | | | | | |
| Caldera LFC + Ciclo | 22.792 | 22.780 | 22.830 | 22.830 | 36.524 | 50.425 |
| Control de partículas (Fm/hot filter) | 5.611 | 798 | 1.087 | 1.087 | 937 | 1.087 |
| Control de No _x (SCR) | 2.020 | 2.084 | 2.021 | 2.027 | 2.296 | 2.027 |
| Unidad de separación de O ₂ Vía ITM | 61.764 | 172.885 | 172.195 | 193.420 | - | 158.422 |
| Consumo total de Auxiliares, kW_e | 92.187 | 198.548 | 198.132 | 219.365 | 39.757 | 211.955 |
| Potencia neta, kW_e | 771.063 | 664.702 | 665.118 | 643.885 | 823.493 | 651.295 |
| Rendimiento, real (%) | 34,3 | 29,6 | 29,6 | 28,6 | 36,6 | 29,0 |

Los resultados obtenidos (Tabla 4–2) reflejan el impacto que supone la implantación de cada una de las configuraciones propuestas sobre el rendimiento global (38,4 %). Como puede verse, el Caso 1 es la alternativa que presenta un rendimiento mayor, siendo un 5% superior al Caso Base, lo que supone una importante ventaja. En los Casos 2 y 3, se observa una leve mejoría en el rendimiento, siendo el Caso 4 la alternativa más desfavorable en términos termodinámicos.

Comparando la distribución de demanda energética (kW consumidos por un auxiliar *i* frente a los kW totales consumidos) entre las diferentes configuraciones (Figura 4-1), se observa lo siguiente:

- En los casos de oxidación (Caso Base y Casos estudiados), el sistema de separación de oxígeno es el principal responsable de la demanda energética en el proceso, ya sea mediante unidad ITM o tecnología ASU, siendo el Caso 1 la configuración que presenta un menor requerimiento energético.
- La zona de combustión (caldera LFC + ciclo agua-vapor) es el segundo demandante de energía, siendo el Caso Referencia la alternativa con mayor

requerimiento energético, tal como lo corroboran los estudios [Nsakala, 2004 a; Chiesa, 2013; Arias, 2014; Fan, 2006]. En el resto de casos, se observa que cuanto mayor es el requerimiento energético en el sistema de separación de oxígeno, menor es el requerimiento en la zona de combustión.

- En el sistema de control de NO_x se observan las mismas tendencias que en el equipo de combustión.
- Zona de control de partículas: auxiliar con una importante penalización energética en el Caso 1, cuya configuración contempla filtración en caliente, a diferencia del resto de alternativas que utilizan la tecnología FM.

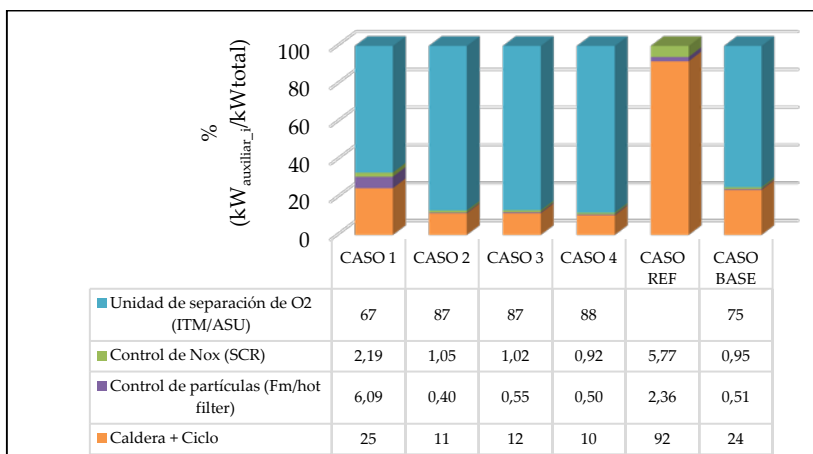


Figura 4–1 Comparación de consumo de auxiliares entre las distintas alternativas estudiadas

4.1.2 Resultados del balance económico

A continuación, se muestran los principales resultados tras la aplicación de la metodología económica [sección 3.1.5.1].

4.1.2.1 Costes de Inversión

En la Tabla 4–3 se resumen los principales costes asociados a la inversión de cada alternativa. Como se puede observar, el Caso 4 es la configuración ITM que requiere una menor inversión anual si se compara con el resto de alternativas.

Tabla 4–3 Resumen capital asociado a la inversión de cada alternativa

| Zona/Unidad | Caso 1 | Caso 2 | Caso 3 | Caso 4 | Caso Ref | Caso Base |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Grupo de combustión (caldera + ciclo) | 1.039 | 1.031 | 1.034 | 1.035 | 1.334 | 1.572 |
| SCR | 87 | 90 | 92 | 92 | 101 | 92 |
| FM/HF | 281 | 47 | 63 | 63 | 48 | 63 |
| ITM/ASU | 539 | 530 | 555 | 348 | - | 465 |
| CTI (M\$₂₀₁₆) | 1.946 | 1.698 | 1.744 | 1.538 | 1.482 | 2.192 |
| CTL (M\$/año₂₀₁₆) | 184 | 160 | 165 | 145 | 140 | 207 |

Si la información de capital asociado a la inversión de cada alternativa se representa gráficamente ($M\$_{Zona}$ i/ $M\$_{CTI}$ frente al caso de estudio), se observa lo siguiente (Figura 4-2):

- En todas las alternativas, el grupo de combustión es el concepto que requiere una mayor inversión, siendo el Caso Ref la alternativa que necesita un 37 % de inversión adicional con respecto al Caso 1.
- Con respecto a la unidad de separación de oxígeno, el Caso Base es la unidad que requiere una menor inversión (21%) seguido del Caso 4 (23%). Por el contrario, los Casos 2 y 3 son las alternativas que requiere una mayor inversión.
- En cuanto al control de NOx se observan valores muy próximos entre ellos, siendo el Caso Base y Caso 1 las configuraciones más baratas en este sentido.

- Con respecto al sistema de control de partículas, la configuración que requiere una mayor inversión en el Caso 1, presentando un 12 % de más con respecto al Caso Ref.

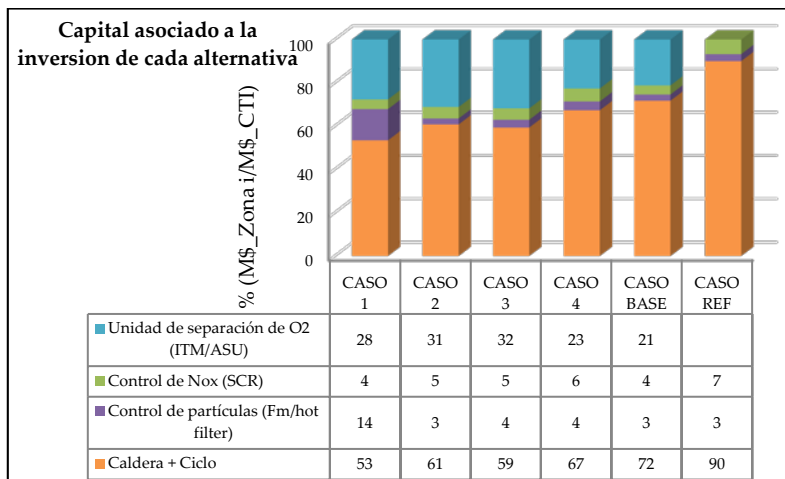


Figura 4-2 Comparación de coste total de inversión entre las distintas alternativas estudiadas

4.1.2.2 Coste total de producción (CTA)

En la Tabla 4-4 se resumen los principales costes asociados al coste total de producción para cada una de las alternativas estudiadas en este trabajo, los cuales se clasifican en Costes directos anuales (CDA) y Costes indirectos anuales (CIA).

Tabla 4–4 Costes total de producción (M\$_2016) para las alternativas estudiadas

| Costes Anuales directos (CDA) | | | | | | |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| Concepto | Caso 1 | Caso 2 | Caso 3 | Caso 4 | Caso Base | Caso Referencia |
| <u>C.F. operación y mantenimiento</u> | | | | | | |
| Mano de obra (operario y supervisor) | | | | | | |
| Mantenimiento (operario y supervisor) | 34,20 | 34,15 | 34,15 | 34,15 | 44,19 | 27,94 |
| Materiales | | | | | | |
| <u>C.V. Consumibles</u> | | | | | | |
| Caliza, Agua, Gas Natural, Amoniaco, Catalizador | 27,52 | 15,31 | 16,91 | 16,13 | 40,52 | 16,88 |
| Otros y Eliminación de cenizas | | | | | | |
| <u>C.F. Consumibles: Carbón</u> | 270,98 | 270,98 | 270,98 | 270,98 | 270,98 | 270,98 |
| CDA (M\$_2016) | 332,70 | 320,43 | 322,03 | 321,26 | 355,69 | 315,80 |
| Costes anuales indirectos (CIA) | | | | | | |
| Concepto | Caso 1 | Caso 2 | Caso 3 | Caso 4 | Caso Base | Caso Referencia |
| Gastos generales | | | | | | |
| Cargos administrativos | | | | | | |
| Impuestos sobre la propiedad | 98,35 | 88,41 | 90,26 | 82,02 | 114,21 | 75,41 |
| Aseguradora | | | | | | |
| CTA (M\$_2016) | 431 | 409 | 412 | 403 | 470 | 391 |

Analizando los resultados resumidos en la Tabla 4–4, se observa que el Caso 4 es la alternativa, bajo condiciones en oxidación, que requiere un menor coste

de producción anual, siendo el Caso Base la alternativa más cara (con una diferencia de un 14 % y 8).

4.1.2.3 Indicadores económicos

Para llevar a cabo una completa evaluación económica es necesario evaluar una serie de indicadores económicos (LCOE y coste de CO₂ capturado y evitado), los cuales se definieron en la sección 3.1.4.1.

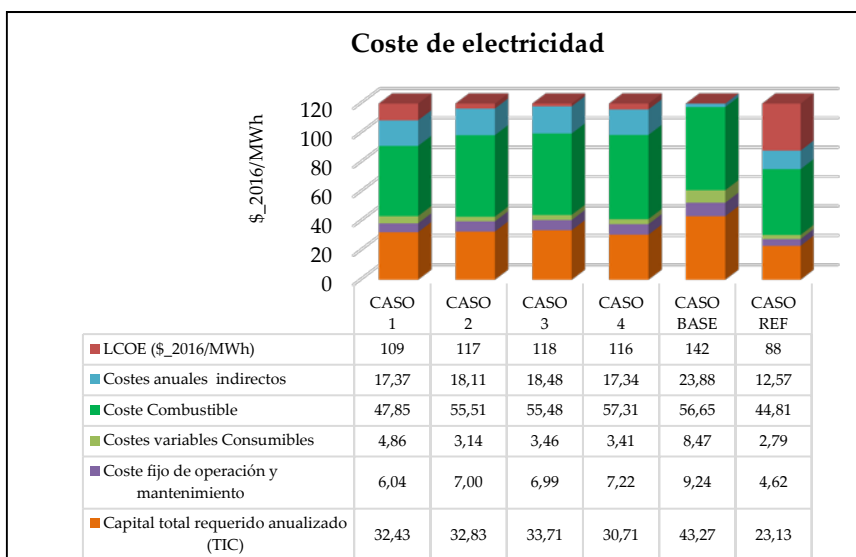


Figura 4-3 Coste de electricidad para los diferentes Casos estudiados

Analizando los resultados del indicador LCOE (Figura 4-3), se observa que el hecho de incluir un proceso de captura de CO₂ en modo oxidación con unidad ITM, como sistema de generación de oxígeno, frente al Caso Referencia supone un incremento de 21 a 54 \$/MWh. Si, al mismo tiempo, se comparan las distintas alternativas de obtención de oxígeno, se observa que el Caso 1 es la opción

más rentable, presentando una diferencia del 37,4 % frente al proceso de oxidación con tecnología ASU.

Del mismo modo, cuando se calcula los costes totales de eliminación asociados a todos los Casos (Figura 4-4), se observa que el Caso 1 (configuración 1 integradas a la oxidación dotado con filtración en caliente) supone una importante reducción económica frente al resto de configuraciones, siendo 30,28 \$₂₀₁₆/tCO₂ más barato frente a la tecnología ASU.

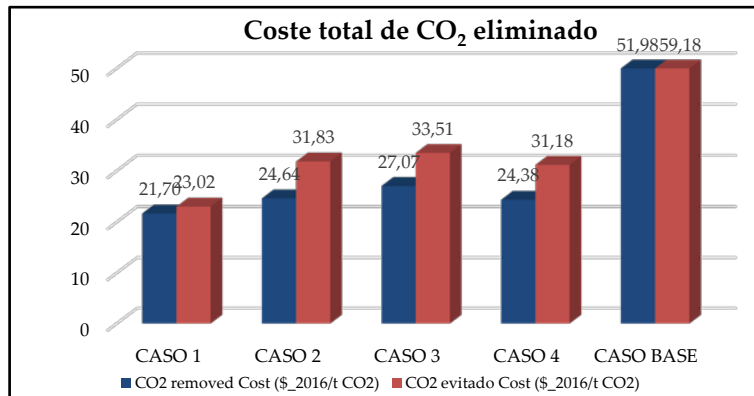


Figura 4-4 Coste CO_{2,evitado} para los diferentes Casos estudiados (\$/tCO₂)

Atendiendo a todas las observaciones realizadas durante la discusión en el balance de potencias y el balance económico, se puede concluir con las siguientes apreciaciones:

- Desde un punto de vista termodinámico, un sistema ITM integrado a un proceso de oxidación supone una mejora frente a la tecnología ASU, corroborando los estudios bibliográficos consultados [Gunasekaron, 2013; Markewitz, 2013; Repasky, 2013; Shreiber, 2013; Gambini, 2012; Castillo, 2011b; Foy, 2011; Quintrell, 2011; Standler, 2011; Tonziello, 2011; Pfaff, 2009; Foy, 2007].
- Dentro de las alternativas barajadas en este trabajo, el modo de operación con gas de arrastre en una unidad ITM resulta ser más eficaz frente al modo

a vacío, siendo el Caso 1 (*Proceso de oxidación con unidad ITM con gas de arrastre dotado de un sistema de filtración en caliente*) la mejor opción desde un punto de vista termodinámico.

- Adicionalmente, este trabajo ha demostrado que la tecnología ITM supone un ahorro próximo al 30 %, siendo del 36 % para el Caso 1 y del 26 % para el Caso 3, como así lo corroboran diferentes estudios bibliográficos consultado [*Chao, 2015; Chen, 2014; Chiesa, 2013; Figueroa, 2013; Jolomi, 2012; Hashim, 2011; Mancini, 2011a; Hurgers, 2009; Doe, 2007; Foy, 2007; Li, 2007*].
- Finalmente, de todas las alternativas evaluadas en este trabajo, se podría decir que el caso 1 es la alternativa que presenta mejores resultados técnico-económicos, por lo que los esfuerzos para futuros trabajos e investigaciones deben centrarse en la búsqueda de un material capaz de presentar estabilidad estructural y funcional ante la presencia de un gas arrastre. Así mismo, es conveniente analizar problemas asociados a su implantación y modo de operación.

4.2 Resultados de la experiencia experimental

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en los ensayos experimentales programados en el plan de pruebas. Estos ensayos fueron realizados con vista a desarrollar una herramienta que permita evaluar la estabilidad química de un grupo de muestras ITM bajo unas condiciones de oxidación generadas en dos escenarios distintos. Para ello, se ha utilizado una serie de técnicas analíticas de caracterización capaces de: realizar análisis gravimétrico, determinar la composición química vía microfluorescencia de rayos X (μ RX) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDAX); y realizar un análisis semi-cuantitativo porcentual, tamaño de poros y densidad específica de las fases cristalinas presentes en las muestras. En este contexto, en los sucesivos sub-apartados quedan expuestos los resultados obtenidos de cada una de las técnicas analíticas, así como la discusión de los mismos para, finalmente, seleccionar entre las muestras analizadas, los materiales ITM óptimos que, desde el punto de vista estructural, permitan un posible salto de escala.

4.2.1 Análisis Gravimétrico

El método de análisis gravimétrico consiste en cuantificar la diferencia de pesada de las distintas muestras ITM antes y después de cada ensayo. Con este método se pretende obtener información sobre la cantidad adsorbida en el interior de los materiales ITM y sobre los procesos de descomposición y eliminación de los mismos ante diferentes condiciones atmosféricas. En las Tablas 4-5, 4-6, 4-7 y 4-8 se muestran los resultados de las medidas realizadas tras el plan de pruebas, expresando la diferencia de pesada en valor absoluto porcentual.

Tabla 4-5 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 1 en ambos escenarios (Escala Laboratorio y Semi-piloto)

| E-1-P | | E-1-L | |
|---------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) | Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) |
| ITM-1-001 (P) | 5,42 | ITM-1-005 (L) | 0,37 |
| ITM_2-001 (P) | 7,84 | ITM-2-002 (L) | 0,78 |
| ITM_3-005 (P) | 0,18 | ITM-3-005 (L) | 0,15 |
| ITM_4-001 (P) | 0,26 | ITM-4-001 (L) | 0,01 |
| ITM_5-002 (P) | 3,20 | ITM-5-002 (L) | 0,04 |
| ITM_6-002 (P) | 3,23 | ITM-6-002 (L) | 2,06 |

Atendiendo a los resultados de la Tabla 4-5, todas las muestras ITM sufren pérdida de peso, aunque en la instalación semi-piloto se observa una mayor variación de pérdida de peso. Este hecho puede deberse a la presencia de especies químicas abrasivas no contempladas en el escenario 1 durante la prueba 1. Así mismo, al comparar el comportamiento entre las muestras sometidas al ensayo, ITM_3 e ITM_4 son testigos que presentan un menor porcentaje de pérdida de peso.

Tabla 4–6 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 2 en ambos escenarios (escala Laboratorio y Semi-piloto)

| E-2-P | | E-2-L | |
|---------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) | Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) |
| ITM_1-002 (P) | 2,05 | ITM_1-006 (L) | 8,22 |
| ITM_3-002 (P) | 0,98 | ITM_3-006 (L) | 0 |
| ITM_4-011 (P) | 0,23 | ITM_4-014 (L) | 0,01 |
| ITM_7-001 (P) | 2,73 | ITM_7-004 (L) | 2,37 |
| ITM_8-001 (P) | 2,78 | ITM_8-004 (L) | 1,24 |

Los resultados mostrados en la Tabla 4–6 revelan un comportamiento similar al ensayo 1, es decir, las pérdidas de peso son, por lo general, mayores cuando se opera en un escenario donde se contempla una atmósfera con gases procedentes de una oxcombustión real. Así mismo, los testigos ITM_3 e ITM_4 vuelven a presentar una mejor estabilidad frente al resto de membranas.

Tabla 4–7 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 3 en ambos escenarios (escala Laboratorio y Semi-piloto)

| E-3-P | | E-3-L | |
|---------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) | Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) |
| ITM_1-003 (P) | 3,81 | ITM_1-007 (L) | 0,12 |
| ITM_3-003 (P) | 0,12 | ITM_3-007 (L) | 0 |
| ITM_4-012 (P) | 0,23 | ITM_4-015 (L) | 0,08 |
| ITM_7-002 (P) | 1,63 | ITM_7-005 (L) | 0,47 |
| ITM_8-002 (P) | 1,52 | ITM_8-005 (L) | 2,3 |

A simple vista, los resultados presentados en la Tabla 4-7 indican que las muestras sometidas a ensayos en el escenario 1 sufren un menor % de pérdida de peso. Este hecho es, por lo general, menos acusado que en el Ensayo-2, puesto que la atmósfera generada presenta un menor porcentaje de SO₂ en la corriente gaseosa.

Tabla 4-8 Análisis gravimétrico de las muestras ITM utilizadas durante el ensayo 3 en ambos escenarios (escala Laboratorio y Semi-piloto)

| E-4-P | | E-4-L | |
|-----------|--------------------------------|-----------|--------------------------------|
| Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) | Muestra | Análisis gravimétrico ABS (%) |
| ITM_1-004 | 0,45 | ITM_1-012 | 65,1 |
| ITM_3-004 | 0,04 | ITM_3-012 | 16 |
| ITM_4-013 | 0,11 | ITM_4-016 | 0,13 |
| ITM_7-003 | 2,46 | ITM_7-006 | 7,85 |
| ITM_8-003 | 1,81 | ITM_8-006 | 41,34 |

En el caso del ensayo 4, los elevados porcentajes de pérdida de peso durante las pruebas realizadas en el laboratorio se deben a problemas operativos durante la extracción de testigos del horno, por tanto, estos resultados no son concluyentes. Con respecto a los resultados en el escenario 2, se observa un comportamiento similar a las muestras sometidas a E-2-P.

En resumen, todas las muestras ITM han experimentado pérdida peso tras las 8 pruebas experimentales, siendo ITM_3 e ITM_4 las muestras con mejor comportamiento desde el punto de vista gravimétrico.

4.2.2 Análisis químico elemental

El análisis composicional de las muestras ITM se lleva a cabo mediante dos técnicas de caracterización (μ RX y EDAX), las cuales proporcionan un análisis cualitativo y semi-cuantitativo en la superficie de las muestras. Ambas técnicas permiten la comparativa composicional del efecto de las distintas atmósferas de trabajo sobre las muestras ITM, analizando si estas son susceptibles a problemas de sulfatación o a otro tipo de especies distintas al azufre presentes en la atmósfera fijada en el plan de pruebas.

El principal motivo de realizar el análisis químico con ambas técnicas es para validar los resultados con dos procedimientos analíticos distintos. En este sentido, este trabajo ha considerado a la micro-fluorescencia de Rayos X como técnica principal para la interpretación de resultados, pues su procedimiento analítico realizar un mapeo de toda la superficie de la muestra, proporcionando un valor más representativo en la composición. Los resultados a partir del EDAX servirán para la comparativa de resultados y como medida complementaria ante la detección de alteraciones morfológicas durante los análisis con el SEM.

A continuación, se resumen en las Tablas 4-9, 4-10, 4-11 y 4-12 los aspectos más relevantes en los distintos testigos tras someterlos a los diferentes ensayos experimentales. En este contexto, se ha distinguido entre % S, expresado en su forma oxidada como SO_3 , y % de elementos minoritarios, diferentes al azufre, absorbidos en la superficie de las membranas que no forman parte de la composición estructural de las mismas.

