

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

Este trabajo de tesis estudia un nuevo método de purificación de gas de síntesis en plantas de gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC), cuyo fin es el aumento del rendimiento energético del proceso, de forma que se disminuya la cantidad de dióxido de carbono emitido a la atmósfera, sin disminuir la producción de energía.

Se postula la absorción del componente sulfurado mayoritario que acompaña al gas, en una mezcla de óxidos metálicos sólidos, donde se fija por reacción química. Este sólido es posteriormente regenerado y recirculado al sistema.

La ventaja de este método frente a los actuales es que puede operar en las condiciones de salida del gas de los reactores donde se obtiene, a alta temperatura y presión, por lo que se evita su enfriamiento, y ello hace factible el aprovechamiento de contenido energético correspondiente a ese salto térmico, aumentando la eficiencia global del sistema, contribuyendo así a la reducción en la emisión de gas de efecto invernadero.

1.1. FUENTES DE ENERGÍA.

A partir de la crisis del petróleo de 1973, se vio la necesidad de combustibles alternativos, y desarrollar tecnología para ellos. Las alternativas fueron el combustible nuclear, el gas natural, y fuentes no convencionales como la solar, eólica, biofuel, producción de metano para uso doméstico, etc. Sin embargo, ninguna de ellas se ha demostrado viable como solución a largo plazo para absorber la creciente demanda de energía. La nuclear ofrecía posibilidades de cubrirlas, pero en la práctica, después del accidente de Chernobyl, en Abril de 1986, la mayoría de los países occidentales ralentizaron o sencillamente suspendieron sus programas nucleares. El gas natural, con reservas limitadas, puede dar lugar a otra crisis como la del petróleo. La producción de energía con el gas natural como única fuente no puede ser una solución a largo plazo. La generación a partir de la fuente solar, eólica, etc., necesita todavía de un significativo desarrollo tecnológico antes de poder absorber los requerimientos de cantidad actuales. Los recursos renovables, tales como el metano, biomasa, madera, etc., no pueden absorber tampoco toda la demanda industrial y doméstica. Estas limitaciones de los otras posibilidades hacen que se esté volviendo al carbón para la producción de energía eléctrica.

Las reservas de carbón, con su abundancia relativa en todo el mundo, comparada con las otras fuentes, puede suministrar suficiente energía durante mucho tiempo si se desarrolla la tecnología suficientemente limpia y eficiente que se necesita para obtener energía eléctrica.

El carbón suministra actualmente la tercera parte de la energía consumida en el mundo, con una distribución no homogénea de su empleo, representando el 50% en Asia, la tercera parte en los países que conformaban Europa del Este y la Unión Soviética, así como en Estados Unidos, siendo menor en el resto. Las proyecciones para el año 2010, suponiendo que se mantiene el ritmo de crecimiento actual, se sitúan en 16000 MTEC (millones de toneladas equivalentes de carbón) [McConville, 1996].

Según estas previsiones, el carbón incrementa su porción del total, así como el gas natural, mientras que el petróleo y la energía nuclear disminuyen ligeramente. El mayor crecimiento tanto en el nivel global de energía como en el consumo de combustible sólido, se da en Asia, mientras que en Europa, Norteamérica y en los países de la OCDE del Pacífico se produce un pequeño incremento en el consumo de combustible sólido. En América Latina se da un aumento a casi el doble del consumo de carbón, siendo todavía pequeño comparado con otras regiones. El gas natural se hace más importante en todos los lugares, especialmente en Europa occidental y en Norteamérica, donde su uso sobrepasará al del carbón.

Se muestra en la figura 1.1 la previsión de uso de carbón, hasta el 2010, con mayor detalle. El mayor incremento se da en Asia, debido especialmente al aumento en China, de más de 1000 MT por año. Otras partes de Asia, también incrementarán su producción, en particular India, donde el carbón propio se usará

para satisfacer su demanda interna, Indonesia y Vietnam, ambos dirigidos a la exportación. Colombia y Venezuela en América latina incrementarán su producción. Australia tiene previsto un incremento considerable, dirigido especialmente a la exportación, de unas 290 MTC para el 2010. En Estados Unidos y Canadá crece, pero a un ritmo menor que el habido hasta ahora, esencialmente para exportación. En Europa occidental la producción disminuirá, al contrario que en la del Este, donde aumentará, pese a un bache inicial.