Tabla 4–9 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 1

| E-1-P | | | | | E-1-L | | | | |
|-----------|-------------------------------|------|------------|------|-----------|-------------------------------|------|------------|------|
| Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | | Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | |
| Técnica | EDAX | μRX | Técnica | μRX | Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX |
| ITM_1-001 | 26,96 | 27,2 | 0 | 0,24 | ITM_1-005 | 1,14 | 1,75 | 0 | 0,15 |
| ITM_2-001 | 0,72 | 0,85 | 16,47 | 0 | ITM_2-002 | 0 | 0,48 | 8,81 | 0 |
| ITM_3-005 | 0,56 | 0,4 | 2,5 | 0 | ITM_3-005 | 0 | 0 | 0,86 | 0 |
| ITM_4-001 | 0 | 0 | 0 | 0,56 | ITM_4-001 | 0 | 0 | 0,84 | 0,82 |
| ITM_5-002 | 0,29 | 0 | 3,27 | 9,16 | ITM_5-002 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ITM_6-002 | 0 | 0,64 | 1,51 | 1,6 | ITM_6-002 | 0 | 0,87 | 0 | 1,21 |

Nota * Se entiende por E.Min a los elementos minoritarios adsorbidos y presentes en la superficie de la

Analizando los resultados obtenidos a partir de la μRX mostrados en la Tabla 4–9, se observa que en la mayoría de las muestras, el porcentaje tanto de elementos minoritarios como de SO₃ es mayor en los ensayos realizados en la instalación semi-piloto. En este contexto, las muestras ITM_4 e ITM_3 son los testigos que se ven menos afectadas ante la presencia de SO₃. Por el contrario, muestra ITM_1 seguida de ITM_2 son los testigos que sufren una mayor adsorción de azufre durante el Ensayo 1, ya sea en la instalación semi-piloto como en el laboratorio.

Con respecto a la detección de otras especies adsorbidas en la superficie de la membrana que no forman parte de la composición estructural de la misma, se observa ITM_2 e ITM_5 experimentan una mayor alteración en su composición en ambos escenarios. Por el contrario, las muestras que sufren una menor alteración composicional son ITM_4 seguida de ITM_1 e ITM_6.

Tabla 4–10 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 2

| E-2-P | | | | | E-2-L | | | | |
|---------------|-------------------------------|------|------------|------|---------------|-------------------------------|------|------------|------|
| Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | | Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | |
| Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX | Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX |
| ITM_1-002 (P) | 15,67 | 20,9 | 0 | 0,1 | ITM_1-006 (L) | 0 | 0,74 | 0 | 0,21 |
| ITM_3-002 (P) | 0 | 0 | 1,56 | 0 | ITM_3-006 (L) | 0 | 0 | 1,6 | 1,14 |
| ITM_4-011 (P) | 0 | 0 | 0 | 0,36 | ITM_4-014 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,81 |
| ITM_7-001 (P) | 0 | 0 | 1,02 | 0,15 | ITM_7-004 (L) | 0 | 0 | 1,24 | 1,22 |
| ITM_8-001 (P) | 0 | 0,17 | 1,43 | 1,01 | ITM_8-004 (L) | 0 | 0,08 | 0,39 | 0,96 |

Nota * Se entiende por E.Min a los elementos minoritarios adsorbidos y presentes en la superficie de la

En el caso de los resultados obtenidos tras el ensayo 2 (Tabla 4–10), se observa que una disminución en el % de azufre en las condiciones de operación conlleva un menor porcentaje de azufre adsorbido en los materiales ITM, siendo inexistente en todos los casos con la excepción de ITM_1. Con respecto al porcentaje de elementos minoritarios distintos al azufre, se observa una leve disminución con respecto al ensayo anterior, no alcanzando en ningún caso el 1,5 % de elementos minoritarios. En este sentido, la muestra que, en ambos escenarios, presenta menores cambios en su composición química es ITM_4, siguiéndola ITM_3 e ITM_7.

Tabla 4–11 Valores de SO₂ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 3

| E-3-P | | | | | E-3-L | | | | |
|---------------|-------------------------------|------|------------|------|---------------|-------------------------------|------|------------|------|
| Parámetro | SO ₂ (% absorbido) | | E.Min' (%) | | Parámetro | SO ₂ (% absorbido) | | E.Min' (%) | |
| Técnica | EDAX | μRX | Técnica | μRX | Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX |
| ITM_1-003 (P) | 18,55 | 19,8 | 2,38 | 0,85 | ITM_1-007 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,26 |
| ITM_3-003 (P) | 0 | 0,15 | 2,28 | 1,72 | ITM_3-007 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,73 |
| ITM_4-012 (P) | 0 | 0 | 0 | 0,31 | ITM_4-015 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,48 |
| ITM_7-002 (P) | 0 | 0 | 1,3 | 0,21 | ITM_7-005 (L) | 0 | 0 | 1,9 | 0,15 |
| ITM_8-002 (P) | 0 | 0 | 0 | 1,59 | ITM_8-005 (L) | 0 | 0,17 | 0,88 | 1,39 |

Nota * Se entiende por E.Min a los elementos minoritarios adsorbidos y presentes en la superficie de la

En el caso de los resultados obtenidos tras el Ensayo 3 (Tabla 4–11), se observa que el porcentaje de minoritarios se encuentra en órdenes de magnitud próximos a los obtenidos en el Ensayo 2.

Una comparativa del comportamiento de las muestras respecto a los anteriores ensayos, permite observar que, unas condiciones de operación con mayor porcentaje de azufre en la composición gaseosa, provocan una menor alteración composicional para ITM_4 e ITM_7.

Finalmente, el análisis químico realizado tras la prueba 4 (resumen en Tabla 4–12) indica que en unas condiciones más severas comparadas con los Ensayos 2 y 3, las muestras con excepción al testigo ITM_1 e ITM_8, no adsorben azufre superficialmente. Con respecto a los elementos minoritarios, se observa un incremento porcentual en la superficie de las muestras.

Tabla 4-12 Valores de SO₃ y elementos minoritarios presentes en la superficie de las muestras ITM tras el Ensayo 4

| E-4-P | | | | | E-4-L | | | | |
|---------------|-------------------------------|------|------------|------|---------------|-------------------------------|------|------------|------|
| Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | | Parámetro | SO ₃ (% absorbido) | | E.Min' (%) | |
| Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX | Técnica | EDAX | μRX | EDAX | μRX |
| ITM_1-004 (P) | 22,58 | 22,9 | 0 | 0,07 | ITM_1-012 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,22 |
| ITM_3-004 (P) | 0 | 0 | 0,95 | 1,62 | ITM_3-012 (L) | 0 | 0 | 0,63 | 1,17 |
| ITM_4-013 (P) | 0 | 0 | 2,76 | 1,44 | ITM_4-016 (L) | 0 | 0 | 0 | 0,29 |
| ITM_7-003 (P) | 0 | 0 | 3,04 | 0,13 | ITM_7-006 (L) | 0 | 0 | 1,16 | 1,17 |
| ITM_8-003 (P) | 0 | 0,5 | 1,1 | 5,21 | ITM_8-006 (L) | 0 | 0,87 | 2,21 | 3,01 |

Nota * Se entiende por E.Min a los elementos minoritarios adsorbidos y presentes en la superficie de la

A tenor de los resultados obtenidos en los ensayos experimentales, donde se han detectado, en mayor o menor medida, trazas de especies que no forman parte de la composición estructural de las muestras ITM, se hace necesario un análisis de la posible procedencia de estos contaminantes, distinguiendo entre los dos escenarios empleados en el plan de pruebas:

Escenario 1

Atendiendo a las características inherentes de la instalación diseñada para el Escenario 1, es necesario distinguir entre dos posibles focos de contaminación de las muestras:

- Por un lado, las atmósferas generadas en el plan de pruebas proceden de botellas individuales que contienen CO₂, O₂, N₂, SO₂ y NO. Aunque el posible origen de la contaminación pudiera ser las impurezas procedentes de estos gases, el certificado de calidad de todas las botellas utilizadas garantiza una pureza superior al 99,999% para el nitrógeno y oxígeno, 99,995 % para el

dióxido de carbono y 99,5 % para NO, SO₂, siendo el N₂, Ar, HC, H₂O o CO las posibles impurezas (del orden de ppm/v) presentes en el gas. De este modo, esta opción queda descartada.

- Por otro lado, la corrosión del porta-muestras, el cual está fabricado de Acero austenítico AISI 316 L podría ser el origen de las impurezas detectadas en la muestra. Teniendo en cuenta que la mezcla de gases generada en el laboratorio contiene gases ácidos, como SO₂ y NO en presencia de oxígeno y humedad, se generan las condiciones apropiadas para iniciar la corrosión del porta-muestras. La Tabla 4-13 muestra los elementos mayoritarios y minoritarios, en su fase oxidada, presentes en la composición química del acero AISI 316 L, frente a las especies contaminantes detectadas en las muestras ITM tras los ensayos de laboratorio.

Tabla 4-13 Comparativa cualitativa entre las especies químicas presentes en el acero e impurezas detectadas en las muestras ITM tras los ensayos en laboratorio

| ACERO AISI 316L | | ENSAYOS | | | |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Especies | | E-1-L | E-2-L | E-3-L | E-4-L |
| Mayoritarias | Cr ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ |
| | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ |
| | Ni ₂ O ₃ | Ni ₂ O ₃ | Ni ₂ O ₃ | Ni ₂ O ₃ | Ni ₂ O ₃ |
| | SiO ₂ | SiO ₂ | SiO ₂ | SiO ₂ | SiO ₂ |
| | SO ₃ | SO ₃ | SO ₃ | SO ₃ | SO ₃ |
| Minoritarias | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ |
| | Mn ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ |
| | Mo ₂ O ₃ | Mo ₂ O ₃ | Mo ₂ O ₃ | Mo ₂ O ₃ | Mo ₂ O ₃ |
| | CO ₂ | CO ₂ | CO ₂ | CO ₂ | CO ₂ |
| - | ZnO | ZnO | ZnO | ZnO | |
| - | ZrO ₂ | ZrO ₂ | ZrO ₂ | ZrO ₂ | |

Atendiendo a los valores mostrados en la Tabla 4-13, en todos los ensayos se

han detectado trazas de especies químicas que coinciden con los elementos constituyentes del acero utilizado para la construcción del porta-muestras. Concretamente, los análisis composicionales han detectado la aparición de SiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 más SO_3 que, al tratarse de un elemento minoritario en la composición del acero, su procedencia posiblemente sea de la composición gaseosa generada. Por tanto, estos resultados demuestran que las muestras ITM no sólo son susceptibles a la atmósfera a la que se ven expuestas, sino también al material utilizado para la construcción de las unidades de ensayo experimentales. En consecuencia, a la hora de una aplicación industrial de mayor escala para este tipo de materiales es necesaria la búsqueda de materiales que presenten estabilidad y compatibilidad química con las condiciones atmosféricas a las que se verán expuestos. En este sentido, se debería buscar materiales más resistentes a la corrosión como aceros austeníticos estabilizados con titanio (Ti), niobio (Nb) o tántalo (Ta) o aceros sometidos a “recocido brillante” [Bilmes, 2012; Tesina, 2006].

Escenario 2

En el caso de las pruebas en el Escenario 2, la única variante introducida en el plan de pruebas con respecto a los ensayos en el laboratorio, es la utilización de atmósferas con composición de gases procedentes de caldera. Como se ha podido comprobar en las Tablas 4-9, 4-10, 4-11 y 4-12, hay una mayor alteración composicional durante las pruebas en este escenario. Por tanto, es posible que estas condiciones provoquen la adición de contaminantes provenientes del propio gas, además de agravar la problemática generada por la corrosión del porta-muestras.

Para validar esta observación desde un punto de vista amplio, además de los análisis realizados a la fase gaseosa procedente de la instalación semi-piloto, se ha analizado la composición química de las cenizas recogidas en los filtros de cuarzo (F-Q-YYY) utilizados durante los ensayos, cuya información se ha obtenido de la técnica μFRX . Esta metodología permite comprobar, de manera cualitativa, que la presencia de nuevos contaminantes en la superficie de la membrana, es debida

exclusivamente a la composición de los gases a la que las muestras se ven expuestas. Todo ello, queda resumido en Tabla 4-13 y Figuras 4-5, 4-6 y 4-7 con vistas a facilitar la interpretación de resultados.

Tabla 4-14 Comparativa composicional resumida de cenizas y muestras ITM tras la realización de la primera campaña realizada en las instalaciones semi-piloto

| ENSAYO | E-1-P | | E-2-P | | E-3-P | | E-4-P | | |
|------------|--------------------------------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|-------|
| | Q-F-001 | ITM | Q-F-002 | ITM | Q-F-003 | ITM | Q-F-004 | ITM | |
| Óx. Ácido | Al ₂ O ₃ | 9,83 | 14,95 | 13,99 | 16,48 | | | | |
| | SiO ₂ | 17,22 | 1,85 | 24,94 | 10,8 | 23,93 | 12,3 | 28,75 | 1,46 |
| | TiO ₂ | 0,56 | | 0,71 | | 0,7 | | 0,9 | |
| | P ₂ O ₅ | 0,36 | | 0,49 | | 0,48 | | 0,52 | |
| | SO ₃ | 9,55 | 27,2 | 9,73 | 20,85 | 11,42 | 19,75 | 8,75 | 22,86 |
| Óx. Básico | CaO | 16,73 | 0,26 | 13,96 | 0,1 | 19,38 | 0,02 | 14,23 | 0,44 |
| | Fe ₂ O ₃ | 3,66 | 0,22 | 4,75 | 0,19 | 4,46 | 0,19 | 3,61 | 0 |
| | K ₂ O | 1,69 | | 2,12 | | 2,2 | | 2,71 | |
| | MgO | 1,40 | | 1,72 | | 1,6 | | 1,28 | |
| | Na ₂ O | 0,46 | | 0,61 | | 0,58 | | 0,69 | |
| | Mo ₂ O ₃ | 0,13 | | 0,01 | | 0,17 | | 1,28 | |
| | MnO | 0,05 | | 0,05 | | 0,05 | | 0,04 | |
| | BaO | 0,23 | | 0,34 | | 0,4 | | 0,49 | |
| Metales | ZnO | 0,05 | 0,07 | 0,08 | 0,1 | 0,04 | 0,21 | 0,06 | 0,17 |
| | Cr ₂ O ₃ | 0,01 | 0,17 | 0 | 0 | 0,06 | 0,64 | 0 | 0,33 |
| | Ni ₂ O ₃ | 0,10 | 0,08 | 0,09 | 0,07 | 0,1 | | 0,14 | 0,09 |
| | SrO | 0,02 | | 0,03 | | 0,04 | | 0,03 | |
| | V ₂ O ₅ | 0,42 | | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | |

Analizando los resultados mostrados en la Tabla 4-13, los analitos detectados en las muestras son también detectados en los análisis de cenizas. En este sentido, se observa que en las cuatro pruebas experimentales siempre aparecen las mismas especies químicas depositadas sobre las muestras, presentando un porcentaje en órdenes de magnitud próximos entre todos los ensayos. Desde un punto de vista cuantitativo se observa que, como contaminantes, los óxidos ácidos SiO_2 y SO_3 son predominantes en la composición química de las muestras, seguidos de óxidos básicos como CaO y Fe_2O_3 y óxidos metálicos (ZnO , Cr_2O_3 y Ni_2O_3).

Analizando la evolución composicional en los distintos ensayos experimentales representado en las Figuras 4-5, 4-6 y 4-7, se observa que cuanto mayor porcentaje de analitos detectados en las cenizas, tanto óxidos ácidos (SiO_2 y SO_3) como ácidos básicos (CaO y Fe_2O_3), menor es el porcentaje detectado en las muestras ITM ubicadas agua abajo del tren experimental.

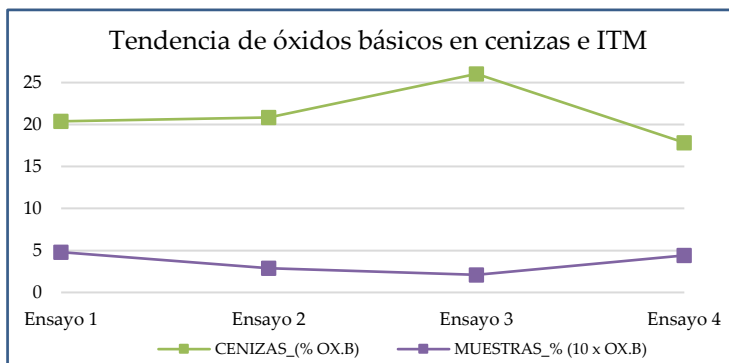


Figura 4-5 Tendencias de óxidos básicos presentes en cenizas e ITM durante las pruebas en el Escenario 2

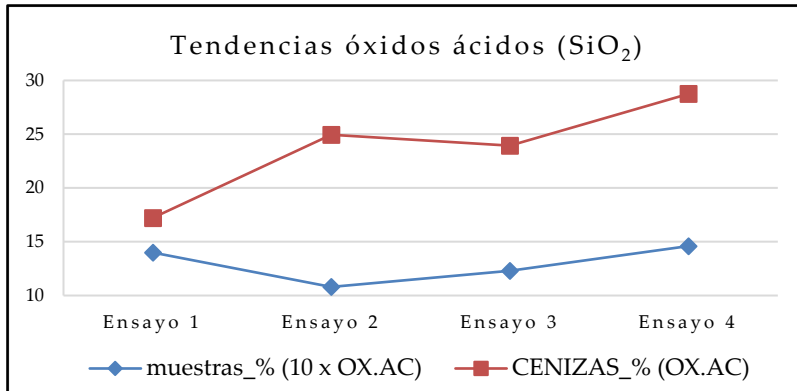


Figura 4-6 Evaluación de % de SiO_2 en cenizas e ITM durante las pruebas en el Escenario 2

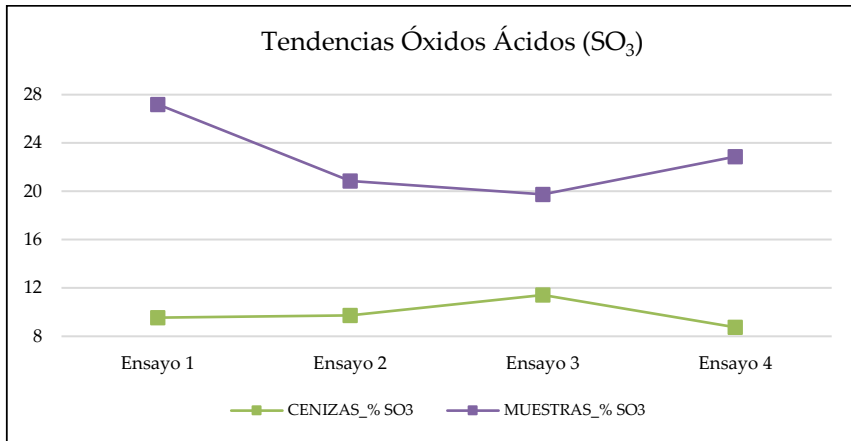


Figura 4-7 Evaluación de % de SO_3 en cenizas e ITM durante las pruebas en el Escenario 2

En resumen, atendiendo a todas las observaciones realizadas durante la discusión en el análisis composicional, es conveniente resaltar las siguientes apreciaciones:

- El análisis composicional de las muestras ITM sometidas a los 8 ensayos experimentales sigue, en su mayoría, la misma tendencia tanto en los ensayos en laboratorio como en la instalación semi-industrial. No obstante, la variación composicional de las muestras ITM es más acusada en atmósferas con gases en condiciones reales.
- Haciendo una comparativa de resultados entre las técnicas EDAX y μ RX, se observa que se encuentran en órdenes de magnitud próximos.
- Se observa que los principales analitos distintos a los constituyentes presentes en las muestras blancos son óxidos de silicio y azufre. Esta apreciación es importante resaltarla, puesto la mayoría de las investigaciones previas a este trabajo únicamente han evaluado la estabilidad química frente al CO_2 y SO_2 , sin centrarse en otras especies ácidas que podrían alternar la funcionalidad de las muestras ITM.
- Atendiendo a los resultados composicionales de todas las muestras y, haciendo un promedio de los valores obtenidos por las diferentes muestras, ITM_8 seguida de ITM_3, ITM_4 e ITM_7 son los testigos que sufren una menor alteración composicional en todos los ensayos experimentales, tanto en laboratorio como en la instalación semi-piloto.

4.2.3 Análisis estructural

Entre las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo, se ha llevado a cabo la difracción de rayos X (DRX) que permite el estudio de la estabilidad estructural de las muestras ITM mediante el análisis de la descomposición de las fases cristalinas y/o aparición de nuevas fases (carbonatos, sulfatos, silicatos, etc.) antes diferentes condiciones de operación. Así mismo, se ha determinado el tamaño de cristalito y densidad específica de las fases cristalinas principales para comprobar si ambos parámetros se ven alterados tras las pruebas experimentales.

En este sentido, se ha realizado una comparativa entre materiales ITM de la misma naturaleza distinguiendo entre muestras “Blanco” y muestras sometidas a pruebas en laboratorio y pruebas semi-piloto.

A continuación, se presentan la interpretación de resultados a partir de los difractogramas de cada una de las familias de muestras ITM, incluyendo el análisis

semi-cuantitativo de las especies cristalinas, el tamaño de poro y la densidad específica.

Muestra ITM_1 (LSFC)

Los resultados obtenidos tras la realización de la técnica DRX sobre las muestras ITM_1, se presentan en las Tablas 4–15 y 4–16 .

Tabla 4–15 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas presentes en la muestra “Blanco” y las muestras ITM_1 tras las pruebas en el laboratorio

| BLANCO ITM_1-000 (B) | E-1-L ITM_1-005 (L) | E-2-L ITM_1-006 (L) | E-3-L ITM_1-007 (L) | E-4-L ITM_1-012(L) |
|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Óx. Sr, La, Fe y Co 100 | Óx. Sr, La, Fe y Co 17 | Óx. Sr, La, Fe y Co 25 | Óx. Sr, La, Fe y Co 22 | Óx. Sr, La, Fe y Co 20 |
| Óx. Co, Sr y Fe - | Óx. Co, Sr y Fe 40 | Óx. de Co 13 | Óx. de Sr, Co y Fe 50 | Óx. Sr y Co 14 |
| Óx. Fe y Sr - | Óx. Fe y Sr 21 | Óx. Fe y Sr 30 | Óx. Sr y Co 12 | SrLa 50 |
| Óx. La, Co y Fe - | Óx. La, Co y Fe 8 | Sr 32 | Óx. Sr, La y Co 9 | Óx. Sr, Co y Zn 8 |
| Sulfuro de La - | Sulfuro de La 5 | Sulfuro de La y Co - | Sr 7 | Sulfuro de La 8 |
| SiO ₂ - | SiO ₂ 9 | SiO ₂ - | SiO ₂ - | SiO ₂ - |

Partiendo de un material ITM_1 cuya estructura presenta óxido de Co, Sr, La y Fe como fase cristalina, en la Tabla 4–15 se observan pequeñas alteraciones cuando las muestras se someten a las pruebas experimentales en el laboratorio. Con respecto a la presencia de impurezas, solamente se detecta sulfuro de La, entre un 5 y 8 %, en las condiciones de operación donde se ha fijado 1.000 y 700 ppm de SO₂, respectivamente. Así mismo, el análisis refleja un 9% de cuarzo en el Ensayo 1.

Tabla 4–16 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas presentes en las muestras ITM_1 tras la realización de las pruebas en la instalación semi-piloto

| E-1-P ITM_1-001 (P) | | E-2-P ITM_1-002 (P) | | E-3-P ITM_1-003(P) | | E-4-P ITM_1-004(P) | |
|------------------------|----|------------------------|----|------------------------|----|-----------------------|----|
| Sr | - | Sr | 10 | Sr | 17 | Sr | - |
| Co | 20 | Co | - | Co | 16 | Co | - |
| Fe | - | Fe | - | Fe | 15 | Fe | - |
| S | 12 | S | - | S | - | S | - |
| Óx. de Fe y Sr | 24 | Óx. de Fe y Sr | 10 | Óx. de Fe y Sr | 15 | Óx. de Fe y Co | 5 |
| Óx. de Co y Sr | 5 | Óx. de Co | 10 | Óx. de Co | 7 | Óx. de Co | - |
| Óx. de Co y La | 4 | Óx. de Sr, La, Fe | 15 | Óx. de Sr, Co y Fe | 9 | Óx. de Sr, Co y Fe | - |
| Óx. de Co, Sr, Fe y La | 3 | Sulfuro Sr y La | 16 | Óx. de Co, Sr, Fe y La | 9 | Óx. de Co, Fe y La | 4 |
| Sulfuro de Sr | 18 | Sulfato Fe hidratado | 8 | Óx. de Co, Sr, Fe | 7 | Óx. Sr, La, Fe y Co | 53 |
| Sulfuro de Fe | 9 | Sulfuro de Fe | 8 | Sulfuro de Fe | - | Sulfato Sr | 38 |
| Sulfuro Óxido de La | 5 | Sulfuro La | 5 | Sulfuro La | - | Sulfuro La | - |
| Hidruro La y Fe | - | Hidruro La y Fe | 2 | Hidruro La y Fe | - | Hidruro La y Fe | - |
| Hidróxido de Fe | - | Hidróxido de Fe | 16 | Hidróxido de Fe | 15 | Hidróxido de Fe | - |

En cuanto al comportamiento de las muestras ITM bajo unas condiciones atmosféricas con gases en condiciones reales, se observa nuevas formaciones de fases cristalinas si se comparan con la muestra “Blanco”. En cuanto a la presencia de impurezas, una exposición con baja concentración de azufre en la corriente gaseosa (Ensayo 3) implica que la muestra no presenta formación de fase cristalina de compuestos azufrados. Sin embargo, a medida que se incrementa el porcentaje de azufre en la composición gaseosa, el porcentaje de compuestos azufrados en la fase cristalina comienza a incrementar, pasando de 0 al 44%, mientras que el resto de especies en fase cristalina disminuye. Dicha observación se puede apreciar en la Figura 4–8. Así mismo, comparando los resultados de ambos escenarios, se observa que las muestras sometidas a pruebas en laboratorio no presentan hidruros ni hidróxidos.

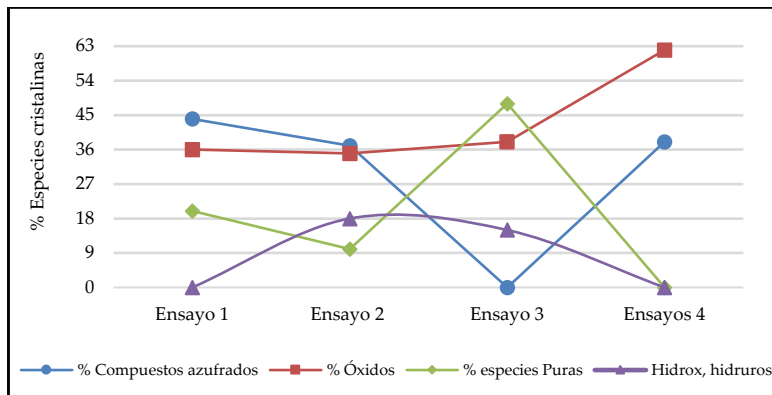


Figura 4–8 Evolución de la fase cristalina de ITM_1 tras la realización de los ensayos 1, 2, 3 y 4 en la instalación semi-piloto

A continuación, se presentan los valores de tamaño de cristalito en nm y de densidad específica en g/cm^3 de las fases principales en las muestras ITM_1. Como se observa en la Tabla 4–17, el hecho de que hayan nuevas fases cristalinas en la estructura de las muestras, conlleva alteraciones en el tamaño de cristales y en su densidad específica, siendo por lo general mucho menor cuanto más severas son las condiciones de operación.

Tabla 4–17 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_1

| Muestra | Ensayos | Fase | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
|-----------|---------|--------------------------------|------------------------|--|
| ITM_1-000 | BLANCO | Óx. Sr, La, Fe y Co | 410 | 5,576 |
| | | Óx. Co, Sr, Fe y La | 42 | 6,039 |
| ITM_1-005 | E-1-L | Óx. Co, Sr y Fe | 22,5 | 5,354 |
| | | Cuarzo (SiO ₂) | 46 | 2,630 |
| ITM_1-006 | E-2-L | Óx. Co, Sr, Fe y La | 10 | 6,042 |
| | | Compuesto de Sr y La | 122 | - |
| ITM_1-007 | E-3-L | Óx. Co, Sr, Fe y La | 84 | 5,986 |
| | | Óx. Co, Sr y Fe | 22,9 | 5,332 |
| ITM_1-012 | E-4-L | Óx. Sr, Cr y Fe | 110 | 6,410 |
| | | Sr | 100 | 2,506 |
| ITM_1-001 | E-1-P | Óx. Sr y Fe | 35,5 | 5,272 |
| | | Sulfuro de Sr | 120 | 3,626 |
| | | Co | 300 | 8,762 |
| ITM_1-002 | E-2-P | Óx. Sr, La y Fe | 34 | 5,699 |
| | | Sulfuro de Sr y La | 64 | 3,649 |
| ITM_1-003 | E-3-P | Óx. Sr, Cr y Fe | 20,1 | 5,184 |
| | | Sr | 190 | 2,514 |
| ITM_1-004 | E-4-P | Óx. Co, Sr, Fe y La | 74 | 5,784 |
| | | Celestina (SrSO ₄) | 52 | 3,9434 |

Muestras ITM_2 (FNC-CG)

En este caso, los resultados (Tabla 4–18) reflejan que ambas muestras son diferentes pero no se detecta la presenta impurezas o especies que no forme parte de la estructura básica de la muestra ITM_2. Con respecto al tamaño cristalino, se observa una importante disminución en ambos escenarios como consecuencia de la alteración en la estructura cristalina de la muestra. En cuanto a la densidad específica, se observa mayores alteraciones en este parámetro cuando la muestra es sometida a condiciones reales de operación (Escenario 2).

Tabla 4–18 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas, tamaño cristalino y densidad específica de la Fase principal de ITM_2

| Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas | | | | | | | | |
|--|---------|----------------------------|----------------|----------------|------|----------------|----|--------|
| Muestras | Ensayos | Óx. Fe y Ni (Trevorita) | Óx. Ce y Gd | Óx. Fe y Ce | FeNi | Óx. Gd y Fe | Ni | Óx. Gd |
| ITM_2-000 | BLANCO | 100 | - | - | - | - | - | - |
| ITM_2-001 | E-1-P | - | - | 54 | 22 | 12 | 7 | 5 |
| ITM_2-002 | E-1-L | 25 | 48 | - | - | 27 | - | - |

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|------------------|---------------------------|---|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_2-000 | BLANCO | Trevorita | 410 | 5,502 |
| ITM_2-001 | E-1-P | Óxido de Ce y Fe | 40 | 6,796 |
| | | FeNi | 68 | 8,228 |
| ITM_2-002 | E-1-L | Trevorita | 53 | 5,373 |

Muestras ITM_3 (CGO_Co)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos tras la realización de DRX para la muestra ITM_3.

Tabla 4–19 Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas presentes en las muestras ITM-3 tras la realización de los 8 ensayos experimentales

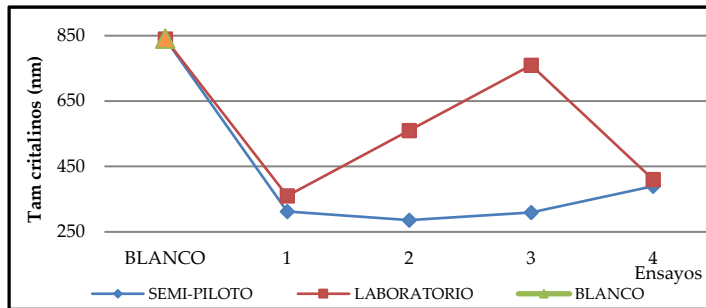
| Especies cristalinas | BLANCO | E-1-P | E-2-P | E-3-P | E-4-P |
|----------------------|-----------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | ITM_3-000 | ITM_3-001 (P) | ITM_3-002 (P) | ITM_3-003 (P) | ITM_3-004 (P) |
| Óx. Ce, Gd y Co | 100 | - | - | - | - |
| Óx. Ce y Gd | - | 100 | 100 | 95 | 64 |
| Silicato de Ce y Gd | - | - | - | 5 | - |
| Óx. Co | - | - | - | - | 13 |
| Óx. Si | - | - | - | - | 13 |
| Fase Gd Co | - | - | - | - | 10 |
| Especies cristalinas | | E-1-L | E-2-L | E-3-L | E-4-L |
| | | ITM_3-005 (L) | ITM_3-006 (L) | ITM_3-007 (L) | ITM_3-012 (L) |
| Óx. Ce, Gd y Co | | 60 | 100 | 100 | 100 |
| Óx. Co | | 34 | - | - | - |
| Fase Gd Co | | 6 | - | - | - |

Partiendo de una muestra CGO_Co cuya estructura se compone por una fase cristalina de óxido de Ce, Gd y Co, el estudio de DRX en muestras sometidas a una atmósfera con gases reales detecta la presencia de silicatos u óxidos de sílice en dos de los 4 ensayos. Este hecho significa que la sílice no sólo se ha depositado superficialmente en la muestra, sino que aparece como nueva fase cristalina (5% de la estructura cristalina). Por otro lado, no se ha detectado compuesto azufrado en la estructura cristalina, por lo que el SO₃ sólo se deposita superficialmente sobre las muestras. Con respecto a las pruebas en laboratorio, los resultados indican que las muestras se caracterizan por tener fase principal de óxido de Ce y Gd, aunque hay diferencias en algunas fases por la presencia o no de Co.

Tabla 4–20 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_3

| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
|-----------|---------|----------------------|------------------------|--|
| ITM_3-000 | BLANCO | Óxido de Ce, Gd y Co | 840 | 7,191 |
| ITM_3-001 | E-1-P | Óxido de Ce y Gd | 312 | 7,203 |
| ITM_3-002 | E-2-P | Óxido de Co, Ce y Gd | 286 | 7,151 |
| ITM_3-003 | E-3-P | Óxido de Ce y Gd | 309 | 7,223 |
| ITM_3-004 | E-4-P | Óxido de Co, Ce y Gd | 390 | 7,149 |
| ITM_3-005 | E-1-L | Óxido de Co, Ce y Gd | 360 | 7,189 |
| ITM_3-006 | E-2-L | Óxido de Ce y Gd | 560 | 7,199 |
| ITM_3-007 | E-3-L | Óxido de Ce, Gd y Co | 760 | 6,888 |
| ITM_3-012 | E-4-L | Óxido de Ce y Gd | 410 | 7,203 |

En cuanto al tamaño cristalino de las fases principales (Tabla 4–20), se observa que cuanto más severas son las condiciones de operación a la ITM₃ se ve sometida, el tamaño cristalino tiende a disminuir. Como puede observarse en la Figura 4–9, los cambios del tamaño son más bruscos ante atmósferas reales. Con respecto a la densidad específica, por lo general, todas las muestras se mantienen en valores próximos.

Figura 4–9 Evolución del tamaño cristalino de las fases principales de ITM₃

Muestras ITM_4 (8-YSZ)

En el caso de las muestras ITM_4, la interpretación de los difractogramas indica que las fases cristalinas encontradas corresponden a Óxido de Zirconio e Ytrio. Por tanto, estos resultados demuestran que en cualesquier de las condiciones de operación, ya sea en el laboratorio como en una instalación semi-piloto, la estructura cristalina de ITM_4 no se ve alterada y que, cualquier analito detectado en el análisis composicional, sólo se deposita superficialmente.

En cuanto al tamaño cristalino de las fases principales (Tabla 4-20), se observa que cuanto más severas son las condiciones de operación a la ITM_4 se ve sometida, el tamaño cristalino tiende a aumentar. Como puede observarse en la Figura 4-9, los cambios del tamaño son, prácticamente iguales, si se comparan los resultados en laboratorio y en la instalación semi-piloto. Con respecto a la densidad específica, por lo general, todas las muestras se mantienen en valores próximos entre ambos escenarios.

Tabla 4-21 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_4

| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
|-----------|---------|-----------------|------------------------|--|
| ITM_4-000 | BLANCO | Óxido de Zr e Y | 230 | - |
| ITM_4-010 | E-1-P | Óxido de Zr e Y | 660 | 5,915 |
| ITM_4-011 | E-2-P | Óxido de Zr e Y | 419 | 5,923 |
| ITM_4-012 | E-3-P | Óxido de Zr e Y | 362 | 5,921 |
| ITM_4-013 | E-4-P | Óxido de Zr e Y | 547 | 5,918 |
| ITM_4-001 | E-1-L | Óxido de Zr e Y | 618 | 5,915 |
| ITM_4-014 | E-2-L | Óxido de Zr e Y | 427 | 5,918 |
| ITM_4-015 | E-3-L | Óxido de Zr e Y | 331 | 5,924 |
| ITM_4-016 | E-4-L | Óxido de Zr e Y | 540 | 5,919 |

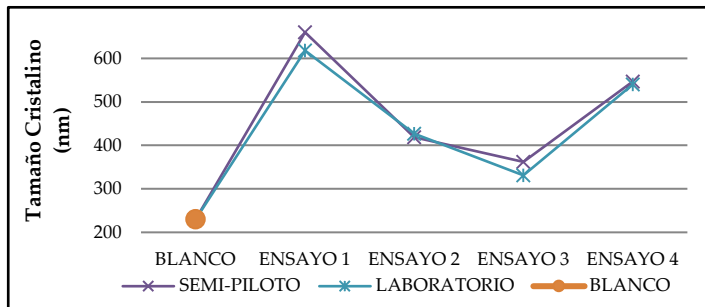


Figura 4-10 Evolución del tamaño cristalino de las fases principales cristalina de ITM_4

Muestras ITM_5 (CGO-FCO-B3)

A continuación, se presenta el difractograma de ITM_5 (Figura 4-16), tras la realización del Ensayo 1, junto con el análisis semi-cuantitativo como resultado de la interpretación de su difractograma.

Partiendo de una muestra “Blanco” cuya fase cristalina está compuesta por óxidos de Ce, Gd y Co, los difractogramas de ambas muestras indican que las muestras han sufrido cierta alteración en su estructura cristalina, observándose la formación de nuevas fases cristalinas como Silicato de Gd. Con respecto a la presencia de compuestos azufrados, el difractograma no muestra evidencia alguna. En cuanto a los otros dos parámetros, hay una tendencia a disminuir el tamaño cristalino y densidad específica, siendo el cambio más brusco en el Escenario 2.

Tabla 4–22 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas , tamaño cristalino y densidad específica de la Fase principal en ITM_5

| Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas | | | | | | |
|--|--------|-----------------|-------------|------|----------------|----|
| Muestra | Ensayo | Óx. Ce, Gd y Co | Óx. Gd y Fe | CoFe | Silicato de Gd | Gd |
| ITM_5-000 | BLANCO | 100 | - | - | - | - |
| ITM_5-001 (P) | E-1-P | 74 | 10 | 8 | 5 | 3 |
| ITM_5-002 (L) | E-1-L | 92 | 11 | - | 7 | - |

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|----------------------|------------------------|--|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_5-000 | BLANCO | Óxido de Ce, Gd y Co | 220 | 7,180 |
| ITM_5-001 (P) | E-1-P | Óxido de Ce, Gd y Co | 77 | 6,909 |
| ITM_5-002 (L) | E-1-L | Óxido de Ce, Gd y Co | 110 | 7,176 |

Muestras ITM_6 (60NFO-40CTO)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos tras la interpretación de difractogramas de la técnica DRX (Tabla 4–23) para la muestra “Blanco” y muestras sometidas a ensayo.

Tabla 4–23 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas , tamaño cristalino y densidad específica de la Fase principal en ITM_6

| Análisis semi-cuantitativo de las especies cristalinas | | | | | | | | | |
|--|--------|----------------|----------------|-------------|----------------|----------------------|------|----|------|
| Muestra | Ensayo | Óx. de Ce y Tb | Óx. de Fe y Ni | Óx. Fe y Tb | Óx. de Fe y Ce | Siliciuro de Ce y Tb | FeNi | Ni | MgCe |
| ITM_6-000 | BLANCO | 21 | 38 | 21 | - | - | - | - | - |
| ITM_6-001 | E-1-P | 2 | - | 4 | 30 | 3 | 32 | 5 | 24 |
| ITM_6-002 | E-1-L | - | 32 | - | 65 | 3 | - | - | - |

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|------------------------------|------------------------|--|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_6-000 | BLANCO | Óxido de Ce y Tb | 250 | 73,517 |
| | | Óxido de Fe y Ni (Trevorita) | 140 | 54,484 |
| | | Óxido de Tb y Fe | 120 | 12,666 |
| ITM_6-001 (P) | E-1-P | Ce Mg | 31,9 | 4,634 |
| | | Si Fe Ni | - | 7,86 |
| ITM_6-002 (L) | E-1-L | Óxido de Ce y Fe | 27,7 | 6,622 |
| | | Óxido de Ni y Fe | 67 | 5,512 |

Atendiendo al análisis semi-cuantitativo presente en la Tabla 4–23, la muestra “Blanco” presenta Óxido de Ce y Tb, Óxido Fe y Ni además de Óxido de Fe y Tb como especies cristalinas en su estructura. En cambio, el análisis para las muestras sometidas a ensayos indica la formación de nuevas fases cristalinas. Concretamente, ambas muestras presentan un 3% de siliciuro de Ce y Tb en su estructura y, adicionalmente un 24% de MgCe en la prueba en el escenario 2. Un aspecto a destacar es que, ante unas condiciones elevadas de óxido de azufre, no se ha detectado especies azufradas en su fase cristalina.

En cuanto al efecto en el tamaño cristalino y densidad específica, los

resultados demuestran importantes alteraciones en ambos parámetros.

Muestras ITM_7 (NFO)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos tras la realización de la DRX para la muestra ITM_7.

Tabla 4-24 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas presentes en ITM_7

| E-2-P | | E-3-P | | E-4-P | | BLANCO | |
|--------------------|----|--------------------|-----|--------------------|----|-----------------------------|----|
| ITM_7-001 (P) | | ITM_7-002 (P) | | ITM_7-003 (P) | | ITM_7-000 | |
| FeNi | 40 | FeNi | - | FeNi | 43 | FeNi | - |
| Óx. Ni y Fe | 36 | Óx. Ni y Fe | 100 | Óx. Ni y Fe | 38 | Óx. Ni y Fe | 86 |
| Óx. Fe | 24 | Óx. de Fe | 0 | Óx. de Fe | 19 | Goethita (ox, hidrox de Fe) | 14 |
| E-2-L | | E-3-L | | E-4-L | | | |
| ITM_7-004 (L) | | ITM_7-005 (L) | | ITM_7-006 (L) | | | |
| FeNi | - | FeNi | 7 | FeNi | 8 | | |
| Óx. Ni y Fe | 44 | Óx. Ni y Fe | 30 | Siliuro de Ni y Fe | 30 | | |
| Óx. de Fe | 56 | Óx. Fe | 63 | Óx. Ce | 11 | | |
| CeMg | - | CeMg | - | CeMg | 38 | | |
| Ni | - | Ni | - | Ni | 8 | | |
| Siliuro de Ce y Ni | - | Siliuro de Ce y Ni | - | Siliuro de Ce y Ni | 4 | | |
| Óx. Ce y Ta | - | Óx. de Ce y Ta | - | Óx. Ce y Ta | 9 | | |

Atendiendo a la interpretación de los difractogramas resumidos en la Tabla 4-24, se observa que ante diferentes condiciones de operación la mayoría de las muestras se caracterizan por tener en su fase cristalina óxido de Ni y Fe, exceptuando la muestra ITM_7-006 (L). En este caso, la presencia de impureza es superior al 70 %, por lo que se presupone una posible contaminación durante la manipulación de dicha muestra.

En cuanto al tamaño cristalino y densidad específica, la Tabla 4-25 presenta los valores obtenidos para ITM_7. En este caso, se observan alteraciones en ambos parámetros, sin embargo, no hay ninguna tendencia clara cuando se analizan las condiciones de operación ni los escenarios.

Tabla 4–25 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_7

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|------------------------|------------------------|--|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_7-000 | BLANCO | Óxido de Fe y Ni | 300 | 5,429 |
| ITM_7-001 (P) | E-2-P | Trevorita | 19 | 5,300 |
| | | Óxido de Fe (Hematita) | 38 | 5,270 |
| ITM_7-002 (P) | E-3-P | Trevorita | 340 | 5,363 |
| ITM_7-003 (P) | E-4-P | Trevorita | 53 | 5,279 |
| | | Hematita | 37 | 5,269 |
| | | Ni Fe | 60 | 8,610 |
| ITM_7-004 (L) | E-2-L | Trevorita | 41 | 5,334 |
| | | Hematita | 87 | 5,237 |
| ITM_7-005 (L) | E-3-L | Trevorita | 31 | 5,317 |
| | | Hematita | 130 | 5,235 |
| ITM_7-006 (L) | E-4-L | Mg Ce | 27 | 4,640 |
| | | Si Fe Ni | 80 | 7,250 |
| | | Óxido de Ce | 70 | 7,280 |

Muestras ITM_8 (40NFO-60CTO)

Finalmente, se presentan los resultados obtenidos tras la realización de la DRX para la muestra ITM_8.