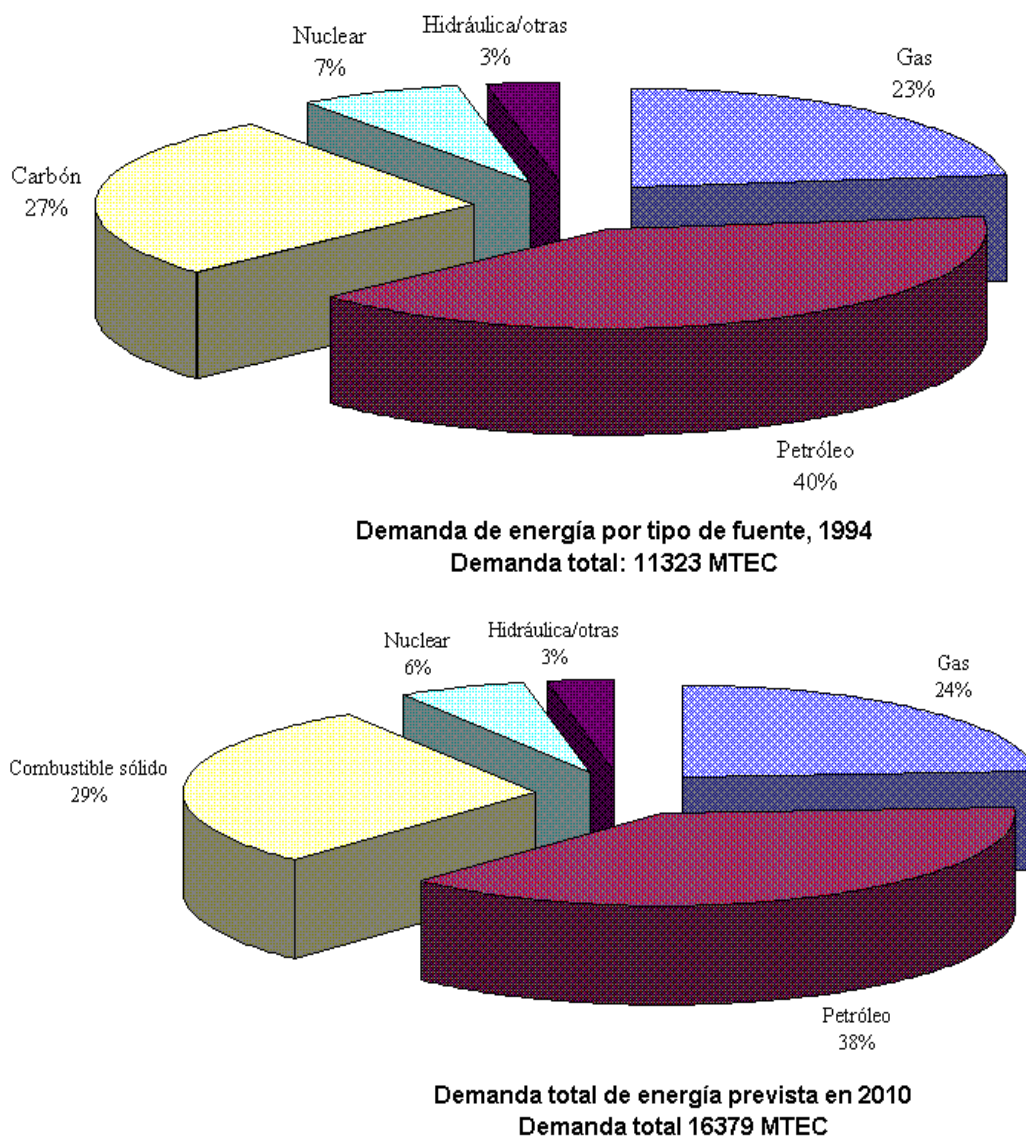


Figura 1.1. Evolución prevista de la demanda de los diferentes tipos de energía. En 2010 se ha incluido en el combustible sólido la biomasa de la zona de la Unión Europea y los antiguos países de la Unión Soviética [McConville, 1996].

1.2. ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE.

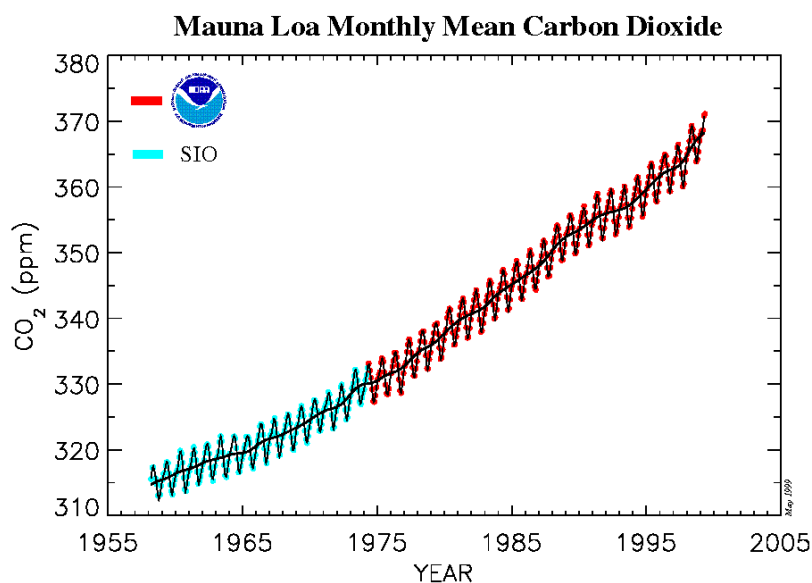
Es reciente [Gribbin, 1991], [Turekian, 1996] el cambio en la percepción del problema del efecto invernadero por parte de la población. Se ha pasado de la actitud de “esperar y ver” para preocuparse del problema cuando hubiera indicios reales de cambio climático, a la de declaraciones dramáticas acerca de las consecuencias que con seguridad se iban a producir a corto plazo. A finales de mayo de 1988 se celebró la conferencia internacional de Toronto “La Atmósfera Cambiante”, con participación de

políticos y científicos de 48 países, representantes de 50 agencias internacionales y 47 organizaciones privadas. La reunión fue auspiciada por el gobierno de Canadá, y financiada por la Organización Meteorológica Mundial y el Programa Ambiental de la Naciones Unidas (UNEP). Los delegados indicaron que la temperatura media mundial aumentaría 4°C en los próximos 40 años, lo que causaría una subida del nivel del mar de 140 cm. Este cambio climático explicaba la sequía de África y las inundaciones en otros lugares. Como conclusión de esta conferencia se urgía a actuar de forma apremiante.

Los especialistas en cuestiones climáticas son proclives a afirmar que el clima está siempre cambiando, siendo el grado de variación considerando cualquiera de las escalas temporales humanas, de hecho pequeño. La diferencia entre el frío de la edad glacial más reciente (finalizada hace unos 10.000 años) y las condiciones actuales, es de unos 3°C. Las características climáticas actuales son las de un interglacial, esto es, un intervalo de diez a veinte mil años entre dos edades glaciales cuya duración es de unos cien mil años.