Tabla 4-26 Análisis semi-cuantitativo (%) de las especies cristalinas presentes en ITM_8

| E-2-P ITM_8-001 (P) | | E-3-P ITM_8-002 (P) | | E-4-P ITM_8-003 (P) | | BLANCO ITM_8-000 | |
|------------------------|----|------------------------|----|------------------------|----|----------------------------|----|
| Óx. Fe y Ce | 65 | Óx. Fe y Ce | 70 | Óx. Fe y Ce | 39 | Óxido de Fe y Tb | 21 |
| Óx. Fe | 20 | Óx. Fe | 16 | Óx. Fe | 22 | Óx. Fe | - |
| Óx. Tb | 5 | Óx. Tb | 3 | Óx. Tb | 3 | Óx. Tb | - |
| FeNi | 5 | FeNi | 6 | Óx. Fe y Ni | 5 | Óx. de Fe y Ni (Trevorita) | - |
| Ni | 5 | Ni | 2 | Óx. Mg, Fe y Co | 5 | | - |
| Óx. Ce y Tb | | Óx. Ce y Tb | 3 | Siliciuro de Ni y Fe | 2 | Óx. Ce y Tb | 41 |
| Siliciuro de Ce y Tb | | Siliciuro de Ce y Tb | | Siliciuro de Ce y Mg | 4 | Siliciuro de Ce y Tb | - |
| MgCe | | MgCe | | Silicato de Fe y Mg | 20 | MgCe | - |
| E-2-L ITM_8-004 (L) | | E-3-L ITM_8-005 (L) | | E-4-L ITM_8-006 (L) | | | |
| Óx. de Fe y Ce | 40 | Óx. de Fe y Ce | 60 | Óx. de Fe y Ce | | | |
| Óx. de Fe | 13 | Óx. Ce | 7 | Óx. Ce | 10 | | |
| Óx. Tb | 3 | Óx. Tb | 3 | Ni | 7 | | |
| Óx. de Fe y Ni | 22 | Óx. Fe y Ni | 6 | Óx. Fe y Ni | | | |
| Óx. Ni | 13 | Óx. Ce y Mg | 5 | Óx. De Ce y Tb | 8 | | |
| Óx. de Ce y Tb | - | Óx Ce y Si | 2 | Siliuro de Fe y Ni | 28 | | |
| Siliciuro de Ce y Ni | - | Siliuro de Ce y Ni | 4 | Siliuro de Ce y Ni | 9 | | |
| MgCe | 9 | Óx. Mg | 13 | MgCe | 38 | | |

Atendiendo a la información obtenida de la técnica DRX para el escenario 2, se observa que en los Ensayos 2 y 3 (condiciones menos severas a las que se ve expuesta la muestra ITM_8) el análisis no detecta ninguna especie azufrada ni derivados del Silicio en la estructura cristalina del testigo, aunque su estructura cristalina difiere con el análisis semi-cuantitativo de la muestra "Blanco". En el caso del Ensayo 4, donde hay un incremento de SO₂ en las condiciones de operación, se detecta siliciuro y silicatos llegando a alcanzar un 26%.

Con respecto al comportamiento de las muestras bajo condiciones de laboratorio, las muestras ITM_8-004 (L) e ITM_8-005 (L) son semejantes, presentando principalmente óxidos de Ce y Fe en su fase cristalina, mientras en la muestra ITM_8-006 (L) aparece una fase de Ce y Mg y una fase de Si, Fe y Ni. Por

tanto, cuando se incrementa el %SO₂ el contenido de impurezas se incrementa y afecta a la fase cristalina de la muestra.

En cuanto al resto de parámetros, se observa que las muestras sufren una disminución tanto en el tamaño cristalino como en la densidad específica como consecuencia de las nuevas formaciones cristalinas cuando se someten a los distintos ensayos experimentales.

Tabla 4-27 Valores de tamaño de cristalito y de densidad específica para las fases principales en las muestras ITM_8

| Tamaño cristalino y Densidad Específica | | | | |
|---|---------|------------------|------------------------|--|
| Muestra | Ensayos | Fase principal | Tamaño cristalino (nm) | Densidad específica (g/cm ³) |
| ITM_8-000 | BLANCO | Óxido de Ce y Tb | 320 | 7,323 |
| | | Óxido de Fe y Ni | 170 | 5,434 |
| ITM_8-001 (P) | E-2-P | Óxido de Ce y Fe | 55 | 6,488 |
| ITM_8-002 (P) | E-3-P | Óxido de Ce y Fe | 113 | 5,659 |
| ITM_8-003 (P) | E-4-P | Óxido de Ce y Fe | 380 | 6,584 |
| ITM_8-004 (L) | E-2-L | Óxido de Ce y Fe | 40,1 | 6,630 |
| ITM_8-005 (L) | E-3-L | Óxido de Ce y Fe | 83 | 6,635 |
| ITM_8-006 (L) | E-4-L | Ce Mg | 20 | 4,630 |

Tras las observaciones realizadas en cuanto al análisis estructural conviene resaltar las siguientes evidencias:

- Por lo general, la mayoría de las muestras sufren una disminución en el tamaño cristalino y densidad específica como consecuencia de las alteraciones en la fase cristalina.
- Se observa un mayor número de formaciones cristalinas en el escenario 2, aunque siguen la misma tendencia que a escala laboratorio.

- La presencia de impurezas en la estructura cristalina es inferior al porcentaje detectado en el análisis composicional.
- Ante las condiciones de operación propuestas en el plan de pruebas, la estructura cristalina de ITM_4 e ITM_2 no han presentado nuevas fases cristalinas con especies distintas a su estructura básica.
- Para el caso de ITM_3, ITM_5, ITM_6 e ITM_7 la fase cristalina no se ha visto afectada ante la presencia de azufre, pero sí ante SiO₂ (apareciendo con porcentaje inferior al 7% de la estructura cristalina para la gran mayoría de las muestras). En ITM_8, a medida que las condiciones de operación son más severas, el porcentaje de impurezas se incrementa en la fase cristalina. En TM_1, se observa que los compuestos azufrados generan nuevas fases cristalinas.
- La especie cristalina distinta a la estructura básica de las muestras y que más aparece en los difractogramas de muestras de distinta naturaleza es sílice o derivados del silicio. Dicha apreciación conviene resaltarla, puesto que podría afectar a la permeabilidad del oxígeno a través de la muestra. En este sentido, existen algunos trabajos de investigación que, bajo atmósferas artificiales, también han detectado este analito en la estructura de las muestras ITM [Wu, 2017; Ellet, 2009; Gil, 2006, Lee, 2003]. Según sus investigaciones, la sílice es considerada como una barrera de difusión que evite la permeación del oxígeno a través de la membrana. Concretamente, esta especie química produce una distorsión de la red cristalina, lo cual conduce a una disminución de la conductividad iónica y reducción de la movilidad del oxígeno a través de los huecos vacantes de la membrana. No obstante, existen discrepancias al respecto y algunos trabajos autores [Hrovat, 2003; Keiser, 1982] siguen afirmando que el comportamiento característico de la membrana es consecuencia de una distribución composicional no homogénea, independientemente de la presencia inherente de sílice en el material cerámico. Por tanto, el siguiente paso y futuros trabajos deben estar enfocados en estudiar la permeabilidad y conductividad de las muestras frente atmósferas reales y artificiales que permita validar las anteriores afirmaciones.

4.2.4 Análisis morfológico

Finalmente, se procede a realizar la caracterización morfológica de cada una de las muestras ITM mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM). Aunque el SEM permite ver forma, tamaño y aspecto del material a nivel microscópico, el objetivo principal que se persigue es detectar posibles cambios morfológicos u observar la presencia de deposiciones superficiales sobre los materiales ITM. Para ello, esta evaluación visual se ha realizado por familia de muestras distinguiendo entre las pruebas en la instalación semi-piloto y en el laboratorio, teniendo como base de referencia un blanco.

Así mismo, es importante recordar que esta técnica se ha realizado de manera paralela con el análisis composicional a través del EDAX, por lo que ante posibles anomalías morfológicas es posible estimar las trazas presentes.

Muestra ITM_1 (LSFC)

En las Tabla 4–28 y 4–25 se presenta el análisis morfológico de la muestra blanco y los testigos de la familia ITM_1 utilizados durante el plan de pruebas.

Tabla 4-28 Análisis morfológico de ITM-1

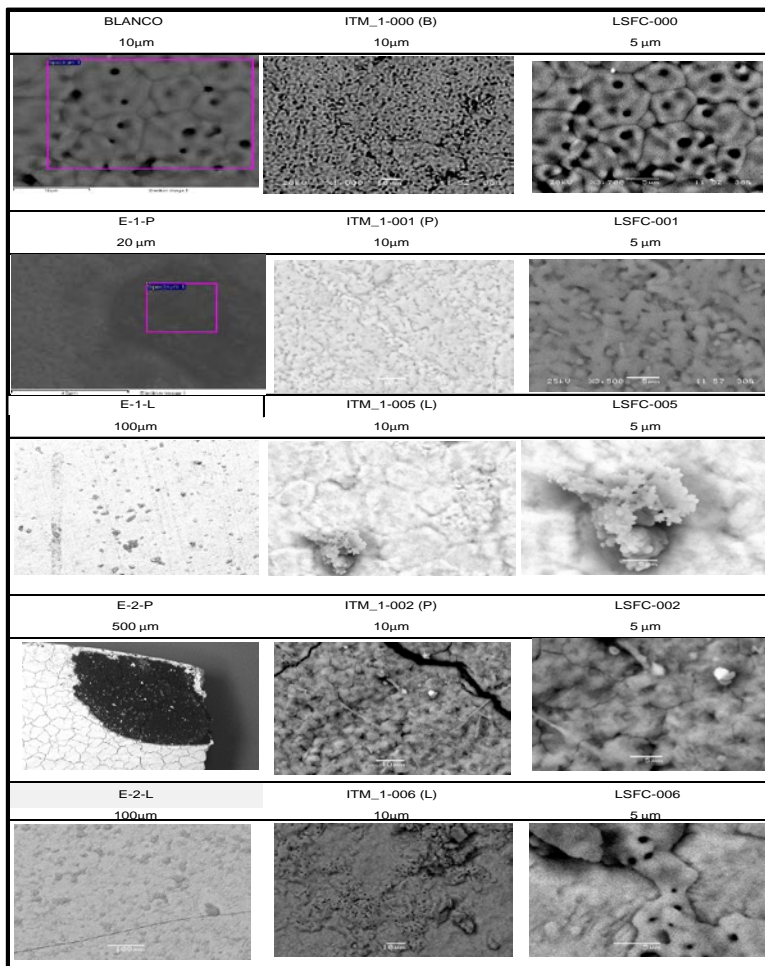
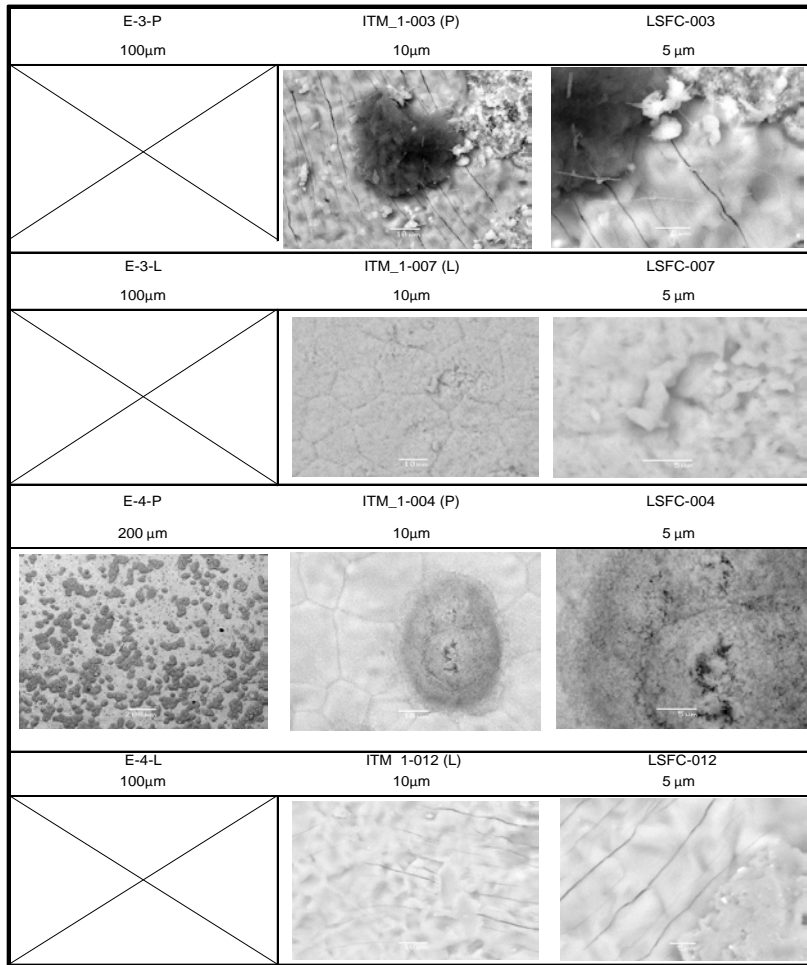


Tabla 4–29 Análisis morfológico de ITM-1 (cont.)



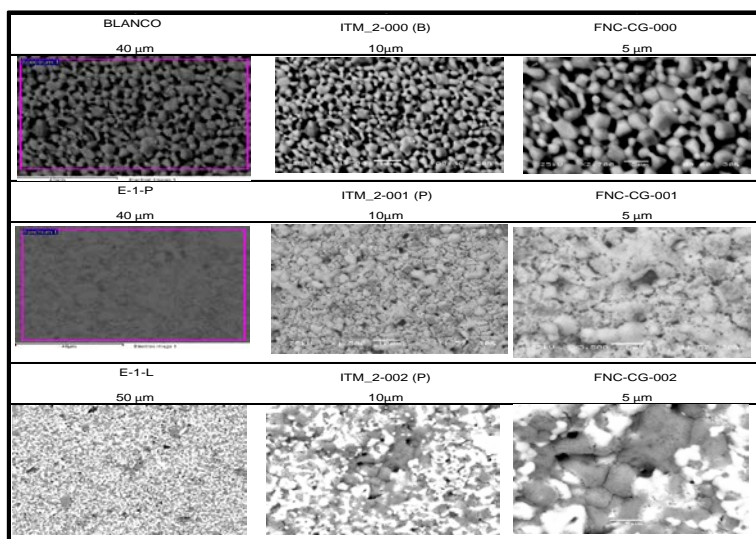
Atendiendo a las imágenes mostradas en las Tablas 4–28 y 4–29, la mayoría de las muestras presentan fracturas, deposiciones con una distribución heterogénea o incrustación intrínseca superficiales. Para conocer la naturaleza de estas anomalías, este equipo permite realizar un análisis composicional. En este sentido

y, aunque su análisis composicional se evalúo en el sub-apartado 4.2.2, todas las muestras ITM-1, con excepción de ITM_1-003 (P), presentaba carbono como elemento mayoritario con un porcentaje que oscila entre el 65% – 5% en las pruebas de la instalación semi-piloto y 14% - 5 % en las pruebas en laboratorio.

Muestra ITM_2 (FNC-CG)

La Tabla 4–30 muestra la imagen captada por el SEM de un blanco del testigo ITM_2 junto con las imágenes de este mismo tras someterlos al experimento 1 en el laboratorio y en la instalación semi-piloto. En este caso, no se aprecian importantes cambios morfológicos cuando se comparan con el blanco.

Tabla 4–30 Análisis morfológico de ITM_2



Muestra ITM_3 (CGO_Co)

En las Tablas 4–31 y 4–27 se presentan las imágenes de cada una de las muestras sometidas a ensayo junto con un blanco. Realizando una comparativa visual, la mayoría de las muestras presentan pequeñas secciones con deposiciones o incrustación intrínseca superficiales. Al igual que en ITM_1, el análisis composicional de esas áreas superficiales detecta carbono en todas las muestras,

excepto ITM_3-001 y ITM_3-002, alcanzando valores próximos al 55% en las pruebas en semi-piloto y un 5% en el caso de las pruebas de laboratorio. Así mismo, también se detectan trazas de otras impurezas como silicio, aluminio y calcio.

Dentro de la familia CGO_Co, se podría decir que ITM_3-001, ITM_3-006, ITM_3-007 son los testigos donde no se aprecia importantes cambios morfológicos.

Tabla 4-31 Análisis morfológico de ITM_3

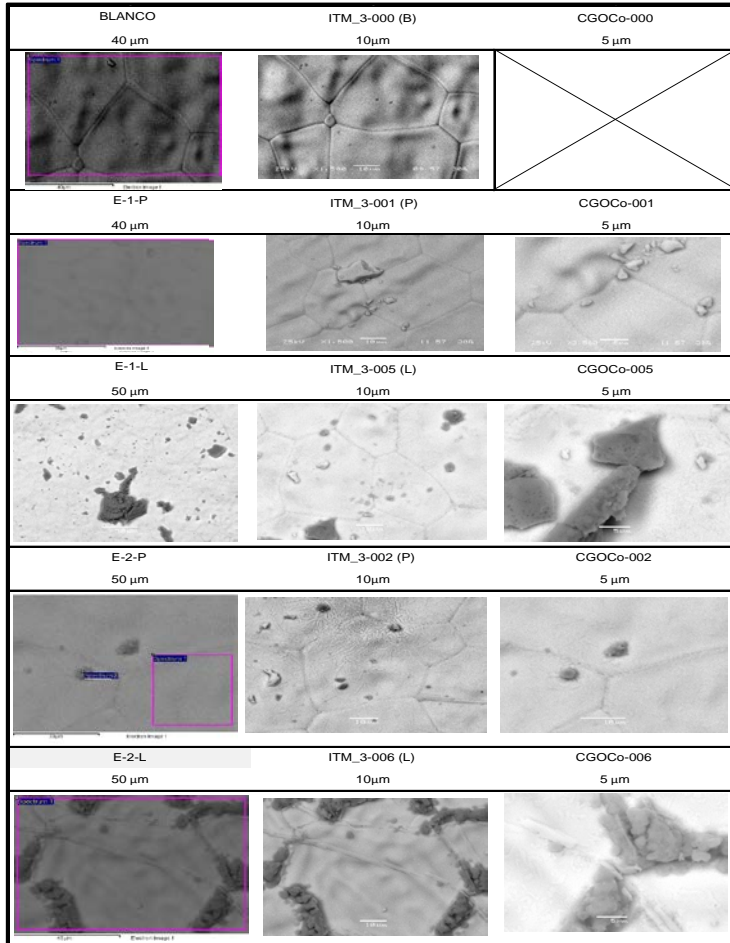
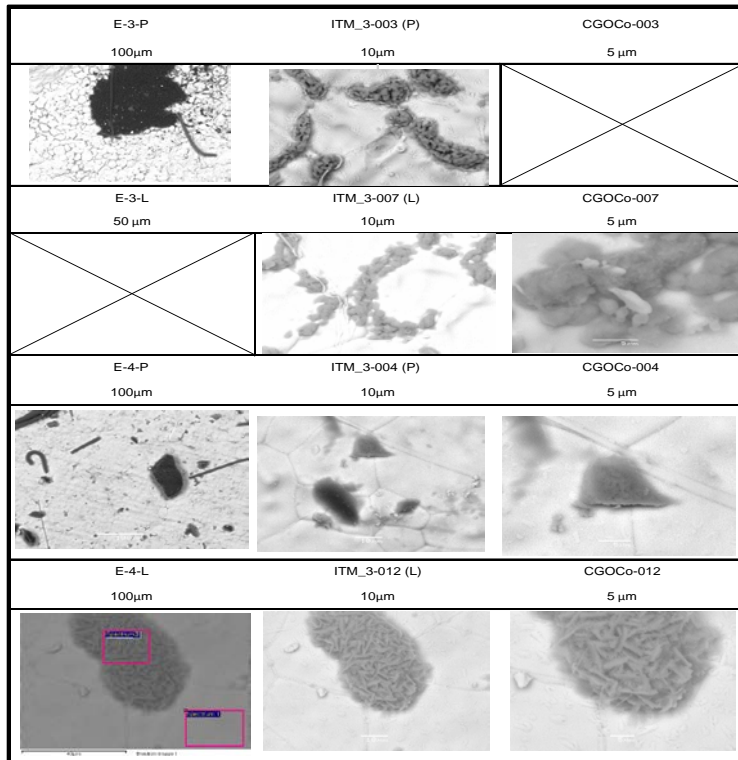


Tabla 4–32 Análisis morfológico de ITM_3 (cont.)



Muestra ITM_4 (8YSZ)

En las Tablas 4–33 y 4–34 se muestran las imágenes obtenidas del SEM tanto para el blanco como para las muestras sometidas a las 8 pruebas experimentales. En ellas, es posible distinguir ciertas imperfecciones morfológicas, como ocurre con ITM_4-010 (P) e ITM_4-012 (P), así como deposiciones superficiales distribuidas de manera heterogénea, como es el caso de ITM_4-001 (L), ITM_4-013 (P), ITM_4-014 (P), ITM_4-015 (L) e ITM_4-016 (L). Por tanto, la única muestra que no presenta importantes cambios morfológicos en ITM_4-011 (P).

Si se realiza un análisis composicional de estas zonas, en este caso, las

impurezas detectadas no difieren del análisis composicional mostrado en el subapartado 4.2.2.