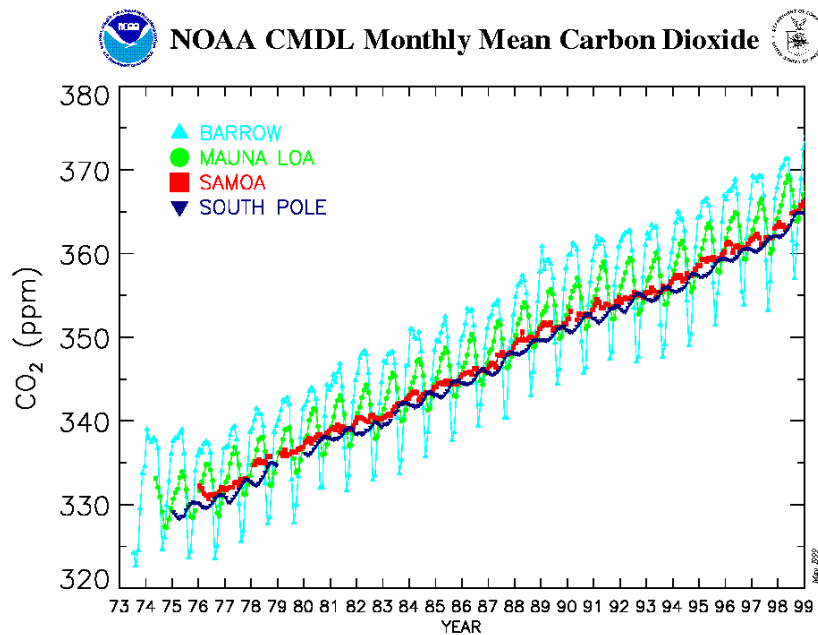
El período más caluroso del interglacial actual tuvo lugar hace unos 6.000 años. Pudiera no ser una coincidencia que fuera la época en que la humanidad comenzó a dar los primeros pasos por la senda de la civilización. Ese calor, el más acentuado desde la edad glacial, sólo se debía a una temperatura de un grado Celsius más de la que prevalecía en la época de 1880, y a medio grado más de la que había en la década de 1980. En la primera década del siglo XXI hará en el mundo más calor del que ha hecho en cualquier otra época desde el comienzo de la última edad glacial, hace más de cien mil años. Se mire como se mire hay que reconocer que se trata de una perturbación antropógena importante.

En las figuras 1.2-a y 1.2-b, se muestra la pauta de crecimiento sostenido del contenido de CO₂ en la atmósfera, tanto a nivel local (en medio del océano Pacífico, islas Hawaii), como a nivel global, con las oscilaciones anuales que no enmascaran la media. [Tans, 2001]



Atmospheric carbon dioxide monthly mean mixing ratios. Data prior to May 1974 are from the Scripps Institution of Oceanography (blue), data since May 1974 are from the National Oceanic and Atmospheric Administration (red). A long-term trend curve is fitted to the monthly mean values. Principal investigators: Pieter Tans, NOAA CMDL Carbon Cycle Group, Boulder, Colorado, (303) 497-6678, ptans@cmdl.noaa.gov, and Charles D. Keeling, SIO, La Jolla, California, (619) 534-6001.

Figura 1.2.a. Datos experimentales de concentración de CO₂ en la atmósfera de las islas Hawai [Tans, 2001]



Atmospheric carbon dioxide mixing ratios determined from the continuous monitoring programs at the 4 NOAA CMDL baseline observatories. Principal investigator: Pieter Tans, NOAA CMDL Carbon Cycle Group, Boulder, Colorado, (303) 497-6678. ptans@cmdl.noaa.gov.

Figura 1.2-b. Datos experimentales de concentración de CO₂ en la atmósfera, recogidos en diferentes puntos del globo [Tans, 2001].

1.3. EVALUACIÓN DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS ACTUALES SOBRE EL CAMBIO CLIMÁTICO.

Las conclusiones del informe de la ONU sobre el cambio climático [Barron, 1995], obtenidas a partir del uso de modelos GCM (General Circulation Model), utilizados para la predicción meteorológica, y en los que se introducen las hipótesis de un aumento de los gases de efecto invernadero, obtenidos extrapolando datos experimentales como los que se muestran en las figuras anteriores, junto con el papel del mar (inercia térmica, corrientes marinas de ascenso de aguas profundas), biosfera (vegetación terrestre, cultivos agrícolas, fitoplancton marino), tectónica de placas (al menos en la posibilidad de emisiones volcánicas, pero no otras tales como la eliminación de gases en las placas que pasan al manto interior), ciclos solares (de frecuencia de manchas solares, de propagación de las ondas o mareas de materia en la superficie del sol), y otros fenómenos, son las que se muestran a continuación, notándose en muchas de ellas el efecto que causa el incremento del CO₂ antropogénico:

Efectos virtualmente ciertos:

- Gran enfriamiento de la estratosfera debido al incremento de CO₂ y a la disminución del ozono. El inicio de tal enfriamiento ha sido predicho por los modelos y observado en la estratosfera superior.

Efectos muy probables:

- Calentamiento global de la superficie a mediados del siglo XXI. La mejor estimación disponible predice un incremento de 0.5 a 2°C en el período del 1990 al 2050 debido al incremento en la concentración de gases de efecto invernadero solamente, si se asume que no se realiza ninguna acción significativa para reducir su emisión. La mejor estimación del incremento de temperatura para

un cambio climático que alcance el equilibrio con una concentración de CO₂ doble de la que había en la época preindustrial, es de 1.5 á 4.5°C, siendo 2.5°C la estimación más probable.

- Incremento de la precipitación media global. La distribución de este cambio es menos cierta.
- El hielo del mar del hemisferio norte se reducirá. La magnitud de este cambio depende de la del calentamiento, y la reducción en la extensión será más evidente en las estaciones de transición. Los cambios en la extensión del hielo marino del hemisferio sur, y el tiempo en que se llevará a cabo son menos ciertos.
- La temperatura de invierno de las tierras árticas experimentará una subida.
- El nivel marino global aumentará a ritmo creciente, aunque con alguna probabilidad el ritmo de subida puede no ser significativamente mayor que el actual. Las estimaciones más razonables dan un incremento de nivel de 5 á 40 cm para el año 2050, frente a uno de 5 á 12 cm. si se tuviese una velocidad de crecimiento como la del siglo pasado.
- La variabilidad solar en los próximos 50 años no será comparable a los efectos producidos por el incremento de los gases invernadero.

Efectos probables:

- La sequía en latitudes medias del hemisferio norte aumentará.
- Las precipitaciones en las altas latitudes se incrementarán, con los efectos potenciales de realimentación en la circulación de la corriente marina y de mayor precipitación de nieve en los balances de masa de los casquetes polares.
- Las regiones antárticas y del norte del océano Atlántico experimentarán un calentamiento global inferior a la media.
- Las erupciones volcánicas pueden dar lugar a enfriamientos transitorios de poca duración.

Efectos inciertos:

- Pueden ocurrir cambios en la variabilidad del clima. Todavía no hay una evidencia clara de cómo puede alterarse la variabilidad interanual debida a los gases invernadero, pero existe el potencial de múltiples y complicados, incluso antiintuitivos, cambios en la variabilidad.
- Los cambios a escala regional (100-200 km) pueden ser diferentes de los globales.
- La intensidad de las tormentas tropicales puede cambiar.
- Los detalles de los cambios climáticos en los próximos 25 años son inciertos.
- Se espera que actúen las realimentaciones de la biosfera sobre el clima, pero cuánto puedan amplificar o moderar los cambios es todavía una incógnita.

En las simulaciones con los modelos los autores parten de varios escenarios, en los que varían las condiciones iniciales -por ejemplo, la estimación de cómo cambiarán las emisiones de gases de efecto invernadero-. Con todos estos escenarios el resultado es que las temperaturas crecerán entre 1.4 y 5.8 grados entre el año 1990 y el 2100. En el informe de hace cinco años este aumento se estimaba en entre 1 y 3.5 grados [Barron, 1995].

En virtud de este tipo de estudios y resultados se está dirigiendo la acción internacional, que marca unos plazos para implementar la tecnología adecuada que permita paliar en lo posible estos efectos. Así en Río de Janeiro se celebra en Junio de 1992 la Cumbre de la Tierra donde se aprueba la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, plasmándose la cada vez más acuciante necesidad de actuación para moderar la acusada variación climática en la que el planeta está inmerso.

El órgano supremo de la convención es la Conferencia de las Partes (CdP), que se ha de reunir cada año, a partir de la primera, celebrada en Berlín en 1995, e incluye a todos los países que han ratificado la convención. La función de la CdP es promover y examinar la aplicación de la Convención. Periódicamente examinará los compromisos en vigor, a la luz del objetivo de la Convención, de la evolución de los conocimientos científicos, y de la eficacia de los programas nacionales sobre el cambio climático. En su tercer período de sesiones en 1997, aprobó el protocolo de Kioto, que contiene compromisos más enérgicos en relación con las emisiones de los países desarrollados, para el período posterior al 2000.

Los aspectos más relevantes del protocolo de Kioto son:

Refuerza las medidas internacionales en respuesta al cambio climático. Este instrumento, legalmente vinculante por primera vez en la historia, pone límites a las emisiones de los principales gases de efecto invernadero en los países más prósperos. Son 39 los países que en primera instancia se comprometen a limitar sus emisiones durante el período 2008-2012. El objetivo del protocolo es que, deteniendo e invirtiendo la tendencia ascendente de las emisiones de los gases de efecto invernadero comenzada en estos países hace 150 años, la comunidad internacional pueda acercarse más a la consecución del objetivo último de la Convención: “Impedir las interferencias antropógenas peligrosas en el sistema climático”.

Los países desarrollados se comprometen a reducir sus emisiones colectivas de los seis principales gases con efecto invernadero en no menos del 5%. El objetivo de este grupo se alcanzará mediante reducciones del 8% por parte de Suiza, la mayoría de los estados de Europa central y oriental, y la Unión Europea (ésta atenderá a este objetivo distribuyendo diferentes porcentajes a sus estados miembros), el 7% por parte de EUA, y 6% por parte de Canadá, Hungría, Japón, y Polonia. Rusia, Nueva Zelanda y Ucrania deberán estabilizar sus emisiones, mientras que Noruega podría aumentarlas hasta en un 8% e Islandia en un 10%. Los seis gases se agruparían en un conjunto, y las 10 reducciones de cada uno de esos gases se traducirían en ‘CO₂ equivalente’, que luego se suman y dan una cifra única.

El objetivo de cada país en materia de emisiones deberá alcanzarse en el período del 2008 al 2012. Este objetivo se calculará haciendo un promedio de cinco años. Se deberán haber hecho ‘avances demostrables’ para el año 2005. Las reducciones de los tres gases más importantes –dióxido de carbono, metano y óxido nitroso (N₂O)- se medirán con relación a 1990, tomado como año de base (con la excepción de algunos países con economías en transición). Las reducciones en los tres gases industriales persistentes –hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF₆)- pueden medirse en relación con un año base que podría ser 1990 ó 1995.

Los niveles de emisiones aumentarían en caso de no existir un protocolo, por lo cual el porcentaje real de reducción de tales emisiones deberá ser superior al 5%. Si se compara con el año 2000, las reducciones totales serán equivalentes al 10% aproximadamente. Ello se debe a que muchos países industrializados no han logrado atender a su meta anterior, no vinculante, de restituir para el año 2000 el nivel de emisiones de 1990. El objetivo del protocolo sería una reducción del 30% con relación a los niveles de emisiones que podrían esperarse para el año 2010, en caso de no existir medidas de control de las emisiones.

1.4. EL COMPROMISO DE ESPAÑA EN EL PROTOCOLO DE KYOTO.

El objetivo del gobierno español para las emisiones de CO₂ fue, en un principio, aumentarlas en un 14% para el año 2000 respecto a 1990, y en un 24.74% para el 2010 respecto al mismo año. Tras la firma del protocolo de Kyoto, España entra dentro de los países de la UE que tiene asignada una reducción global del 8% para el período 2008-2010, respecto del año base 1990. Una vez efectuado el reparto interno entre los países comunitarios, el compromiso de España se fija en incrementar un máximo de un 15% sus emisiones de CO₂ para el periodo 2008-2012, respecto de 1990.