Tabla 4-33 Análisis morfológico de ITM_4

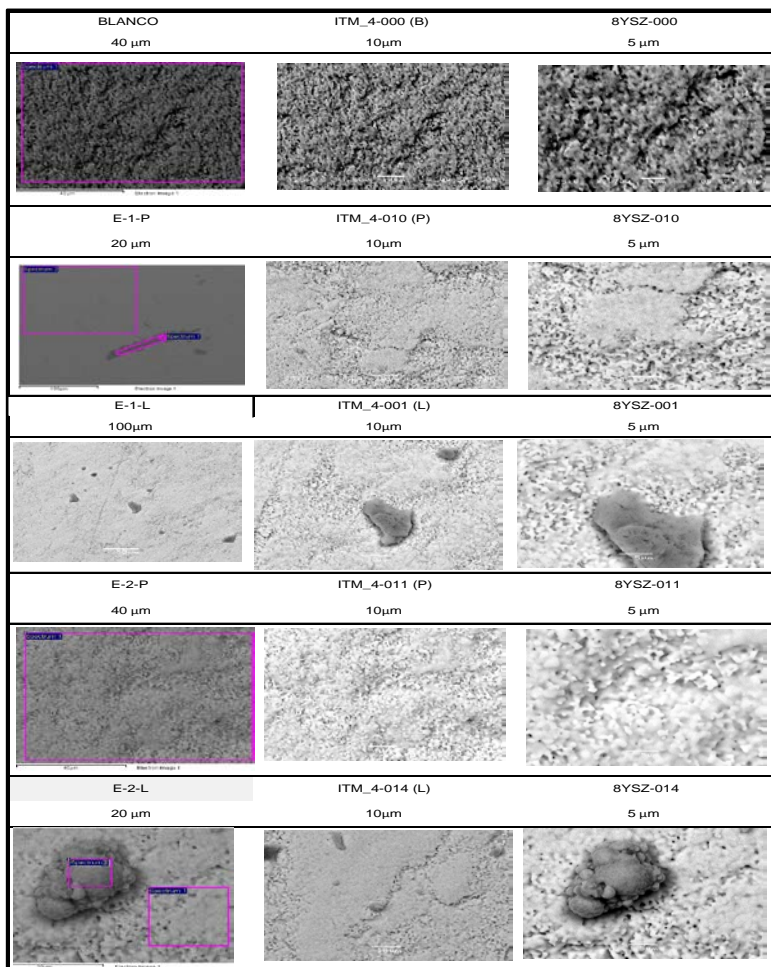
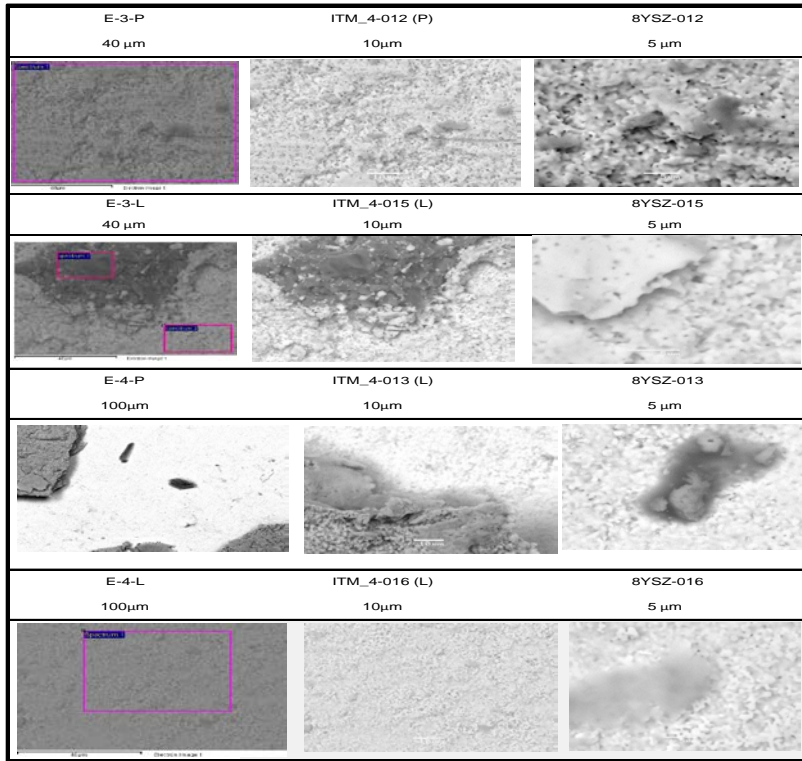


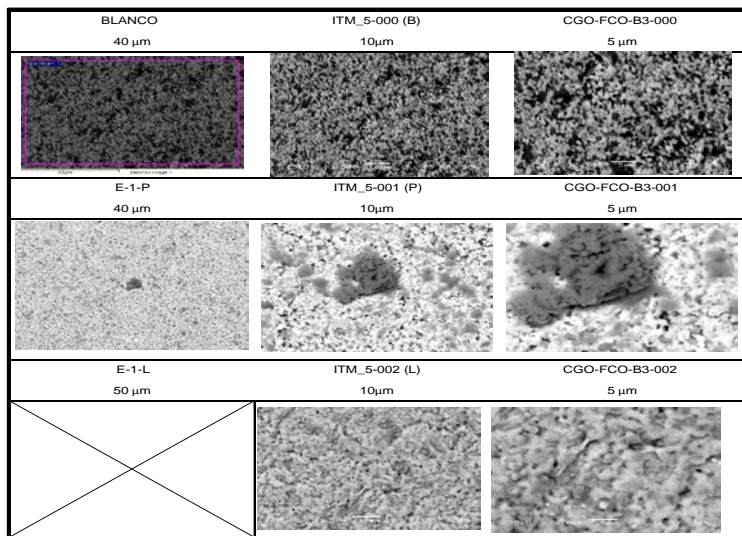
Tabla 4–34 Análisis morfológico de ITM_4 (cont.)



Muestra ITM_5 (CGO-FCO-B3)

La Tabla 4–35 presenta las imágenes obtenidas por el SEM antes y después del ensayo 1. Como puede observarse, no hay evidencias de cambios morfológicos en el ensayo en laboratorio, mientras que después del experimento en la instalación semi-piloto aparecen deposiciones donde el carbono, silicio son las principales impurezas a destacar.

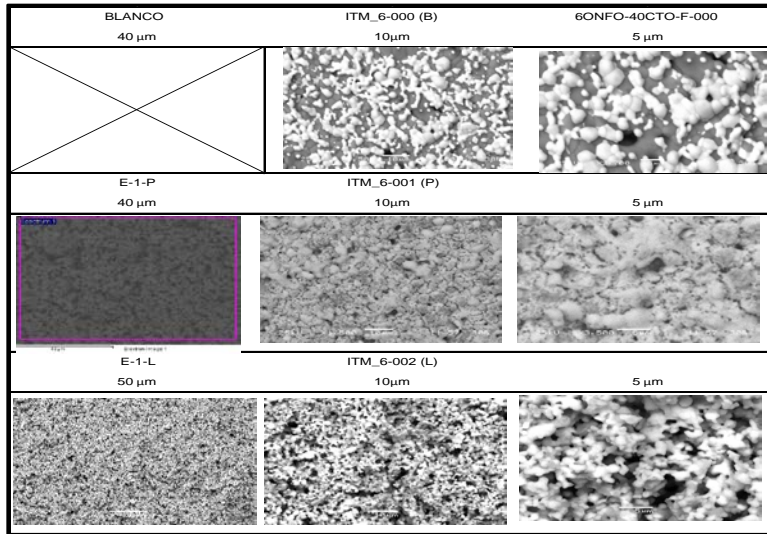
Tabla 4–35 Análisis morfológico de ITM_5



Muestra ITM_6 (60NFO-40CTO)

Atendiendo a las imágenes obtenidas por SEM para ITM_6 (Tabla 4–36), no se aprecian cambios morfológicos tras las pruebas experimentales 1.

Tabla 4–36 Análisis morfológico de ITM_6



Muestra ITM_7 (NFO)

A continuación, se presenta las imágenes captadas por el SEM (Tablas 4–37 y 4–38) para el análisis morfológico de la familia ITM_7 antes y después de las pruebas experimentales a las que se vieron sometidas. En el caso de las muestras utilizadas en los experimentos del Escenario 2, el análisis no manifiesta ninguna alteración morfológica si se comparan las imágenes con la morfología captada del blanco.

Sin embargo, las muestras sometidas a los experimentos en el laboratorio presentan deformaciones a nivel microscópico, posiblemente como consecuencia de la contaminación de resto de material del porta-muestras. Para corroborar esta conclusión se ha realizado un análisis composicional de esta sección, de cual las principales impurezas detectadas son silicio y aluminio en ITM_7-006 (L) y trazas de carbono en ITM_7-005 (L).

Tabla 4-37 Análisis morfológico de ITM_7

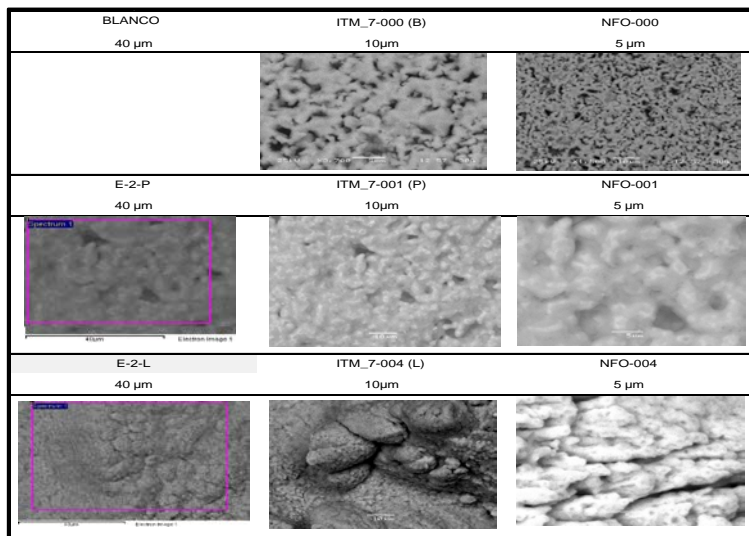
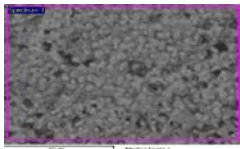
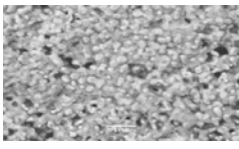
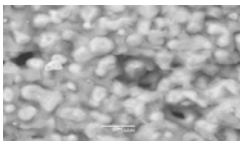
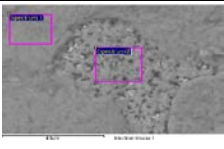
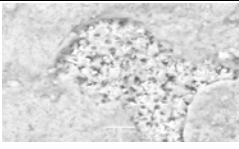
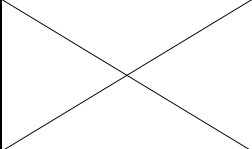
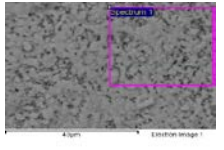
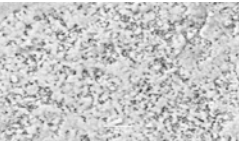
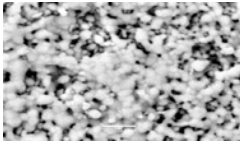
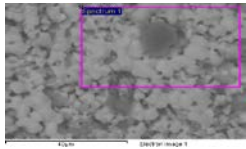
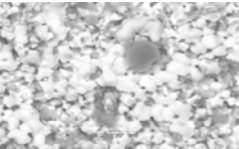
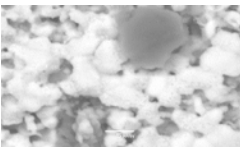


Tabla 4–38 Análisis morfológico de ITM_7 (cont.)

| | | |
|--|--|---|
| E-3-P 40 μm | ITM_7-002 (P) 10 μm | NFO-002 5 μm |
|  |  |  |
| E-3-L 50 μm | ITM_7-005 (L) 10 μm | NFO-005 5 μm |
|  |  |  |
| E-4-P 50 μm | ITM_7-003 (P) 10 μm | NFO-003 5 μm |
|  |  |  |
| E-4-L 40 μm | ITM_7-006 (L) 10 μm | NFO-006 5 μm |
|  |  |  |

Muestra ITM_8 (40NFO-60CTO)

A partir del análisis resumido en las Tablas 4–39 y 4–40, se observa que la mayoría de las muestras ITM_8 no sufren cambios significativos a nivel morfológico, siendo ITM_8-002 (P) e ITM_8-003 (P) donde se aprecia cierta deformación.

Tabla 4-39 Análisis morfológico de ITM_8

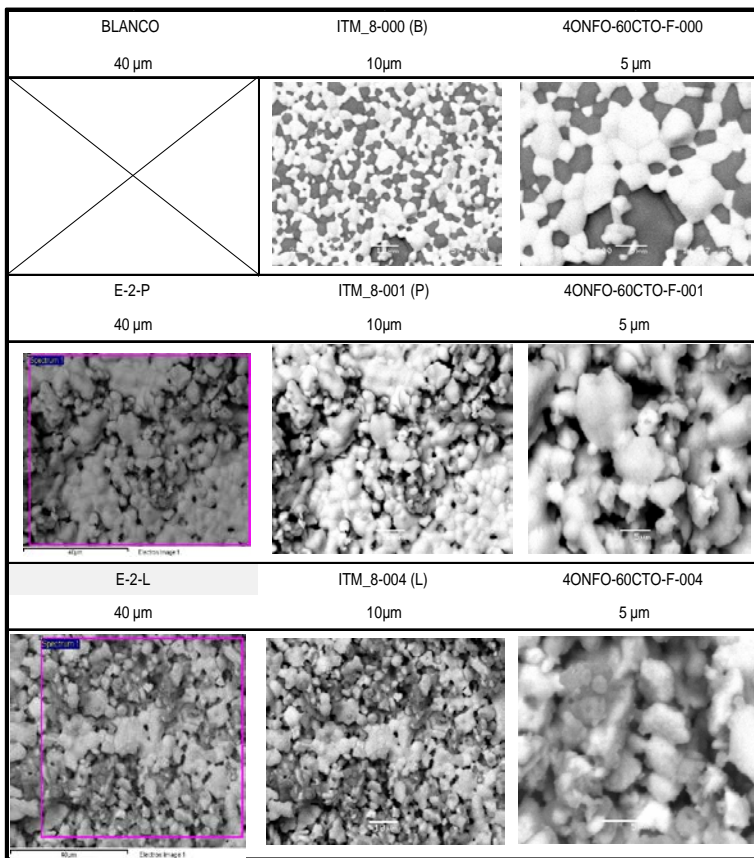
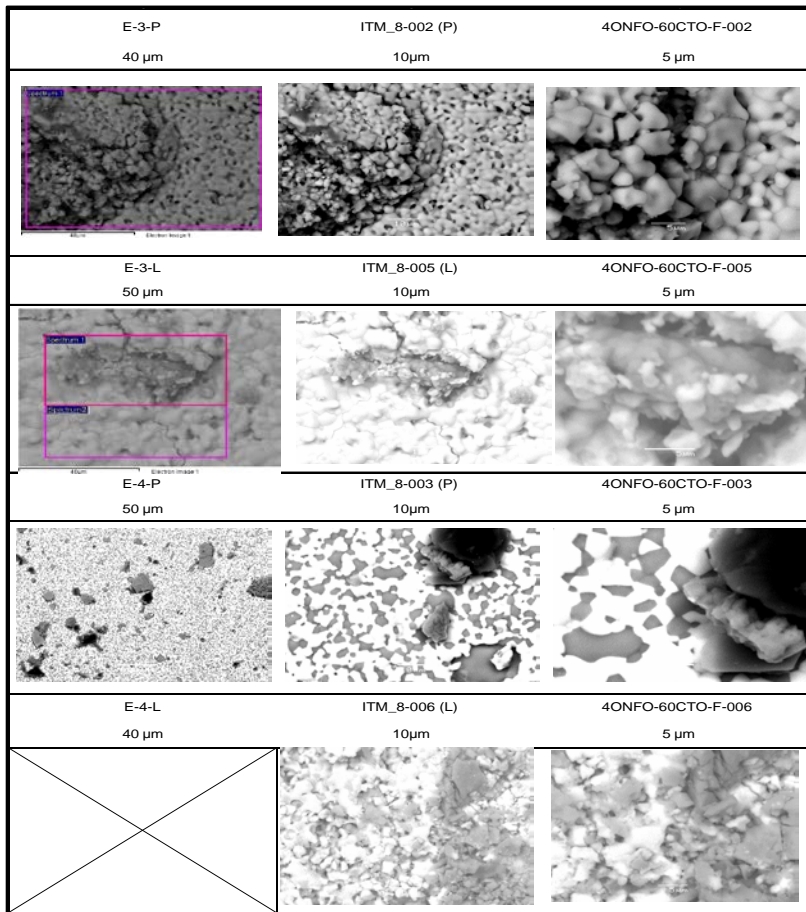


Tabla 4-40 Análisis morfológico de ITM_8 (cont.)



Para finalizar con las apreciaciones a nivel morfológico, convendría puntualizar que, en la mayoría de las muestras exceptuado ITM_1, no se han observado importantes cambios morfológicos. Sin embargo, en algunas muestras se han observado deposiciones e incrustaciones superficiales.

Ante esta situación y, dado que las muestras ITM se encontrarán bajo estas condiciones de operación, convendría reforzar ciertos aspectos detectados para minimizar las posibles interferencias que puedan causar durante la permeación del oxígeno a través de las membranas. En este contexto morfológico, convendría reforzar las medidas de control de partículas, ubicadas aguas arriba de la unidad ITM puesto que las deposiciones depositadas eran de naturaleza carbonosa.

CAPÍTULO 5
CONCLUSIONES

Capítulo final donde se recogen las principales conclusiones extraídas en el trabajo de investigación realizado sobre las membranas de intercambio iónico como sistema de generación de oxígeno para un proceso de oxidación a escala real. Para ello, esta Tesis Doctoral ha propuesto y evaluado diferentes opciones o alternativas, tanto a nivel técnico-económico como a nivel experimental, cuyos resultados y discusiones se han ido adelantando en el capítulo anterior.

5.1 Conclusiones de la evaluación técnico-económica

En cuanto al estudio técnico-económico, este trabajo ha propuesto diferentes configuraciones para la producción de oxígeno a partir de membranas de intercambio iónico como alternativa a la tecnología actualmente disponible (la destilación criogénica y Caso Base de este estudio), impulsando el desarrollo e implementación de las técnicas de oxidación en los sistemas de generación eléctrica. Para ello, la selección de cada unidad ITM, su integración al proceso de oxidación y las condiciones de operación del proceso se han seleccionado teniendo en cuenta el estado actual de cada una de las tecnologías que forman parte del sistema en su totalidad. Con todo ello, se han podido simular 4 posibles alternativas, cuya información ha permitido desarrollar una evaluación técnico-económica para seleccionar cuál es la opción más ventajosa frente al Caso Base (Tecnología ASU), partiendo de un Sistema de combustión sin captura. Finalmente, los resultados obtenidos han permitido alcanzar las siguientes conclusiones:

- Desde un punto de vista termodinámico, los resultados obtenidos han permitido analizar el impacto que supone la implantación de cada una de las configuraciones propuestas sobre el rendimiento global (38,4). En este contexto, se ha demostrado que un sistema ITM integrado a un proceso de oxidación supone una mejora frente a la tecnología ASU, siendo el modo

de operación con gas de arrastre más eficaz frente al modo a vacío. Concretamente, el Caso 1 es la alternativa que presenta un rendimiento mayor, siendo un 5 % superior al Caso Base. En los Casos 2 y 3, se observa una leve mejoría en el rendimiento, siendo el Caso 4 la alternativa más desfavorable en términos termodinámicos.

- Atendiendo a los aspectos geométricos de las unidades ITM, el modo a vacío (Caso 3 y Caso 4) frente al modo con gas de arrastre (Caso 1 y Caso 2) requiere una menor área efectiva y, por tanto, menor número de módulos y área específica. Concretamente, el Caso 3 es la alternativa que necesita menor área efectiva, siendo el Caso 2, la configuración que precisa de un 27 % de área adicional. Dado el estado de desarrollo actual en el que se encuentran las unidades ITM, estos parámetros geométricos podrían presentar menor interés frente a cuestiones energéticas o económicas; sin embargo, cuanto mayor sea el área efectiva requerida por el sistema ITM, mayores será los problemas asociados al escalado industrial (estrategia de implantación, puesta en marcha y operatividad de la unidad ITM, más sus auxiliares, en el proceso de oxidación).
- En cuanto a los aspectos económicos, este trabajo ha demostrado que un proceso de oxidación dotado de la tecnología ITM supone un ahorro próximo al 30 % frente a la tecnología ASU. Concretamente, los resultados referentes al indicador LCOE (\$_201/MWh) demuestran que el Caso 1 supone un ahorro del 36% frente a la tecnología ASU. En cuanto al coste de CO₂ evitado, los resultados indican una diferencia que oscila entre 36 y 25 \$₂₀₁₆/tCO_{2,evitado} frente a la tecnología ASU siendo, de nuevo, el Caso 1 la alternativa más barata.

Atendiendo a las conclusiones anteriormente comentadas, se puede decir que desde un punto de vista técnico-económico se han cumplido los objetivos perseguidos en este trabajo de investigación: Encontrar al menos una configuración OXI-ITM capaz de proporcionar mejores rendimientos en términos de eficiencia energética, además de suponer un ahorro económico frente a la tecnología ASU, facilitando e impulsando el desarrollo e implementación de las técnicas de oxidación en sistemas de generación de energía eléctrica. En este sentido, un proceso ITM en “modo gas de arrastre” integrado a un proceso de oxidación

dotado de filtración de partículas en caliente ha sido la mejor alternativa.

5.2 Conclusiones de la Fase Experimental

En el ámbito experimental de esta Tesis Doctoral se ha desarrollado una herramienta capaz de analizar y evaluar el comportamiento de distintos materiales ITM cuando entran en contacto con los gases de combustión a las que, finalmente, deberán enfrentarse en operación en modo arrastre. En este contexto, se ha diseñado, montado y operado dos unidades de ensayos experimentales capaces de estudiar sistemáticamente la influencia de parámetros como la temperatura, el contenido de humedad y la composición del gas de combustión, ya sea a partir de una atmósfera artificial programable o a partir de una oxicomustión con carbón antracítico en una instalación semi-piloto, cuya corriente gaseosa contiene elementos mayoritarios, minoritarios y trazas. Con todo ello, se ha desarrollado un plan experimental en el que se han sometidos a 8 tipos de material ITM a un total de 8 ensayos experimentales, cuyo comportamiento se ha evaluado a partir de técnicas de caracterización de tipo análisis gravimétrico, Difracción de Rayos X, Micro-fluorescencia de Rayos X y Microscopía de Barrido Electrónico. Finalmente, los resultados obtenidos han permitido alcanzar las siguientes conclusiones:

- Durante el análisis gravimétrico se ha podido comprobar que las muestras han experimentado pérdida de peso tras los 8 ensayos propuestos en el plan de pruebas. En este contexto, se ha observado que, en la mayoría de los casos, cuando las muestras se someten a gases en condiciones reales, el porcentaje de pérdida de peso es mayor frente al comportamiento en unas condiciones generadas de una atmósfera artificial programable. Haciendo una comparativa entre el comportamiento de materiales, ITM_3 e ITM_4 han sido los materiales que presentan un mejor comportamiento desde el punto de vista gravimétrico, presentando una variación de peso entre el 0,1 y 1%, a diferencia del resto que ha presentado una variación comprendida entre el 1,5 y 8%.
- Haciendo una comparativa entre las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis composicional (EDAX y μ RX), se ha obtenido valores en órdenes de magnitud próximos.
- Durante el análisis composicional se ha observado que, en la mayoría de las muestras ITM, hay alteraciones en su composición química una vez sometidas

a los ensayos experimentales, tanto en atmósfera artificiales programables como ante composiciones gaseosa procedente de la oxidación en una instalación semi-piloto.