1.5. ESTRATEGIA COMUNITARIA. PROGRAMAS RELACIONADOS CON LA REDUCCIÓN DE EMISIONES.

Principal responsable del efecto invernadero, el CO₂ arrojado a la atmósfera proviene casi en un 70% del mundo industrializado. La parte de la Unión Europea en las emisiones mundiales es del 13%. La de EUA del 23% y la del Japón del 5%. Los países de Europa central y oriental y la CEI contribuyen con un 25%. Los países en desarrollo, cuya contribución es escasa hasta el momento, deberían no obstante conocer el aumento más espectacular durante los años venideros. Por ello es necesario que todos los países, desarrollados o no, participen en el esfuerzo de las emisiones de CO₂. Basándonos en las emisiones en toneladas de CO₂ por habitante, la Unión Europea y Japón presentan índices menores (8.76 y 9.36 toneladas de CO₂ por habitante y año, frente a países como EUA (20.05 T/hab. Año), Australia (16.57) o Canadá (15.67). Los niveles de emisión por habitante en la Unión Europea son, sin embargo, dos veces superiores a la media mundial (3.97 T/ Habitante Año).

Consciente de su parte de responsabilidad en el fenómeno de recalentamiento climático, la UE se comprometió, el 29 de Octubre de 1990, a estabilizar para el año 2000 sus emisiones totales de CO₂ al nivel de 1990. Para ganar esta difícil apuesta la UE ha desarrollado una estrategia basada en una disminución de la demanda de energía, un aumento de la eficiencia energética, y en una modificación de las fuentes de energía utilizadas. Se estima en Bruselas que estos objetivos, que comprometen a la vez a familias y a empresas, solamente podrán alcanzarse estimulando el desarrollo de tecnologías e infraestructuras en los sectores de la energía y los transportes, e incitando a una modificación de los comportamientos. Las medidas que componen la estrategia comunitaria, presentada por la Comisión el 13 de mayo de 1992, responden a estos imperativos. Dichas medidas son esencialmente de orden fiscal y energético.

a) Aspecto fiscal.

En lo referente a la modificación de los comportamientos en materia de consumo y energía, la UE ha elegido la vía fiscal, presentando el 27 de mayo de 1992, una propuesta de directiva dirigida a instaurar una tasa sobre las emisiones de CO₂, y sobre la energía. El componente energía de esta tasa tiene como objetivo comprometer, por el impacto sobre los precios, a las familias y a las empresas en un esfuerzo de utilización más racional de las fuentes energéticas disponibles. El componente CO₂ pretende aumentar la competitividad de las fuentes energéticas – en especial de las fuentes energéticas renovables-, que se revelan las más favorables a la vista del objetivo de la estabilización de las emisiones y, por lo tanto, estimular su desarrollo en las utilidades tanto domésticas como industriales.

La tasa queda definida y establecida a nivel comunitario, pero sus modalidades de concepción y de recaudación dependerán de los estados miembros.

La introducción de esta ecotasa corre el riesgo de mermar la competitividad de las empresas de la UE, exponiéndolas a la competencia de industrias situadas en terceros países que no apliquen una tasa similar o un dispositivo equivalente. Por esta razón la UE propone que la aplicación de la ecotasa se subordine al establecimiento de una tasa similar, o de medidas con un efecto financiero equivalente en los demás países de la OCDE.

Después del tiempo transcurrido desde su propuesta, la ecotasa continúa enfrentándose a la hostilidad de los medios industriales y suscitando disensiones.

b) Aspecto energético.

Tratándose del desarrollo de la tecnología y de las infraestructuras, la UE había tomado ya una serie de iniciativas antes de la presentación de la estrategia de lucha contra el aumento del efecto invernadero. Se trata, especialmente, de los programas JOULE, THERMIE y SAVE, lanzados en el marco de la política comunitaria de investigación y desarrollo, así como el libro verde relativo al impacto de los transportes sobre el medio ambiente. Estas iniciativas pretenden favorecer el desarrollo de fuentes de energía alternativas no contaminantes, aumentar la eficacia energética de las instalaciones domésticas e

industriales, promover infraestructuras de transporte respetuosas con el medio ambiente, así como optimizar las técnicas en materia de consumo y economía de energía.

1.6. INSERCIÓN DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN ORIGEN DE LA TESIS EN LOS PROGRAMAS JOULE Y THERMIE.

Esta tesis se ha realizado en el ámbito de los proyectos financiados por la Unión Europea:

'Development and testing of high temperature, high pressure regenerative and continuous desulphurisation process for integrated gasification combined-cycle concepts' JOU2-CT92-0157. Dentro del Proyecto JOULE-II 'Combined Cycle Project'. Subprograma: 'Minimum Emission Power Production from Fossil Fuels'.

'Hot gas desulphurization for advanced power generation systems'. ECSC nº 7220-ED/027.

1.7. ALTERNATIVAS EN EL COMBUSTIBLE PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA.

El carbón compite con la energía nuclear, la hidroelectricidad, y el gas natural para el suministro energético de base.

La energía nuclear no emite gases ácidos ni dióxido de carbono. Sin embargo origina la percepción de riesgo, de dificultades en la deposición de los residuos radiactivos, así como de altos costes de capital. Se han anunciado moratorias en este tipo de energías en varios países europeos, incluyendo Italia, Suecia y Gran Bretaña. En otros, por ejemplo en América del Sur, se han dejado inacabadas las plantas nucleares por su alto coste. En países no OCDE, este elevado coste puede hacerlas poco atractivas. La construcción de instalaciones energéticas nucleares se ha estancado en Europa y Estados Unidos, aunque continúa en Japón, Corea del Sur y Taiwan. En estos países la energía nuclear responde a una política de diversificación de suministro, y no entra en competencia por tanto con el carbón.

Existe una capacidad limitada de nuevos recursos hidroeléctricos en Europa y los EUA, no así en América del Sur y Asia. En Sudamérica la hidroelectricidad es con mucho la mayor fuente de suministro, por varias razones, entre ellas porque hasta hace poco se creía que las reservas de carbón eran más limitadas. Actualmente se usa el carbón como complemento para la energía hidráulica en época de sequía.

El gas natural se está imponiendo en la generación de energía, particularmente donde hay acceso fácil a los gasoductos. En las zonas importadoras de carbón, en la época de 1989-1993, el 42% de la nueva capacidad energética instalada se debe a plantas de combustión de gas natural en ciclo combinado. Se prevé que en los USA, en los próximos 10 años ese porcentaje suba al 70%.

Las razones para este gran incremento en el uso del gas natural y en sus expectativas de futuro están en las ventajas medioambientales y económicas que poseen las plantas de gas sobre las de carbón pulverizado, que se enumeran a continuación:

- Menores costes de capital.
- Mucha menos emisión de contaminantes, y por tanto más fácil control de los mismos.
- Mayor eficiencia térmica comparado con las tecnologías del carbón.
- Menores costes de mantenimiento.
- Menores tiempos de construcción.
- Modularidad.

La disponibilidad y coste del gas a largo plazo son los factores que determinarán su competitividad.

Donde no hay acceso a los gasoductos, la alternativa es usar gas natural licuado (GNL o LNG), mucho más caro que el gaseoso, y que aumenta el tiempo de construcción de las plantas al tener que incluir la construcción de las instalaciones de producción y transporte, por lo que reduce su ventaja respecto de las plantas de carbón.

En Europa la disponibilidad del gas natural está creciendo con la red de gasoductos. En Asia existen planes para la construcción de grandes líneas de gasoductos, pero que aún así no llegarían a todos los países, para los que el uso del carbón sería competitivo. En los USA el empleo del gas depende del precio, en competencia con los otros combustibles.

Sin embargo la dependencia del gas natural como combustible único podría conducir a una situación similar a la del petróleo. De ahí que la necesidad de diversificar las fuentes de energía y de desarrollar la tecnología del ciclo combinado de alta eficiencia y flexibilidad, se vea actualmente como una prioridad.

La obtención de gas combustible a partir de carbón mediante la gasificación podría solventar este problema.

1.8. GASIFICACIÓN DE CARBÓN.

La gasificación de carbón se utilizó inicialmente por compañías de gas para iluminación hace más de 70 años, y fue ampliamente utilizada en Europa donde el petróleo era escaso en los 40.

Los gasificadores de carbón se utilizan en muchos países para la producción comercial de gas y compuestos carboquímicos. La elevada eficiencia de los procesos de ciclo combinado que usan gas natural como combustible ha llevado a proponer como vía posible para un aprovechamiento limpio y eficiente del carbón su conversión a gas mediante la gasificación.

Tabla 1.1. Comparación de rendimientos y emisiones de diferentes procesos [McConville, 1996].

Tecnología	Eficiencia térmica, %	Emisión de CO ₂ , g C/kW-h
Carbón pulverizado		
Subcrítico	36-39	238-258 *
Supercrítico	42-47	197-221 *
PFBC	44-46	201-210 *
IGCC	38-47	193-239 *
CCGT	50-55	100-110

*incluyendo emisiones provenientes del CaCO₃ utilizado como absorbente,
Emisiones de referencia: carbón 25.2 g C/MJ (LHV) (91 g C/ kW-h), gas natural 15.3 g C/MJ (55.1 g C/kW-h)

El gas de carbón se clasifica por su poder calorífico. El de alto poder calorífico está alrededor de 37 MJ/Nm³, similar al del gas natural, y por ello conocido como gas natural sintético o sustituto del gas natural (SNG en su acrónimo anglosajón). El de poder calorífico medio está en una gama de 10 a 22 MJ/Nm³. El cercano al límite inferior está formado principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono, mientras que el de límite superior contiene más metano. El gas de bajo poder calorífico está en unos 3 a 7 MJ/Nm³, y su composición es mayoritaria en nitrógeno y monóxido de carbono, siendo la parte combustible CO, H₂, y CH₄.

La producción de cada uno de estos tipos se muestra esquemáticamente en la figura 1.1 Cuando el carbón se quema con aire en cantidad inferior a la estequiométrica, con o sin vapor de agua, se produce gas de bajo poder calorífico, que después de purificarse, puede ser empleado como combustible en plantas convencionales o de ciclo combinado.

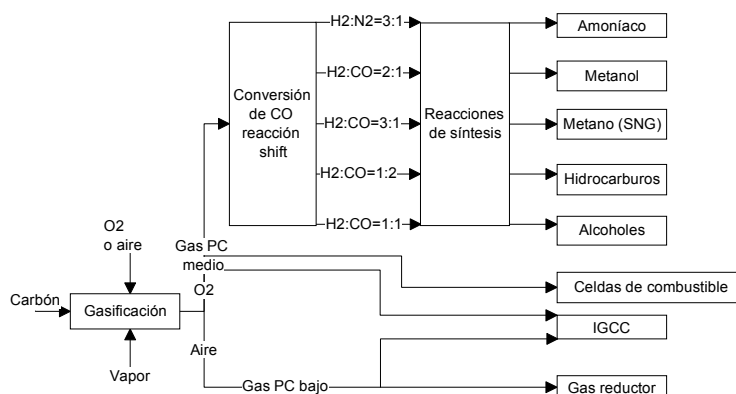


Figura 1.3. Operaciones posibles en la gasificación del carbón.

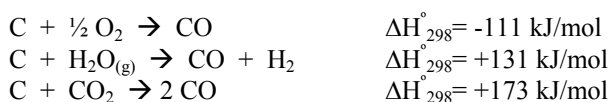
El gas de medio poder calorífico se obtiene al emplear oxígeno en vez de aire. Puede emplearse como combustible directamente, tal como el anterior, o realizarle un proceso de postcombustión, con la reacción shift, con lo que se obtiene un gas de síntesis para la producción de combustibles líquidos o en la síntesis de amoníaco. Es el SNG. Este gas de poder calorífico medio, antes de la reacción shift, no es apropiado para distribuirlo por tubería como sustituto del gas natural, debido a la toxicidad del CO, pero una vez reformado con agua, el SNG puede usarse sin problemas para este fin.

Las principales reacciones que tienen lugar durante la gasificación se muestran a continuación:

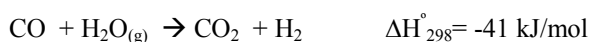
Combustión:



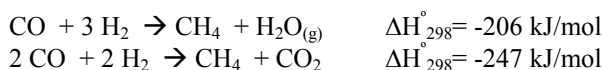
Gasificación:



Shift:



Metanación:



La porción de combustión de la gasificación es muy exotérmica, como se muestra por su entalpía de combustión, mientras que la mayoría de las reacciones de gasificación son endotérmicas.