- Se ha observado que, en la mayoría de las muestras ITM, las alteraciones composicionales son más acusada cuanto mayor es % de SO_2 en la composición gaseosa y el contenido del resto de elementos minoritarios y trazas.
- Analizando los posibles focos de origen de contaminación de las muestras, se ha detectado que las muestras no sólo son susceptibles a la atmósfera a la que se ven expuestas, sino también a posibles impurezas originadas de la corrosión del material empleado en la construcción de las unidades de ensayo experimentales.
- Los resultados del análisis composicional han reflejado que los principales analitos distintos a los constituyentes presentes en las muestras “blanco” son óxidos de silicio y azufre. Esta apreciación conviene resaltarla, puesto la mayoría de las investigaciones previas a este trabajo únicamente han evaluado la estabilidad química frente al CO_2 y SO_2 , sin centrarse en otras especies ácidas que podrían alternar la funcionalidad de las muestras ITM.
- Atendiendo a los resultados composicionales de todas las muestras, ITM_8 seguida de ITM_3, ITM_4 e ITM_7 son los testigos que sufren una menor alteración composicional en todos los ensayos experimentales, tanto en laboratorio como en la instalación semi-piloto.
- Durante el análisis estructural de las fases cristalinas realizado mediante la DRX, por lo general, se ha observado que la mayoría de las muestras sufren una disminución en el tamaño cristalino y densidad específica como consecuencia de las alteraciones en la fase cristalina.
- Comparando el comportamiento cristalino entre los ensayos en laboratorio frente a las pruebas en la instalación semi-piloto, se ha observado una mayor formación de Fases cristalinas en el escenario 2, aunque siguen la misma tendencia que en la escala laboratorio.
- La presencia de impurezas en la estructura cristalina es inferior al porcentaje detectado en el análisis composicional, lo que demuestra que la contaminación de las muestras ocurre de manera superficial.
- La especie cristalina distinta a la estructura básica de las muestras y que más aparece en los difractogramas de muestras de distinta naturaleza es sílice o

derivados del silicio. Dicha apreciación conviene resaltarla, ya que este analito no sólo afecta a nivel superficial, sino que también provoca alteración estructural, lo que podría afectar a la permeabilidad del oxígeno a través de la muestra.

- Ante las condiciones de operación propuestas en el plan de pruebas, la estructura cristalina de ITM_4 e ITM_2 no han presentado nuevas fases cristalinas con especies distintas a su estructura básica.
- En ITM_8, su comportamiento es similar a ITM_4 e ITM_2, pero a medida que las condiciones de operación son más severas, el porcentaje de impurezas se incrementa en la fase cristalina.
- Para el caso de ITM_3, ITM_5, ITM_6 e ITM_7 la fase cristalina no se ha visto afectada ante la presencia de azufre, pero sí ante SiO_2 (apareciendo con porcentaje inferior al 7% de la estructura cristalina para la gran mayoría de las muestras). En ITM_1, se observa que los compuestos azufrados generan nuevas fases cristalinas.
- El análisis morfológico ha permitido observar que, en la mayoría de las muestras exceptuando ITM_1, no se han observado importantes cambios morfológicos. Sin embargo, en algunas de las muestras se han observado deposiciones superficiales (ITM_3, ITM_4 e ITM_5) e incrustaciones superficiales (ITM_1 e ITM_7).

En base a las conclusiones obtenidas en el ámbito experimental, se puede concluir diciendo que las unidades de ensayo diseñadas durante la ejecución de esta Tesis Doctoral han sido una herramienta fiable para validar y estudiar la estabilidad química de las muestras ITM ante diferentes condiciones de operación en modo oxicomustión. Todo ello ha permitido, no sólo evaluar el comportamiento estructural de diferentes materiales ITM, sino que también ha sido posible detectar, a nivel composicional y estructural, especies químicas como la presencia SiO_2 lo cual no ha sido contemplado en otros trabajos similares a esta línea de investigación. Esto supone un gran avance puesto que su presencia podría penalizar a la conductividad y/o a la permeación del oxígeno a través de las membranas.

5.3 Futuros trabajos de investigación

Una vez concluido el trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral y, a la vista de los resultados y conclusiones obtenidos, se plantean una serie de retos tecnológicos para futuras líneas de investigación que permitan profundizar en los siguientes aspectos:

- Las modelizaciones junto con la evaluación técnico-económica han proporcionado información valiosa sobre cuestiones relacionadas a los balances termodinámicos y económicos que validan la capacidad de aplicación de las unidades ITM como suministro de oxígeno en un proceso de generación eléctrica. Sin embargo, sería conveniente centrarse en aspectos relacionados a cuestiones geométricas, puesto que un cambio de escala satisfactorio conlleva una complejidad y aparición de problemas asociados a la implantación, ubicación de equipos y auxiliares y cuestiones operativas durante los procesos industriales a gran escala.
- Durante los ensayos experimentales se han detectado ciertas impurezas cuyo foco de origen procede de problemas de corrosión del material que soporta a las muestras ITM, así como de condensados de especies químicas presente en la composición gaseosa durante los ensayos en la instalación semi-piloto. En este contexto, la segunda línea de continuación de este trabajo es la búsqueda de materiales resistentes (aceros austeníticos estabilizados con titanio (Ti), niobio (Nb) o tántalo (Ta) o aceros sometidos a “recocido brillante”) capaces de soportar las mismas condiciones de operación a las que se verán expuestas las muestras ITM. Así mismo, es conveniente reforzar las medidas de control de partículas, ubicadas aguas arriba del dispositivo ITM, e incluir un mecanismo de limpieza en las unidades de ensayo experimentales. Con ambas medidas se pretende minimizar las posibles deposiciones superficiales e incrustaciones que reduce la estabilidad química y estructural de las muestras ITM utilizadas.
- Los ensayos experimentales, junto con las técnicas de caracterización han proporcionado la suficiente información para decir que ITM_4, ITM 8, ITM_3 e ITM_7 han sido los materiales que han presentado una mayor resistencia, en cuanto a estabilidad química y estructural, durante la fase experimental. Por

tanto, el siguiente reto tecnológico es introducir modificaciones en las unidades de ensayos, enfocadas a realizar experimentos de funcionalidad para estudiar la permeabilidad y conductividad de las muestras en las mismas condiciones de operación planteadas en este trabajo y permitiendo validar las anteriores afirmaciones. En este sentido, se ha planteado un pre-diseño (Anexo xxx) en el que, teniendo en cuenta las características inherentes de las unidades de ensayos utilizadas y las propiedades de los materiales seleccionados, sea posible establecer el área mínima superficial de las muestras, así como el número de muestras necesarias por cada ensayo.

CAPÍTULO 6
REFERENCIAS

6. REFERENCIAS

- A. Basiles, S. Pereira. 2011. *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications*. Edited by Angelo Basile & Suzana Pereira Nunes. 25th ed. Woodhead publishing.
- A.F. Sammells, M.V. Mundschau. 2006. *Nonporous Inorganic Membranes*. Edited by Anthony F. Sammells & Michael V. Mundschau. Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/3527608796>.
- Abbott, D. C. Drehmel; J.H. 1979. "Particulate Control Highlights: Research at High Temperature/pressure."
- Agency, Environmental Protection. 2002. "Manual de Costos de Control de Contaminacion Del Aire de La EPA."
- Aguinaco. 2008. "Captura Y Almacenamiento de Dióxido de Carbono."
- Alarcon, Carlos Eduardo. 2011. "Síntesis Y Caracterización Estructural , Eléctrica Y Magnética de La Perovskita Compleja Sr₂TiMoO₆ Utilizando El Método de Reacción de Estado Sólido." In , 13–46.
- Albitres, Luis Moncada. 2006. "Tutorial Aspen."
- Allam, Rodney J. 2009. "Improved Oxygen Production Technologies." *Energy Procedia* 1 (1). Elsevier:461–70. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.062>.
- Allam, Rodney J., Colin J. McDonald, Vince White, Van Eric Stein, and Mark Simmonds. 2005. "Oxyfuel Conversion of Refinery Process Equipment Utilising Flue Gas Recycle for CO₂ Capture." *Greenhouse Gas Control Technologies*, 221–29. <https://doi.org/10.1016/B978-008044704-9/50023-9>.
- Alonso. 2015. "Integración Termodinámica Y Optimización Del Proceso de Captura de CO₂ En Oxidación de Carbón En Lecho Fluido Circulante (

Tecnología OXYCFB). Aplicación de Modelos Físicos.” Facultad de Ciencias. Madrid.

Alsultannty, Yas A., and Nayef N. Al-Shammari. 2014. “Oxygen Specific Power Consumption Comparison for Air Separation Units.” *Engineering Journal* 18 (2):67–80. <https://doi.org/10.4186/ej.2014.18.2.67>.

Alvin, Mary Anne, and Thomas E Lippert. 1822. Filter Component Assessment.

Anderson, L.L., P.A. Armstrong, J.M. Repasky, and V.E. Stein. 2011. “Enabling Clean Coal Power Generation: ITM Oxygen Technology.” In 28th Annual International Pittsburgh Coal Conference 2011, PCC 2011, edited by Air Productst. Vol. 1. Pittsburgh, PA, USA.

Andrews, Gwen. 2012. “Alstom – Datang Co-Operation on CCS.” In *Datang Co-Operation on CCS*, 20.

AR5. 2014. *Climate Change 2014 Synthesis Report Summary Chapter for Policymakers*. Ippcc. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324>.

Araújo, Ana P., and Meiry G.F. Rodrigues. 2012. “Síntesis de Una Membrana Zeolítica de Tipo Y Soportada En Alfa Alumina: Efecto Del Tratamiento Térmico Sobre La Estructura.” *Avances En Ciencias E Ingeniería* 3 (3):51–58.

Arias, B. 2016. “An Analysis of the Operation of a Flexible Oxy-Fired CFB Power Plant Integrated with a Thermal Energy Storage System.” *International Journal of Greenhouse Gas Control* 45. Elsevier Ltd:172–80. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.12.007>.

Arjunwadkar, Anand, Prabir Basu, and Bishnu Acharya. 2016. “A Review of Some Operation and Maintenance Issues of CFBC Boilers.” *Applied Thermal Engineering* 102. Elsevier Ltd:672–94.

- <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.04.008>.
- Armstrong, PA. 2002. "Method for Predicting Performance of an Ion Transport Membrane Unit-Operation." Air Products and Chemicals Inc., Pennsylvania, USA, no. 1:1–3. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Method+for+Predicting+Performance+of+an+Ion+Transport+Membrane+Unit-Operation#0>.
- Armstrong, Phillip A, Douglas L Bennett, E P Ted Foster, and Vaneric E Stein. 2005. "ITM Oxygen: The New Oxygen Supply for the New IGCC Market Ion Transport Membranes Will Significantly Impact Our Environment and Other National Interests Including Energy Security." *Energy*, no. October.
- As, Sintef Energi. 2015. "Enabling Advanced Pre-Combustion Capture Techniques and Plants." https://repository.upenn.edu/cbe_sdr/78.
- AspenTech. 2013. "Aspen Plus - Getting Started Modeling Processes with Electrolytes." Vol. 128. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.008>.
- Atrens, Aleks D., Hal Gurgenci, and Victor Rudolph. 2011. "Economic Optimization of a CO₂-Based EGS Power Plant." *Energy & Fuels* 25 (8):3765–75. <https://doi.org/10.1021/ef200537n>.
- Baker, R.W. 2002. "Membrane Separation." *Science*, 1777–86.
- Balicki, Adrian, and Łukasz Bartela. 2014. "Characteristics Modeling for Supercritical Circulating Fluidized Bed Boiler Working in Oxy-Combustion Technology." *Archives of Thermodynamics* 35 (2):51–63. <https://doi.org/10.2478/aoter-2014-0013>.
- Berdowska, Sylwia, and Anna Skorek-Osikowska. 2012. "Technology of Oxygen

Production in the Membranecryogenic Air Separation System for a 600 MW Oxy-Type Pulverized Bed Boiler." *Archives of Thermodynamics* 33 (3):65–76. <https://doi.org/10.2478/v10173-012-0018-8>.

Bernards, Matthew; Overney, René. 2004. "ASPEN PLUS 12 . 1 Instructional Tutorials." Vol. 435. Washington.

Bert. 2005. "La Captación Y El Almacenamiento de Dióxido de Carbono." Grupo Intergubernamental de Expertos Sobre El Cambio Climático. Vol. 17. <https://doi.org/10.3145/epi.2008.jul.13>.

Bhide, B. C., and S. a. Stern. 1991. "A New Evaluation of Membrane Processes for the Oxygen- Enrichment of Air. II. Effects of Economic Parameters and Membrane Properties." *Journal of Membrane Science* 62 (1):37–58. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(91\)85003-N](https://doi.org/10.1016/0376-7388(91)85003-N).

Blanco, Por Cecilia, and Valeria Fuertes. 2015. "Hablemos de Perovskitas." *Bitácoradigital* 1 (1):1–8.

Bose, Arun C. 2009. "Inorganic Membranes for Energy and Environmental Applications." In *Inorganic Membranes for Energy and Environmental Applications*, 1–319. Springer Science+Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-34526-0>.

Bouwmeester, H. J.M., and A. J. Burggraaf. 1996. Chapter 10 Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation. *Membrane Science and Technology*. Vol. 4. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(96\)80013-1](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(96)80013-1).

Briongos. 2011. "Adaptación de Centrales Térmicas de Carbón Al Proceso de Oxi-Combustión."

British Petroleum. 2016. "BP Energy Outlook 2016." *British Petroleum* 53 (9):98.

- <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- Cai, L., Y. Zhang, S. Gao, X. Xiao, J. Zhang, G. Xu, and L. Cui. 2016. "Process Simulation of a Lignite-Fired Circulating Fluidized Bed Boiler Integrated with a Dryer and a Pyrolyzer." *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 38 (2):190–201. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.631972>.
- Carbo, Michiel C., Daniel Jansen, Chris Hendriks, Erika de Visser, Gerrit Jan Ruijg, and John Davison. 2009. "Opportunities for CO₂ Capture through Oxygen Conducting Membranes at Medium-Scale Oxyfuel Coal Boilers." *Energy Procedia* 1 (1). Elsevier:487–94. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.065>.
- Carolan, M.F., P.N. Dyer, E. Minford, T.F. Barton, D.R. Peterson, A.F. Sammells, D.L. Butt, R.A. Cutler, and D.M. Taylor. 2001. "Development of the High Pressure ITM Syngas Process." *Studies in Surface Science and Catalysis* 136:39–44.
- Castillo, Renzo. 2011a. "Thermodynamic Analysis of a Hard Coal Oxyfuel Power Plant with High Temperature Three-End Membrane for Air Separation." *Applied Energy* 88 (5). Elsevier Ltd:1480–93. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.10.044>.
- . 2011b. "Thermodynamic Evaluation of Membrane Based Oxyfuel Power Plants with 700°C Technology." *Energy Procedia* 4. Elsevier:1026–34. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.151>.
- Castro. 2017. "Captura de Dióxido de Carbono (CO₂).". 2017. <http://hrudnick.sitios.ing.uc.cl/alumno10/mitigacion/CO2.html>.
- Châtel-Pélagé, Fabienne, Scott Macadam, Nicolas Perrin, Ovidiu Marin, Ronald Carty, Gary Philo, Hamid Farzan, and Stanley J Vecci. 2003. "A Pilot-Scale

Demonstration of Oxy-Combustion with Flue Gas Recirculation in a Pulverized Coal-Fired Boiler." The 28th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, no. x.

Chen, W. 2014. "Oxygen Transport Membranes: A Material Science and Process Engineering Approach." University of Twente. <https://doi.org/10.3990/1.9789036536608>.

Chiesa, Paolo, Matteo C Romano, Fabio Furesi, and Davide Tagliapietra. 2013. "Integration of OTM in an Oxyfuel Circulating Fluidized Bed Boiler Coal Plant." In , edited by Politecnico di Milano, 21. Inorganic Membranes for Green Chemical Production and Clean Power Generation.

Christie, M, R Victor, J Li, and B Van Hassel. 2007. "Advanced Oxyfuel Boilers and Process Heaters for Cost Effective CO₂ Capture and Sequestration." Doe Award No. De-Fc26-01Nt41147, no. 716:1-62. http://www.osti.gov/bridge/product.biblio.jsp?osti_id=892744.

Clemente. 2009. "Comparación De Las Tecnologías De Captura Y Almacenamiento De Co₂ En La Generación De Energía." Anales de La Real Academia de Doctores de España 13:19-29.

Coal, Bituminous. 2010. "Current and Future Technologies for Gasification- Based Power Generation." Vol. 2.

Colombo, Konrad Eichhorn, and Olav Bolland. 2009. "Dynamic Simulation of an Oxygen Mixed Conducting Membrane-Based Gas Turbine Power Cycle for CO₂ Capture." Energy Procedia 1 (1). Elsevier:431-38. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.058>.

COM. 2011. "Comunicación de La Comisión Al Parlamento Europeo, Al Consejo, Al Comité Económico Y Social Europeo Y Al Comité de Las Regiones - Hoja

- de Ruta de La Energía Para 2050." Diario Oficial de Las Comunidades Europeas, no. 15 de diciembre de 2011:1–23.
- Comisión Europea. 2000. "Perspectivas de La Evolución Mundial Hasta 2030 En Los Ámbitos de La Energía, La Tecnología Y La Política Climática."
- Conama. 2010. "GT-02 Captura Y Almacenamiento de CO₂."
- Cortés-Galeano. 2008. "La Captura de CO₂," 4–6.
- — —. 2010. "Centrales Térmicas Del Futuro: Captura de CO." Ingeniería Y Territorio, no. 90:48–59. <http://www.ciccp.es/revistaIT/textos/pdf/07JuanOtero.pdf>.
- — —. 2013. "Tecnología de Combustibles Combustibles Y Medio Ambiente." Sevilla.
- Cortés-París. 2010. "TECNOLOGÍAS PARA LA CAPTURA DE CO₂." Mexico D.F.
- Costa, Jose Da, Simon Smart, Julius Motuzas, Liu Shaomin, and Dongke Zhang. 2013. "State of Art (SOTA) Report on Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation from Air." Australian National Low Emissions Coal Research & Development (ANLEC R&D). <http://www.globalccsinstitute.com/publications/state-art-sota-report-dense-ceramic-membranes-oxygen-separation-air>.
- "Cost of Individual Equipment." 2005. In , 719–28. <http://dx.doi.org/10.1021/ef200537n>.
- Costes, Estimación De. n.d. "Estimación de Costes Y Rentabilidad de Equipos." In .

Davinson. 2005. "TECHNOLOGIES FOR CAPTURE OF CARBON DIOXIDE." Greenhouse Gas Control Technologies, I (2001).

Dhavanesan, Kothanda Ramachandran, Andreas Kaiser, Martin Søgaard, Julie Glasscock, and Frank Clemens. 2014. "Experimental Extrusion of Tubular Multilayer Materials for Oxygen Transport Membranes." Denmark: DTU. www.ecs.dtu.dk.

DIQUIMA. 2006. "Anexo I . Datos Para La Estimaci ´ on de Costes . Costes de Adquisici ´ on de Equipos."

Dong, Zhihui, Changqing Dong, Junjiao Zhang, and Yongping Yang. 2010. "Modeling the Combustion of Coal in a 300MW Circulating Fluidized Bed Boiler with Aspen Plus." 2010 Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference, 1–4. <https://doi.org/10.1109/APPEEC.2010.5448266>.

Donkelaar, S.F.P.ten. 2015. "Development of Stable Oxygen Transport Membranes." University of Twente, the Netherlands.

Dorris, Chandler C., Eric Lu, Sangjae Park, and Fabian H. Toro. 2016. "High-Purity Oxygen Production Using Mixed Ionic-Electronic Conducting Sorbents." In Senior Design Reports (CBE). https://repository.upenn.edu/cbe_sdr/78.

Drioli, Enrico, Efrem Curcio, and Enrica Fontananova. n.d. "MASS TRANSFER OPERATION–MEMBRANE SEPARATIONS." Desalination and Water Resources.

Ellett, Anna Judith. 2010. "Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Separation Membrane Materials for the Oxyfuel Process." Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH. <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>.

- Energía y sociedad. 2016. "3.1. El Cambio Climático Y Los Acuerdos Internacionales | Energía Y Sociedad." 2016. <http://www.energiaysociedad.es/manenergia/3-1-el-cambio-climatico-y-los-acuerdos-internacionales/>.
- Engels, S., F. Beggel, M. Modigell, and H. Stadler. 2010. "Simulation of a Membrane Unit for Oxyfuel Power Plants under Consideration of Realistic BSCF Membrane Properties." *Journal of Membrane Science* 359 (1–2). Elsevier B.V.:93–101. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.01.048>.
- EPA. n.d. "DETERMINATION OF MOISTURE CONTENT IN STACK GASES."
- — —. 1923. "DETERMINATION OF SULFURIC ACID AND SULFUR DIOXIDE EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES." Vol. 4.
- — —. 2002. "Controles Para SO₂ Y Para Gas Acido," 62.
- — —. 2016. "Global Greenhouse Gas Emissions." www.epa.gov/climate-indicators -.
- Epri, Rob Steele; P. Armstrong; A. Bose. 2010. "Ion Transport Membrane (ITM) Technology for Lower-Cost Oxygen Production." In , edited by Air Products. EPRI.
- ESCOLÁSTICO, SONIA. 2012. "Membranas de Separación de Gases Basadas En Conductores Iónicos Mixtos Y Sus Aplicaciones En Catálisis." *Politécnica de Valencia*.
- Espatolero, S. 2011. "DESARROLLO DE UN MÉTODO DE OPTIMIZACIÓN BASADO EN ANÁLISIS HEURÍSTICOS PARA EL DISEÑO DE CICLOS DE POTENCIA EN CENTRALES TERMOELÉCTRICAS SUPERCRÍTICAS." Universidad de Zaragoza.

<http://repository.cmu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1074&context=epp>.

Fernández, P. 2010. "Xxxii.- Eliminación de Partículas." <http://libros.redsauce.net/>.