La reacción shift también ocurre en el gasificador y se utiliza también para ajustar la relación hidrógeno/monóxido de carbono en el gas de síntesis. La reacción de metanación además de producirse en el interior de la zona de gasificación, se realiza como etapa separada para la producción de SNG. Se producen otras muchas reacciones durante el proceso de gasificación, pero tienen menos importancia.

La gasificación del carbón se lleva a cabo en presencia de un déficit controlado de aire u oxígeno, manteniendo por tanto unas condiciones reductoras. El proceso se realiza normalmente en recipientes presurizados, convirtiendo el carbón en gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$). Este gas combustible contiene la mayor parte de la energía almacenada en el carbón.

La gasificación se lleva a cabo normalmente utilizando vapor y oxígeno. La relación de ambos agentes gasificantes, junto con la temperatura de reacción y la presión determinan la composición de equilibrio del gas. Las velocidades de reacción son relativamente lentas. Se tienen reacciones exotérmicas y endotérmicas. Es esencial el control de temperatura para mantener las reacciones, optimizar los productos deseados, y asegurar que los productos minerales sean manejados satisfactoriamente.

Bajo la atmósfera reductora el azufre se convierte en sulfuro de hidrógeno, más fácil de eliminar que el dióxido de azufre obtenido en los procesos de combustión. Es posible convertir la mayoría del azufre presente en un producto comercializable. El gas limpio se envía a la turbina de gas donde se quema con aire comprimido dando una corriente de gas a alta temperatura que mueve la turbina. El gas de salida de la misma pasa a una caldera de recuperación de calor donde se produce vapor al enfriarse estos gases. También puede calentarse vapor en el mismo gasificador, y las dos corrientes de vapor combinadas se llevan a una turbina de vapor.

Durante la gasificación la presencia de nitrógeno como diluyente no es deseable, pero para la generación de energía, la elección de un sistema alimentado con aire o con oxígeno, no está siempre clara. Los gasificadores que emplean aire necesitan plantas más sencillas, pero el tamaño (y por tanto el coste de capital) de los componentes del tren de gasificación se incrementa sensiblemente. Cuando se usa aire se forma también cierta cantidad de amoníaco.

TIPOS DE GASIFICADORES.

Tabla 1.2. Tabla descriptiva de los tipos de gasificadores [Perales, 1997].

PROCESO	PRESIÓN	AGENTE GASIFICANTE
Lecho descendente (fijo)		
Sin fusión de cenizas		
Lurgi	Hasta 85 Bar	Aire u oxígeno
Foster Wheeler Stoic	Atmosférico	Aire
De dos etapas (Babcock W-D)	Atmosférico	Aire u oxígeno
Con fusión de cenizas		
Lurgi British Gas	25 Bar	Oxígeno
Lecho fluidizado		
Sin aglomeración		
Winkler	Atmosférico- 40 Bar	Aire u oxígeno
Con aglomeración		
Westinghouse	30 Bar	Aire y oxígeno
Lecho de arrastre		
Alimentación seca		
KBW	Atmosférico	Oxígeno
Shell	30 Bar	Aire u oxígeno
Combustion Engineering	Atmosférico	Aire u oxígeno
Alimentación slurry		
Texaco	30 – 80 Bar	Aire u oxígeno
Medio de reacción fundido		
Saarberg-Otto	25 Bar	Aire u oxígeno
Reactor rotativo		
KILnGAS	Hasta 8 Bar	Aire

1.9. PLANTAS DE GASIFICACIÓN COMERCIALES.

La tecnología de gasificación para la producción de compuestos carboquímicos es una tecnología suficientemente probada. Se han utilizado tres familias de gasificadores desde hace varias décadas: De lecho fijo, fluidizado y de arrastre. La mayoría de los gasificadores comerciales utilizan los de tipo Lurgi, de lecho fijo (de hecho es un lecho de sólido descendente, por lo que en realidad es un lecho móvil), desarrollado en Alemania en 1930, y utilizado desde entonces en la producción a gran escala de gas de síntesis, que en gran parte alimenta plantas de producción de amoníaco, y en menor escala de metanol, mediante la hidrogenación. El gas del gasificador está formado básicamente por hidrógeno y monóxido de carbono, producido al hacer reaccionar el carbón con una corriente ascendente de aire y vapor de agua.

La mayor concentración de gasificadores Lurgi está en Sudáfrica, con 97 unidades instaladas en SASOL I, II, y III. Ahí se consumen 37 millones de toneladas al año de carbón. En Estados Unidos hay 18 unidades en el complejo Great Plains, y cuatro en Pekín, China. Adicionalmente existen gasificadores Lurgi de diseño ruso o de otros países de la antigua Europa del Este en Alemania, China y en la antigua Yugoslavia.

La siguiente clase en abundancia de gasificadores son los de arrastre, proceso Koppers-Totzek (KT), desarrollado por Heinrich Koppers GmbH, en Essen, Alemania. La primera planta comercial se construyó en Francia en 1949, y desde entonces se han instalado 50 gasificadores, de los que 26 estaban en operación en 1993. Se usan para tratar una amplia gama de carbones, desde antracita a carbón bituminoso. De esta familia de lecho de arrastre son también los Texaco, de los que hay unidades en Alemania, Japón y Estados Unidos, empleados en la producción de gas de síntesis para la obtención de productos carboquímicos. Existen aproximadamente unas 70 plantas Texaco funcionando actualmente.

Los gasificadores de lecho fluidizado son actualmente una rareza. Había unos 70 funcionando, pero mayormente han caído en desuso. Los reactores de lecho fluidizado de burbujeo, operando a presión atmosférica, tipo Winkler, fueron superados por los Lurgi y Koppers-Totzek. Sin embargo, Rheinische Braunkohlenwerke AG (Rheinbraun) en Alemania, ha mejorado el proceso Winkler original, y lo ha adaptado para la producción de energía, transformándolo para operar como lecho circulante a presiones de hasta 3 Mpa (HTW: High Temperature Winkler).