Ferreira, S. 2015. "Análisis Multiescala de Tensiones Residuales En Una Aleación de Aluminio Monofásica Policristalina." FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS.

Fiaschi, Daniele, Francesco Gamberi, Michael Bartlett, and Timothy Griffin. 2005. "The Air Membrane-ATR Integrated Gas Turbine Power Cycle: A Method for Producing Electricity with Low CO₂ Emissions." *Energy Conversion and Management* 46 (15–16):2514–29. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004.11.008>.

Fischer, Carlos Daniel, and Oscar Alberto Iribarren. 2016. "Oxygen Integration between a Gasification Process and Oxygen Production Using a Mass Exchange Heuristic." *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (4). Elsevier Ltd:2399–2410. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.124>.

Foy, Kirsten. 2007. "Investigation into the Possible Use of an Oxygen Ion Transport Membrane Combustion Unit in an Oxyfired Power Plant." Dublin Institute of Technology. <http://arrow.dit.ie/cgi/viewcontent.cgi?article=1008&context=engdoc>.

Foy, Kirsten, and Jim McGovern. 2007. "Analysis of the Effects of Combining Air Separation with Combustion in a Zero Emissions (ZEITMOP) Cycle." *Energy Conversion and Management* 48 (11):3046–52. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.06.041>.

Franz Beggel, Stefan Engels, Michael Modigell, Nicolas Nauels. 2009. "OXYCOAL-AC: Integration of High Temperature Membranes for Air Separation into Oxyfuel Power Plants." In , edited by OXYCOAL-AC, 1–19. COTTBUS:

RWTHAACHEN.

Gambini, Marco, and Michela Vellini. 2012. "Oxy-Combustion for Co₂ Capture in," 1–11.

García. 2012. "SEPARACIÓN DE OXÍGENO MEDIANTE MEMBRANAS ASIMÉTRICAS DE La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-?}" Valencia.

— — —. 2014. "Captura de CO₂: Tecnologías Para Una Captación a Gran Escala." ResearchGate.

García-Fayos, Julio, Vicente B. Vert, María Balaguer, Cecilia Solís, Cyril Gaudillere, and Jose M. Serra. 2015. "Oxygen Transport Membranes in a Biomass/coal Combined Strategy for Reducing CO₂ Emissions: Permeation Study of Selected Membranes under Different CO₂-Rich Atmospheres." *Catalysis Today* 257 (Part 2). Elsevier B.V.:221–28. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.019>.

Gil, V. 2006. "PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS PARA SU USO COMO COMPONENTES: ELECTROLITO, ÁNODO Y CÁTODO, EN PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIA. ESTUDIO DE SUS COMPATIBILIDADES." Universidad Autónoma de Madrid.

Gómez, J.A. 2010. "APROVECHAMIENTO Y EXPLOTACIÓN DEL GAS ASOCIADO A LOS YACIMIENTOS DE CARBÓN (GAS GRISÚ)." CIUDAD UNIVERSITARIA MÉXICO, DF.

González García, Isabel María. 2013. "Síntesis de Materiales Compuestos a Partir de Escoria de Acería."

Grabowska, Ewelina. 2016. "Selected Perovskite Oxides: Characterization,

Preparation and Photocatalytic Properties-A Review." *Applied Catalysis B: Environmental* 186. Elsevier B.V.:97–126. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.035>.

Gunasekaran, S., N. D. Mancini, and A. Mitsos. 2014. "Optimal Design and Operation of Membrane-Based Oxy-Combustion Power Plants." *Energy* 70. Elsevier Ltd:338–54. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.04.008>.

Guo, Zhihang, Qinhuai Wang, Mengxiang Fang, Zhongyang Luo, and Kefa Cen. 2014. "Thermodynamic and Economic Analysis of Polygeneration System Integrating Atmospheric Pressure Coal Pyrolysis Technology with Circulating Fluidized Bed Power Plant." *Applied Energy* 113. Elsevier Ltd:1301–14. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.08.086>.

Haar, Marco Van der. 2001. "Mixed-Conducting Perovskite Membranes for Oxygen Separation." Twente.

Habib, M. A., R. Ben Mansour, and M. A. Nemit-allah. 2013. "Modeling of Oxygen Permeation through a LSCF Ion Transport Membrane." *Computers and Fluids* 76:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2013.01.007>.

Hanloa, Hideshi, Nakaqawa Deparfiment, Electrical Engineering, I N T R O Duct, and O N Some. 2015. "Oxyfuek Combustion for CO₂ Capture in Power Plants." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40:55–125.

Häring. 2008. "Industrial Gases Processing." In , edited by Heinz-Woflgang Häring, Wiley-VHC, 306.

Hashim, S. S., A. R. Mohamed, and S. Bhatia. 2011. "Oxygen Separation from Air Using Ceramic-Based Membrane Technology for Sustainable Fuel Production and Power Generation." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2). Elsevier Ltd:1284–93. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.10.002>.

- Haslbeck, J.L. 2008. "Pulverized Coal Oxycombustion Power Plants. In: Bituminous Coal to Electricity." Vol. 1. www.netl.doe.gov.
- Heidenreich, Steffen. 2013. "Hot Gas Filtration - A Review." *Fuel* 104. Elsevier Ltd:83–94. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.059>.
- Heidenreich, Steffen, Walter Haag, and Manfred Salinger. 2013. "Next Generation of Ceramic Hot Gas Filter with Safety Fuses Integrated in Venturi Ejectors." *Fuel* 108. Elsevier Ltd:19–23. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.03.007>.
- Heidenreich, Steffen, Walter Haag, Astrid Walch, Robert Mai, Bernd Scheibner, Hans Leibold, and Helmut Seifert. 2002. "Ceramic Hot Gas Filter with Integrated Failsafe System." 5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperature, 1–11.
- Hernandez, A. 1999. "Membranas Cerámicas Y Su Utilidad En Procesos de Separación." *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 185 (c):185–92. <http://ceramicayvidrio.revistas.csic.es/index.php/ceramicayvidrio/article/view/Article/956>.
- Herzog. 2016. "Lessons Learned from CCS Demonstration and Large Pilot Projects." MIT Energy Initiative, no. May:45. [https://sequestration.mit.edu/bibliography/CCS Demos.pdf](https://sequestration.mit.edu/bibliography/CCS%20Demos.pdf).
- Hotta, Arto, Reijo Kuivalainen, Timo Eriksson, Monica Lupion, Vicente Cortes, Andres Sánchez-Biezma Sacristán, Jorge Martínez Jubitero, and Juan Carlos Ballesteros. 2011. "Development and Demonstration of Oxy - Fuel CFB Technology." 21st International Conference on Fluidized Bed Combustion.
- Hu, Yukun. 2011. "CO₂ Capture from Oxy-Fuel Combustion Power Plants." KTH Royal Institute of Technology School of Chemical Science and Engineering. <http://www.diva->

portal.org/smash/record.jsf?dswid=7312&pid=diva2:458304&c=1&searchType=SIMPLE&language=en&query=CO2+capture+from+oxy-fuel+combustion+power+plants&af=[]&aq=[]&aq2=[]&aqe=[]&noOfRows=50&sortOrder=author_sort_asc.

Huang, Y., M. Wang, P. Stephenson, S. Rezvani, D. McIlveen-Wright, A. Minchener, N. Hewitt, A. Dave, and A. Fleche. 2012. "Hybrid Coal-Fired Power Plants with CO₂ Capture: A Technical and Economic Evaluation Based on Computational Simulations." *Fuel* 101. Elsevier Ltd:244–53. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.12.012>.

Huizing, Ryan, Michael Fowler, Walter Mérida, and James Dean. 2008. "Design Methodology for Membrane-Based Plate-and-Frame Fuel Cell Humidifiers." *Journal of Power Sources* 180 (1):265–75. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.046>.

Hunt, Anton. 2015. "Experimental Investigations of Oxygen-Separating Ion Transport Membranes for Clean Fuel Synthesis." MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY.

IEA. 2015a. "Carbon Capture and Storage: The Solution for Deep Emissions Reductions." Iea.

— — —. 2015b. CO₂ EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION Highlights. Iea. Vol. S/V. <https://doi.org/10.1787/co2-table-2011-1-en>.

IPCC. 2014. Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.

IPPC. 2006. "Documento de Referencia Sobre Las Mejores Técnicas Disponibles En

- El Ámbito de Las Grandes Instalaciones de Combustión." Sevilla.
- Ito, S., T. Tanaka, and S. Kawamura. 1997. "Dust Properties and Cleaning Systems as Factors in Pressure Loss of Hot Coal Gas Filtration." *Advanced Powder Technology* 8 (1):53–63. [https://doi.org/10.1016/S0921-8831\(08\)60479-3](https://doi.org/10.1016/S0921-8831(08)60479-3).
- Jain, R. 1989. "Method for Economic Evaluation of Membrane-Based Air Separation." *Gas Separation and Purification* 3 (3):123–27. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(89\)80022-2](https://doi.org/10.1016/0950-4214(89)80022-2).
- Jolomi, D.A. 2012. "Experimental Characterization of an Ion Transport Membrane (ITM) Reactor for Methane Oxyfuel YA V I (." University of Benin, Nigeria.
- Kakaras, E., A. Doukelis, D. Giannakopoulos, and A. Koumanakos. 2007. "Economic Implications of Oxyfuel Application in a Lignite-Fired Power Plant." *Fuel* 86 (14 SPEC. ISS.):2151–58. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.03.035>.
- Kharton, V. V., A. A. Yaremchenko, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, and P. F. Kerko. 1999. "Perovskite-Type Oxides for High-Temperature Oxygen Separation Membranes." *Journal of Membrane Science* 163 (2):307–17. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00172-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00172-6).
- KIM. 2009. "Status of Oxy-Fuel Combustion Project." In , 22. Korea: 2009 APEC Clean Fossil Energy Technical and Policy Seminar.
- Kim, Jong Pyo, Edoardo Magnone, Jung Hoon Park, and Yongtaek Lee. 2012. "Oxygen Production of Tubular Module with $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ Coated $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Membrane." *Journal of Membrane Science* 403–404. Elsevier B.V.:188–95. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.043>.
- Kindelán, J.M., Martínez, J.M. 2008. "El Futuro Del Carbón En La Política

Energética Española." Tecnologías de Captura Y Almacenamiento de CO₂, 176–99.

Kluiters, Steven; Win Haije; Daan Jansen. 2006. EOS CAPTECH OXYFUEL : Electronic Ionic Conducting Membranes in Power. Edited by ECN-X-07-007.

Koornneef, Joris, Martin Junginger, and André Faaij. 2007. "Development of Fluidized Bed Combustion-An Overview of Trends, Performance and Cost." Progress in Energy and Combustion Science 33 (1):19–55. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.07.001>.

Kotowicz, Janusz, and Adrian Balicki. 2014. "Enhancing the Overall Efficiency of a Lignite-Fired Oxyfuel Power Plant with CFB Boiler and Membrane-Based Air Separation Unit." Energy Conversion and Management 80. Elsevier Ltd:20–31. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.12.069>.

Ladewig, Bradley, and Muayad Nadhim Zemam Al-Shaeli. 2017. "Fundamentals of Membrane Bioreactors." In Fundamentals of Membrane Bioreactors, edited by Srpinger Transactions in Civil and Environmental Engineering, Springer N, 13–38. Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-2014-8>.

Lee, Kang San, Jong Ryeul Sohn, and Young Ok Park. 2015. "Filtration Performance Characteristics of Ceramic Candle Filter Based on Inlet Structure of High-Temperature and High-Pressure Dust Collectors." Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 21. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.004>.

Lemes-Rachadel, Priscila, Giulliani Sachinelli Garcia, Ricardo Antonio Francisco Machado, Dachamir Hotza, and João Carlos Diniz da Costa. 2014. "Current Developments of Mixed Conducting Membranes on Porous Substrates." Materials Research 17 (1):242–49. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000175>.

- Leo, Adrian, Shaomin Liu, and João C. Diniz da Costa. 2009. "Development of Mixed Conducting Membranes for Clean Coal Energy Delivery." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3 (4):357–67. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.11.003>.
- Ley, La, Ambiente Atmosf, La Ley, El Decreto, Ambiente Atmosf, El Decreto, Real Decreto, et al. 2013. BOE-A-2004-5117-Consolidado. España.
- Li, Dongfei, Rong Wang, and Tai Shung Chung. 2004. "Fabrication of Lab-Scale Hollow Fiber Membrane Modules with High Packing Density." *Separation and Purification Technology* 40 (1):15–30. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.12.019>.
- Li, Kang. 2007. *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*. Edited by Ltd John Wiley & Sons. Ceramic Membranes for Separation and Reaction. London.
- Liljedahl, Gregory N, and David G Turek. 2004. "Greenhouse Gas Emissions Control By Oxygen Firing in Circulating Fluidized Bed Boilers: Phase Ii – Pilot Scale Testing and Updated Performance and Economics for Oxygen Fired Cfb With Co 2 Capture Final Technical Progress Report Submitted By 2000 Day Hill."
- Linnestad, Aqeel; Hussain Reza; Farzad Anders; Leirpoll Kasper. 2013. "Considerations for a New Coal-Fired Power." Norwegian.
- Lupion, M., B. Navarrete, B. Alonso-Fariñas, and M. Rodriguez-Galan. 2013. "Hot Gas Filters for Coal-Based Power Generation Systems: Operating Experiences." *Fuel* 108. Elsevier Ltd:24–30. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.038>.
- M. Balanguer; J. García; C. Solís; JM. Serra. 2013. "Fast Oxygen Separation Through

SO₂- and CO₂-Stable Dual-Phase Membrane Based on NiFe₂O₄-Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-δ}." ACS Publications. pubs.acs.org/cm%0AFast.

M. Gambini, M. Vellini. 2011. "OXYGEN TRANSPORT MEMBRANES FOR ULTRA-SUPERCRITICAL (USC) POWER PLANTS WITH VERY LOW CO₂ EMISSIONS." In , 1–12. Washington, DC, USA: Proceedings of the ASME 2011 5th International Conference on Energy Sustainability.

M. Lipińska-Chwałek *, G. Pećanac, J. Malzbender. 2013. "Creep Behaviour of Membrane and Substrate Materials for Oxygen Separation Units." Journal of the European Ceramic Society 33 (10):1841–48. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.007>.

Macanás de Benito, Jorge. 2006. "Desarrollo de Nuevas Membranas Compuestas Para La Separación de Iones Metálicos Y Aplicaciones Electroquímicas." Universidad de Barcelona. <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/3233/jmb1de1.pdf;jsessionid=8168F17D1EC9A7F486299FF86BD8F5F1.tdx1?sequence=1>.

Maja. 2010. "Oxy-Fuel Combustion of Solid Fuels." Progress in Energy and Combustion Science 36 (5). Elsevier Ltd:581–625. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.02.001>.

Mancini. 2011. "Systems-Level Design of Ion Transport Membrane Oxy-Combustion Power Plants." California.

Mancini, N. D., and a. Mitsos. 2011. "Conceptual Design and Analysis of ITM Oxy-Combustion Power Cycles." Physical Chemistry Chemical Physics 13 (48):21351. <https://doi.org/10.1039/c1cp23027a>.

Marion. 2011. "Alstom ' S Overview of a Manufacturer ' S Efforts to Commercialize Oxy- Combustion for Steam Power Plants The Alstom Group : A Worldwide

- Leader in Power Generation." In Alstom's Overview of a Manufacturer's Efforts to Commercialize Oxy- Combustion for Steam Power Plants. 2nd International Oxy-Combustion Conference.
- Markewitz, Peter, Josefine Marx, Andrea Schreiber, and Petra Zapp. 2013. "Ecological Evaluation of Coal-Fired Oxyfuel Power Plants -Cryogenic versus Membrane-Based Air Separation." *Energy Procedia* 37. Elsevier B.V.:2864–76. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.172>.
- Martin, E. 2011. "Investigation of Thermal Integration in a Coal-Fired Power Plant with MEA Post-Combustion Carbon Capture."
- Matson, S L, W J Ward, S G Kimura, and W R Browall. 1986. "Membrane Oxygen Enrichment II, Economic Assessment." *Journal Of Membrane Science Elsevier Science Publishers B.V* 29:79–96. https://ac.els-cdn.com/S0376738800820207/1-s2.0-S0376738800820207-main.pdf?_tid=21884fa2-d4f1-11e7-b97e-00000aab0f6b&acdnat=1511951957_215b7ded5a4b697ff3f51c8e6296fcd1.
- Matuszewski, Michael. 2010. "Cost and Performance for Low-Rank Pulverized Coal Oxycombustion Energy Plants." <http://hub.globalccsinstitute.com/sites/default/files/publications/119786/cost-performance-low-rank-pulverized-coal-oxycombustion-energy-plants.pdf>.
- Médecine, Faculté D E, Pierre Et, Marie Curie, and Paris Vi. 2011. "Sun 2011." Sun.
- Meng, Bo, Zhigang Wang, Xiaoyao Tan, and Shaomin Liu. 2009. "SrCo_{0.9}Sc_{0.1}O₃-Perovskite Hollow Fibre Membranes for Air Separation at Intermediate Temperatures." *Journal of the European Ceramic Society* 29 (13):2815–22. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.035>.
- Meng, Guanghu He. 2013. "Performance Degradation and Recovery of YSZ Membrane under the Sulphuric Acid Thermal Decomposition." *The*

University of Sheffield.

- Mitsui, Yoshiaki, Noriyuki Imada, Hirofumi Kikkawa, and Atsushi Katagawa. 2011. "Study of Hg and SO₃ Behavior in Flue Gas of Oxy-Fuel Combustion System." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (SUPPL. 1). Elsevier Ltd:S143–50. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.05.017>.
- Monne. 2015. "Carbon Capture and Storage. The Lacq Pilot."
- Morska, Akademia, Janusz Kotowicz, and Sebastian Michalski. 2012. "Analysis of a Gas Turbine Used in a High Temperature Membrane Air Separation Unit." *Zeszyty Naukowe* 31 (103):128–33.
- Mussatti, Daniel C., Srivastava Ravi, and Paula M. Hemmer. 2002. "Section 4 NO_x Controls NO_x Post- Combustion." *EPA Pollution Control Cost Manual*, no. x.
- Nemitallah, M. A., M. A. Habib, and R. Ben Mansour. 2013. "Investigations of Oxy-Fuel Combustion and Oxygen Permeation in an ITM Reactor Using a Two-Step Oxy-Combustion Reaction Kinetics Model." *Journal of Membrane Science* 432. Elsevier:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.12.028>.
- Nic Lewis. 2015. "How Sensitive Is Global Temperature to Cumulative CO₂ Emissions?" 2015. <https://judithcurry.com/2015/11/30/how-sensitive-is-global-temperature-to-cumulative-co2-emissions/>.
- Nötges, Thomas, Sebastian Hölemann, Nicolas Bayer Botero, and Dirk Abel. 2007. "Objektorientierte Modellierung, Simulation Und Regelung Dynamischer Systeme Am Beispiel Eines Oxyfuel-Kraftwerksprozesses (An Oxyfuel-Power-Plant as an Example for Object Oriented Modelling, Simulation and Control of Dynamic Systems)." *At – Automatisierungstechnik* 55 (5):236–43. <https://doi.org/10.1524/auto.2007.55.5.236>.

- Nuortimo, Kalle. 2015. "State of the Art CFB Technology for Flexible Large Scale Utility Power Production."
- Nwaoha. 2017. "Advancement and New Perspectives of Using Formulated Reactive Amine Blends for Post-Combustion Carbon Dioxide (CO₂) Capture Technologies." *Petroleum* 3 (1). Elsevier Ltd:10–36. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.002>.
- Oettinger, M. 2015. "Capture 1 – Oxy-Combustion Capture." In , edited by M. Oettinger, 1–37. IEA GHG Summer School.
- P.Fernández. 2010. "Xviii.- Calderas, Sobrecalentadores Y Recalentadores."
- Padilla. 2015. "NUEVA TECNOLOGÍA PARA LA SEPARACIÓN DE GASES ATMOSFÉRICOS Y CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO POR APLICACIÓN DE CAMPOS ELECTROMAGNÉTICOS Y FOTOIONIZACIÓN." Escuela Politécnica de Madrid. http://oa.upm.es/10639/1/ANTONIO_JUAREZ_CHICOTE.pdf.
- Paul N. Dyer Steven L. Russek, Dale M. Taylor, Robin E Richards. 2000. "Ion Transport Membrane Technology for Oxygen Separation and Syngas Production.pdf." *Solid State Ionics* 134:13.
- Pfaff, Imo, and Alfons Kather. 2009. "Comparative Thermodynamic Analysis and Integration Issues of CCS Steam Power Plants Based on Oxy-Combustion with Cryogenic or Membrane Based Air Separation." *Energy Procedia* 1 (1). Elsevier:495–502. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.066>.
- Phillip A. Armstrong, Ph.D. 2014. "Development of ITM Oxygen Technology for Low-Cost and Applications For the Period."
- Prakash Rao, and Michael Muller. 2007. "Industrial Oxygen: Its Generation and

Use." 2007 ACEEE Summer Study on Energy Efficiency in Industry, 124–35.
http://aceee.org/files/proceedings/2007/data/papers/78_6_080.pdf.

Prieto. 2008. "CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂ PROCEDENTE DE INSTALACIONES PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA."

Quintrell, Merrill, Ted Foster, and Air Products. 2011. "Integration of Ion Transport Membrane Technology with Oxy-Combustion Power." *Power*, no. September.

Ramasubramanian, Kartik, Hendrik Verweij, and W. S. Winston Ho. 2012. "Membrane Processes for Carbon Capture from Coal-Fired Power Plant Flue Gas: A Modeling and Cost Study." *Journal of Membrane Science* 421–422. Elsevier:299–310. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.07.029>.

Repasky, John M, Vaneric E Stein, and Phillip A Armstrong. 2009. "Ceramic and Coal: ITM Oxygen for Power Generation with Reduced CO₂-Emissions." *Distribution*, 1–24.

Risnes, Håvar. 2002. "High Temperature Filtration in Biomass Combustion and Gasification Processes." In , 1–248. <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:122262/FULLTEXT01.pdf>High.

Robertson, Archie. 2006. "Economic Analysis For Conceptual Design of Supercritical O₂-Based PC Boiler."

Rubin, Edward S, Anand B. Rao, and Michael B Berkenpas. 2007. "Technical Documentation: Oxygen-Based Combustion Systems (Oxyfuels) with Carbon Capture and Storage (CCS)." Carnegie Mellon University Research Showcase @ CMU. <http://repository.cmu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1074&context=epp>.

- Rui, Zebao, Yongdan Li, and Y. S. Lin. 2009. "Analysis of Oxygen Permeation through Dense Ceramic Membranes with Chemical Reactions of Finite Rate." *Chemical Engineering Science* 64 (1):172–79. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.09.022>.
- Santos. 2013. "Development in Oxyfuel Combustion Technologies for Coal Fired Power Plants with CCS." In . Spain: 3rd Oxyfuel Combustion Conference Ponferrada,. http://www.ieaghg.org/docs/General_Docs/Summer_School_2013/S._Santos_Oxyfuel_combustion-_Final_Public_VersionSEC.pdf.
- Scheffknecht, L.A. Al-makhadmeh; J. Maiegr; M. A. Batiha; G. 2017. "Oxyfuel Technology: Oil Shale Desulfurization Behavior during Staged Combustion." *Fuel* 190:229–36.
- Sekine, Yasushi, Kunihisa Sakajiri, Eiichi Kikuchi, and Masahiko Matsukata. 2008. "Release Behavior of Trace Elements from Coal during High-Temperature Processing." *Powder Technology* 180 (1–2):210–15. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.03.012>.
- Serra, José M. 2004. "Universidad Politécnica de Cataluña." UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA.
- Serra, José M., Julio Garcia-Fayos, S. Baumann, F. Schulze-Küppers, and W. A. Meulenber. 2013. "Oxygen Permeation through Tape-Cast Asymmetric All-La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Membranes." *Journal of Membrane Science* 447. Elsevier:297–305. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.030>.
- Singh, Ravi Inder, and Rajesh Kumar. 2016. "Current Status and Experimental Investigation of Oxy-Fired Fluidized Bed." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 61. Elsevier:398–420. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.021>.

- Smith, A.R, and J Klosek. 2001. "A Review of Air Separation Technologies and Their Integration with Energy Conversion Processes." *Fuel Processing Technology* 70 (2):115–34. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00131-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00131-X).
- Spallina, V., D. Pandolfo, A. Battistella, M.C. Romano, M. Van Sint Annaland, and F. Gallucci. 2016. "Techno-Economic Assessment of Membrane Assisted Fluidized Bed Reactors for Pure H₂ Production with CO₂ Capture." *Energy Conversion and Management* 120. The Authors:257–73. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.04.073>.
- Spero. 2014. "Callide Oxyfuel Project: Lessons Learned." Oxyfuel Technologies Pty Ltd., Biloela, Queensland.
- Stadler, Hannes, Franz Beggel, Martin Habermehl, Bernhard Persigehl, Reinhold Kneer, Michael Modigell, and Peter Jeschke. 2011. "Oxyfuel Coal Combustion by Efficient Integration of Oxygen Transport Membranes." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (1). Elsevier Ltd:7–15. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.03.004>.
- Stein, P. Armstrong, T. Foster, D. Bennett V. 2009. "ITM Oxygen: Taking the Next Step." In , edited by V. Stein. *Air Product*.
- Subbarao, E C, Maiti, H S. 1984. "Solid Electrolytes with Oxygen Ion Conduction." *Solid State Ionica* 11:317–38. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(84\)90024-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(84)90024-9).
- Sunarso, J., S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenber, S. Liu, Y. S. Lin, and J. C. Diniz da Costa. 2008. "Mixed Ionic-Electronic Conducting (MIEC) Ceramic-Based Membranes for Oxygen Separation." *Journal of Membrane Science* 320 (1–2):13–41. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.074>.
- Sundkvist, Sven Gunnar, Alstom Power, Niels Peter Thorshaug, and Norsk Hydro Asa. 2001. "AZEP - Development of an Integrated Air Separation Membrane -

- Gas Turbine." Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, 52–57. <http://www.entek.chalmers.se/~anly/symp/01sundkvist.pdf>.
- Tan, Xiaoyao, Zhigang Wang, Hua Liu, and Shaomin Liu. 2008. "Enhancement of Oxygen Permeation through La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-??} Hollow Fibre Membranes by Surface Modifications." *Journal of Membrane Science* 324 (1–2):128–35. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.008>.
- Textos científicos. 2006. "Los Sólidos Iónicos | Textos Científicos." 2006. <https://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/enlace-ionico/solidos-ionicos>.
- Tonziello, Jacopo, and Michela Vellini. 2011. "Oxygen Production Technologies for IGCC Power Plants with CO₂ Capture." *Energy Procedia* 4 (i). Elsevier:637–44. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.099>.
- Tranier, Jean Pierre, Richard Dubettier, Arthur Darde, and Nicolas Perrin. 2011. "Air Separation, Flue Gas Compression and Purification Units for Oxy-Coal Combustion Systems." *Energy Procedia* 4. Elsevier:966–71. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.143>.
- Turner, James H, John D Mckenna, John C Mycock, Arthur B Nunn, and William M Vatavuk. 1998. "Capítulo 1 Filtros Y Casas de Bolsas." *Epa capitulo 1*:1–30.
- U.S_RX. n.d. "Laboratorio de Rayos X: Equipamiento." Accessed December 12, 2017. <http://investigacion.us.es/scisi/sgi/servicios/area-de-rayosx/equipamiento>.
- US_microscopía. n.d. "Microscopía: Equipamiento." Accessed December 12, 2017. <http://investigacion.us.es/scisi/sgi/servicios/microscopia/equipamiento>.

- Utt, J., and R. Giglio. 2012. "Technology Comparison of CFB versus Pulverized Fuel Firing for Utility Power Generation." *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* 112 (6):449–54.
- Van, G. 2008. "Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants."
- Veatch, Black; 2004. "Final Start-up Modifications Report for the JEA Large-Scale CFB Combustion Demonstration Project." *Combustion*.
- Vejahati, Farshid, Zhenghe Xu, and Rajender Gupta. 2010. "Trace Elements in Coal: Associations with Coal and Minerals and Their Behavior during Coal Utilization - A Review." *Fuel* 89 (4). Elsevier Ltd:904–11. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.06.013>.
- Vengoechea, A. 2012. "Las Cumbres de Las Naciones Unidas Sobre Cambio Climático." *Friederich Ebert Stiftung*, 1–6. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Las+cumbre+s+de+las+Naciones+Unidas+sobre+cambio+clim?tico#0>.
- Vente, J.F. 2009. "The Design of a Full Scale Membrane Module for the Production of Oxygen." In *Chemistry of Materials*, 1–5. ECN.
- Vente van, Jaap F, Wim.G. Haije, Ruud Ijpelaan, and Frans T Rusting. 2006. "On the Full-Scale Module Design of an Air Separation Unit Using Mixed Ionic Electronic Conducting Membranes." *Journal of Membrane Science* 278 (November):66–71. [file://iwes002/Bibliothek\\$/02/pdf-Paper/V/Vente2006a.pdf](file://iwes002/Bibliothek$/02/pdf-Paper/V/Vente2006a.pdf).
- Verbaere, V., M. Förster, and R. Kneer. 2011. "Heat Exchanger Design for an Oxyfuel-Process Utilizing Oxygen from an O₂ Transport Membrane." 2nd ICEPE - Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants, no. April.

- <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4775.7205>.
- Viguri. 2010. "Chemical Process Design." España.
- Villanueva, A. 2015. "ANÁLISIS ECONÓMICO DE PROCESOS QUÍMICOS (Parte I): Análisis de Inversiones." Sevilla.
- Wall. 2009. "An Overview on Oxyfuel Coal Combustion-State of the Art Research and Technology Development." *Chemical Engineering Research and Design* 87 (8):1003–16. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2009.02.005>.
- Wall, Terry F. 2007. "Combustion Processes for Carbon Capture." *Proceedings of the Combustion Institute* 31 I:31–47. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.123>.
- Wall, Terry, Rohan Stanger, and Stanley Santos. 2011. "Demonstrations of Coal-Fired Oxy-Fuel Technology for Carbon Capture and Storage and Issues with Commercial Deployment." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (SUPPL. 1). Elsevier Ltd:S5–15. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.03.014>.
- Wang, Hongwei, Jianguo Wen, Dean J. Miller, Qibin Zhou, Mohan Chen, Ho Nyung Lee, Karin M. Rabe, and Xifan Wu. 2016. "Stabilization of Highly Polar BiFeO₃-like Structure: A New Interface Design Route for Enhanced Ferroelectricity in Artificial Perovskite Superlattices." *Physical Review X* 6 (1):1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.6.011027>.
- "Web of Science - Please Sign In to Access Web of Science." n.d. Accessed December 3, 2017. <http://login.webofknowledge.com/error/Error?Src=IP&Alias=WOK5&Error=IPErr&Params=&PathInfo=%2F&RouterURL=http%3A%2F%2Fwww.webofknowledge.com%2F&Domain=.webofknowledge.com>.

Xiong, Jie, Haibo Zhao, Chao Zhang, Chuguang Zheng, and Peter B. Luh. 2012. "Thermoeconomic Operation Optimization of a Coal-Fired Power Plant." *Energy* 42 (1). Elsevier Ltd:486–96. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.03.020>.

Xiong, Jie, Haibo Zhao, and Chuguang Zheng. 2012. "Thermoeconomic Cost Analysis of a 600MW E Oxy-Combustion Pulverized-Coal-Fired Power Plant." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 9. Elsevier Ltd:469–83. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.05.012>.

Yantovski, E., J. Gorski, B. Smyth, and J. Ten Elshof. 2004. "Zero-Emission Fuel-Fired Power Plants with Ion Transport Membrane." *Energy* 29 (12–15 SPEC. ISS.):2077–88. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.03.013>.

Yukun. 2012. "CO₂ Capture from Oxy-Fuel Combustion Power Plants." *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2):156–214.

Z. Fan; S. Goidich; A. Robertson¹, S. Wu. 2006. "Ultr-Supercritical Pressure CFB Boiler Conceptual Design Study."

Zeng, Y., S. Tamhankar, N. Ramprasad, F. Fitch, D. Acharya, and R. Wolf. 2003. "A Novel Cyclic Process for Synthesis Gas Production." *Chemical Engineering Science* 58 (3–6):577–82. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00582-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00582-1).

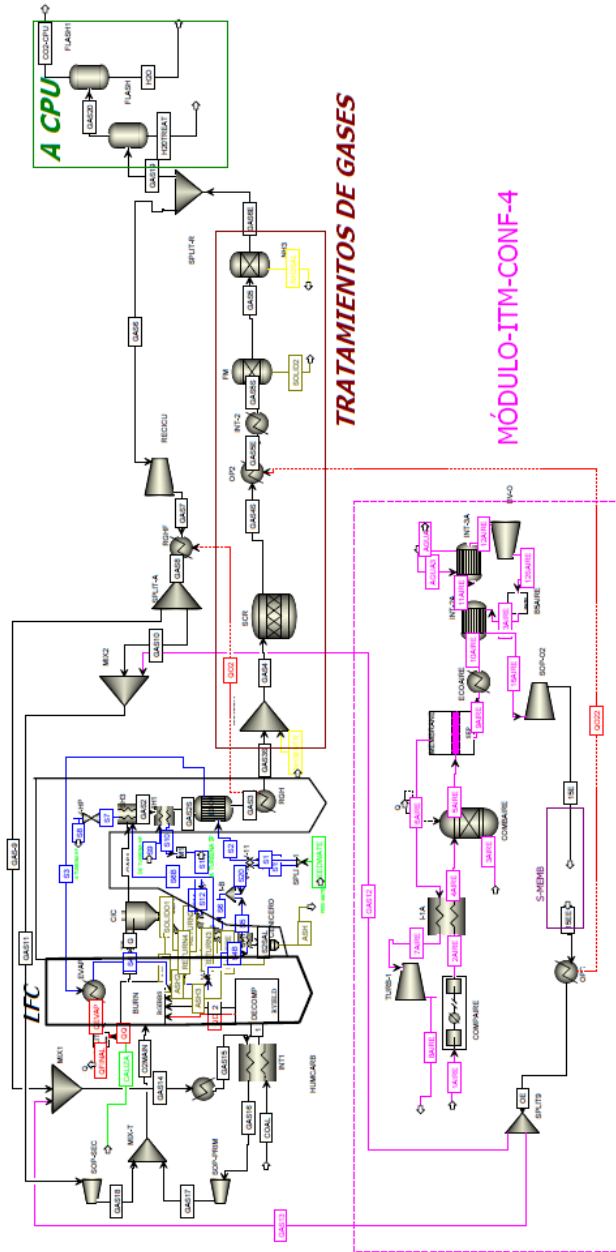
ZEP Future CCS. 2017. "Future CCS Technologies."

Zhu, Xuefeng, Shumin Sun, You Cong, and Weishen Yang. 2009. "Operation of Perovskite Membrane under Vacuum and Elevated Pressures for High-Purity Oxygen Production." *Journal of Membrane Science* 345 (1–2):47–52. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.08.020>.

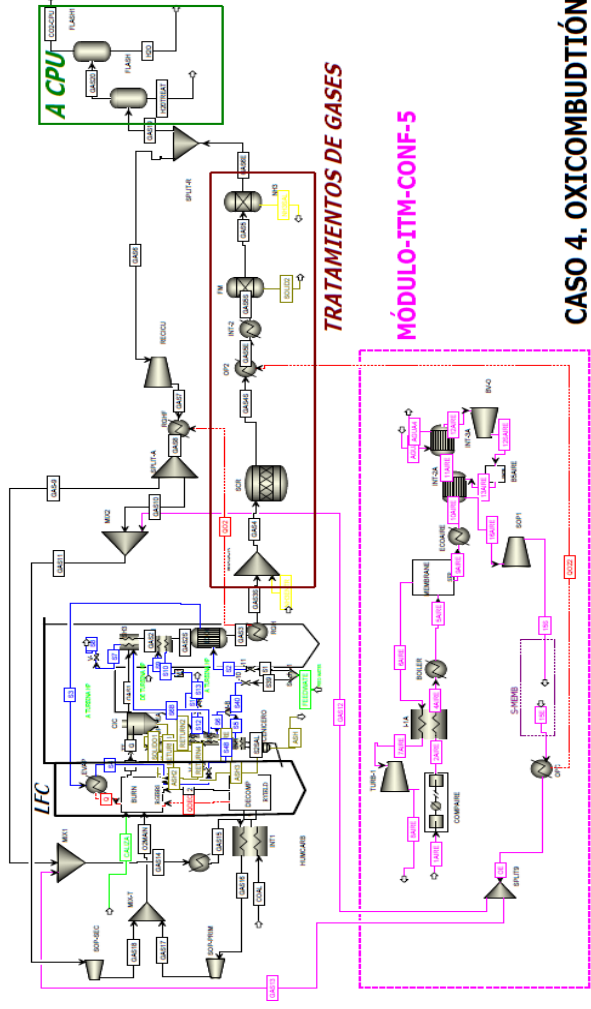
ANEXOS



ANEXO I. MODELOS DE CASOS DE ESTUDIO

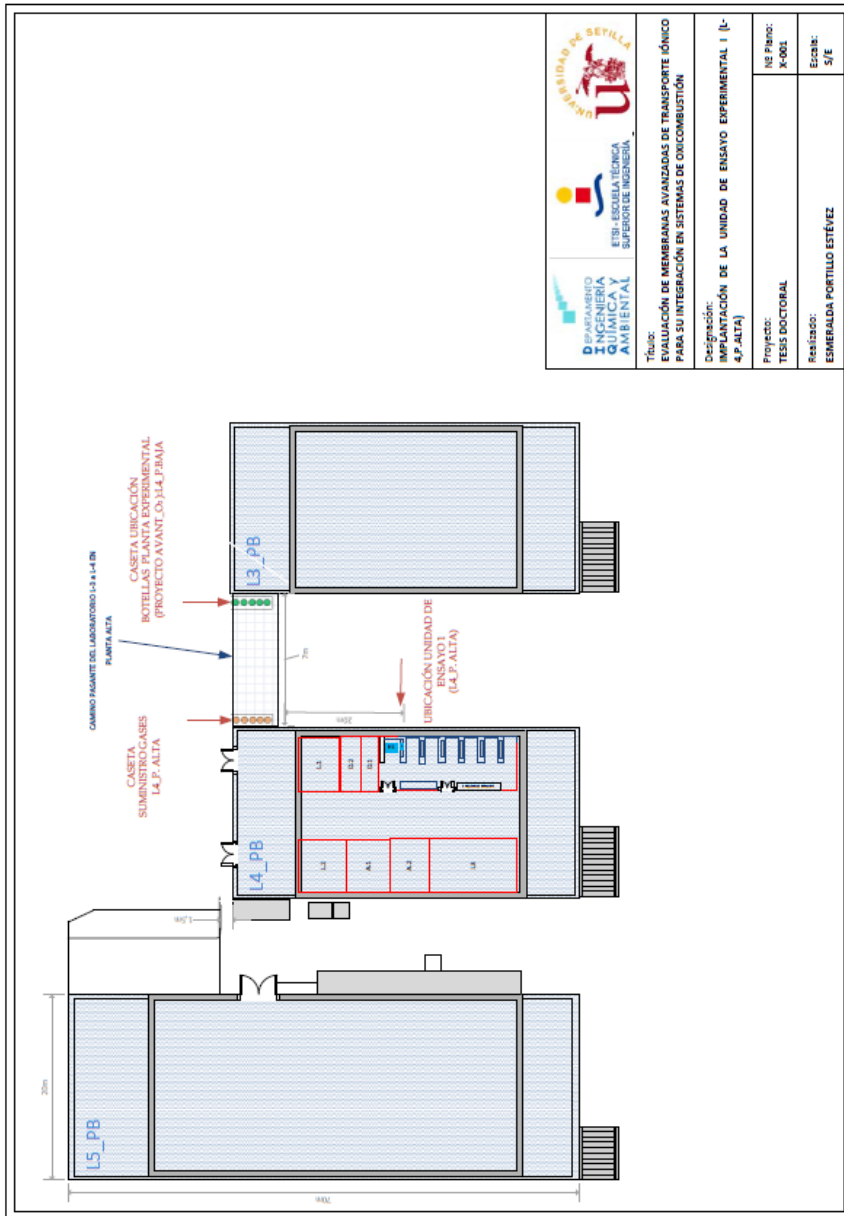


CASO 3. OXICOMBUSTIÓN + ITM CONF-4



CASO 4. OXICOMBUSTIÓN + ITM CONF-5

ANEXO II. PLANOS



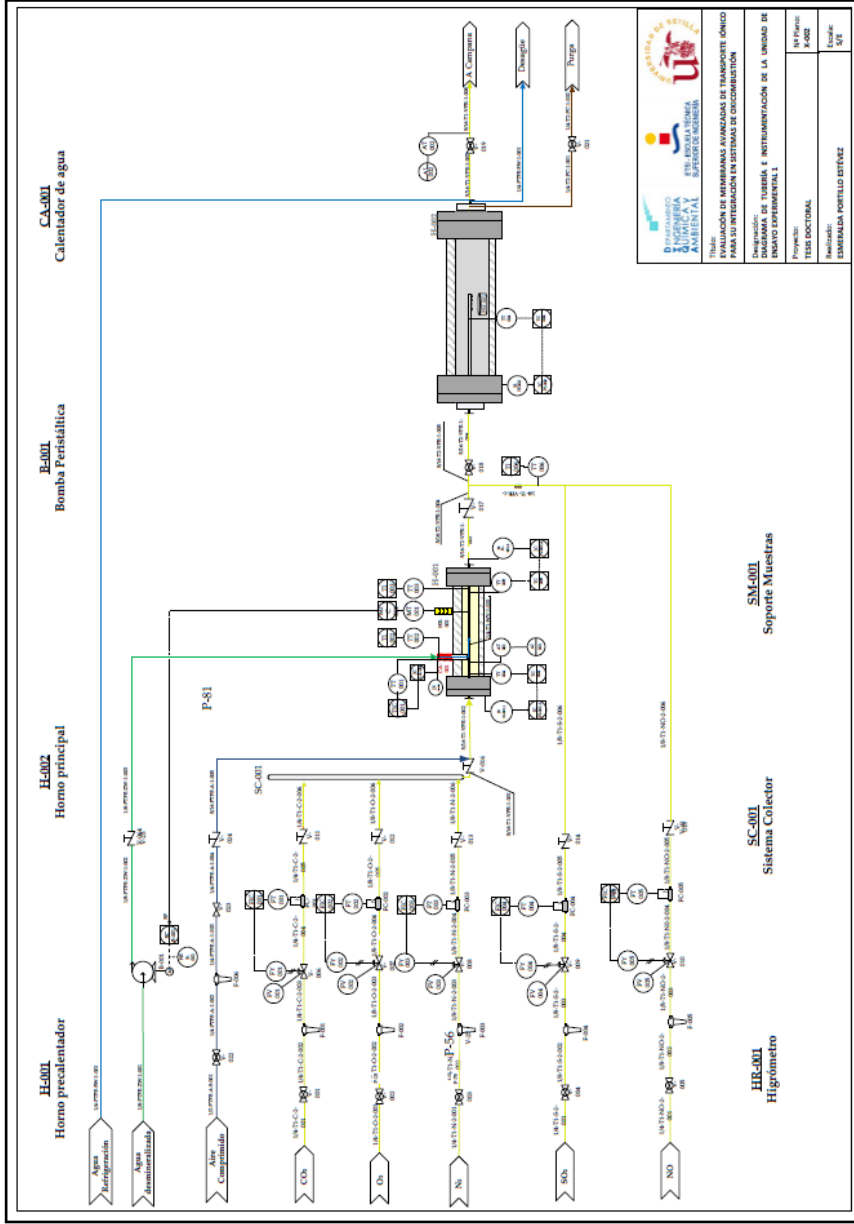
Título:
IMPLEMENTACIÓN DE MEMBRANAS AVANZADAS DE TRANSPORTE IÓNICO PARA SU INTEGRACIÓN EN SISTEMAS DE ORCOMBUSTIÓN

Designación:
IMPLEMENTACIÓN DE LA UNIDAD DE ENSAYO EXPERIMENTAL I (L-4.P. ALTA)

Proyecto:
 Nº Plano:
 X-001

Resúmen:
 ESMERALDA PORTILLO ESTÉVEZ

Escala:
 5/E



Título: EVALUACIÓN DE MEMBRANAS AVANZADAS DE TRANSPORTE ÓSMICO PARA SU INTEGRACIÓN EN SISTEMAS DE COEXTRACCIÓN
Departamento: DE TUBERÍA E INSTRUMENTACIÓN EN LA UNIDAD DE ENSAYO EXPERIMENTAL 1
Proyecto: TESIS DOCTORAL
Alumno: EMERSON PORTILLO ESTÉVEZ

ANEXO III. LISTAS Y HOJAS DE CAMPO