1.10. GASIFICADORES PARA OBTENCIÓN DE ENERGÍA.

Tal como se ha comentado los gasificadores de carbón son utilizados básicamente para la obtención de gas de síntesis, siendo mayoritario, sino único, el uso de la combustión en las plantas o centrales térmicas de obtención de energía eléctrica. Pero, tal como se explica más adelante, la búsqueda de procesos más limpios hace que se esté volviendo a la gasificación, por lo que los gasificadores se modifican para obtener unas productividades máximas.

a) Gasificadores de arrastre.

Son los que están siendo preferidos para la construcción de plantas IGCC (Integrated Gasification in Combined Cycle), especialmente la versión que emplea oxígeno en vez de aire (ELCOGAS), ya que permite tratar carbones de baja reactividad, el aire en cambio parece ser que sólo se usa para los de alta reactividad [Maude, 1993]. El carbón pulverizado y el oxígeno se inyectan en el recipiente de gasificación, el combustible puede ser inyectado en forma de polvo seco, o de pasta húmeda. El carbón se gasifica en una llama similar a la de los combustores de carbón pulverizado, excepto que el proceso se lleva a cabo a presión (de unos 25 bar en ELCOGAS), y que la relación oxígeno/carbón es inferior a la estequiométrica. Esta relación molar permite una temperatura de 1500-1600°C. La materia mineral presente en el carbón se convierte mayoritariamente en una pasta (slag) fundida, y en sustancias gaseosas, tales como H₂S, HCl y NH₃. El slag cae por la parte inferior a una cámara de recogida llena de agua.

Operan en cocorriente con altas temperaturas y mínimos tiempos de residencia. La ceniza se extrae fundida. Los gases se enfrían a la salida del reactor, por debajo de la temperatura de fusión de las cenizas, a 800-1000°C. Las cenizas volantes se recirculan generalmente al reactor.

Las características del slag formado pueden hacer que este tipo de reactor no pueda tratar aquellos carbones que no den una pasta suficientemente fluida a la temperatura de salida. Existen algunos carbones cuyas cenizas fundidas, aumentan drásticamente la viscosidad durante el enfriamiento. Es por ello que aunque este tipo de gasificador se ha mostrado capaz de gasificar todo tipo de carbones, las características de las cenizas pueden impedir su uso en algún caso.

Entre los aspectos problemáticos que se han de solventar en los prototipos en desarrollo, se tienen el conseguir unos recubrimientos cerámicos duraderos para proteger las partes metálicas del ataque químico de la atmósfera reductora, especialmente de los gases H_2S y HCl en el interior del sistema, así como de la erosión y corrosión provocada por las cenizas fundidas. Igualmente se ha de conseguir una resistencia adecuada a la corrosión de los tubos de enfriamiento del gas de síntesis, que se genera a alta temperatura, de forma que condense el slag fundido que arrastra. Durante los últimos 25 años se ha buscado la solución a la corrosión de las aleaciones metálicas al gas del gasificador, y hasta el momento parece que la máxima temperatura del metal en contacto con el gas está en $450^{\circ}C$.

Dentro de los gasificadores de arrastre se tienen: Texaco, Shell, Prenflo, Dow/Destec.

b) Gasificadores de lecho fijo.

La tecnología más antigua, y de la que se tiene más experiencia. Se ha usado en grandes instalaciones como las de SASOL en Sudáfrica, operativas durante muchos años.

No se emplean en los grandes proyectos de demostración IGCC en curso. Aunque el gasificador Lurgi se ha modificado para IGCC (British Gas/Lurgi), de forma que utiliza una mayor temperatura en la base del reactor para permitir que la materia mineral del carbón salga fundida. El gas formado se enfría al ascender por el lecho de sólido, que a su vez va aumentando de temperatura, con lo que se evita la necesidad de un intercambiador de calor para esta función.

Se ha probado este reactor en una unidad de 500 t/día en Gran Bretaña, de 2.3 m. de diámetro, operando a 2.5 MPa., validándose modelos realizados del mismo, que permiten el escalado del sistema.

Los principales aspectos para una buena operación son conseguir una buena distribución de carbón en la parte superior del reactor, así como de vapor y oxígeno en la parte inferior, y conseguir una buena fluidez en la salida del slag formado.

Los gasificadores 'slagging' son un desarrollo de esta tecnología en la que una mezcla de vapor de agua y oxígeno entra a gran velocidad por la parte inferior del reactor. La relación de estos dos compuestos gaseosos se ajusta para conseguir temperaturas superiores a las de fusión de las cenizas, que salen fundidas por la parte inferior del reactor. Conforme el gas asciende por el interior del reactor, su temperatura disminuye, saliendo por la parte superior a una temperatura moderada. Las diferencias son posibles porque opera en contracorriente con el sólido alimentado por la parte superior. Este método puede producir gran cantidad de finos no reaccionados, así como alquitranes y otros condensables, que han de ser eliminados antes de la etapa principal de limpieza del gas. Estas sustancias son normalmente recicladas.

c) Gasificadores de lecho fluidizado.

Presentan el problema de que para conseguir una conversión aceptable del carbón habrían de operar a temperaturas tales que originarían la aglomeración del lecho de partículas, con lo que se disminuye la calidad de la fluidización. En la práctica se ha solucionado con un combustor externo que quema el carbón no reaccionado en el gasificador que opera a temperatura inferior a la de fusión de la materia mineral.

El gasificador de lecho fluidizado Winkler que opera a presión atmosférica cayó en desuso por su baja capacidad, altos costes de operación y baja conversión del carbón.

Rheinbraun AG ha desarrollado una versión del gasificador Winkler, capaz de operar a mayor temperatura, que trabaja en régimen de fluidización turbulenta o circulante (de arrastre). La temperatura en la parte inferior del lecho fluido es de unos 800°C, y una inyección posterior de vapor y oxidante en la parte superior del lecho, la aumenta hasta unos 900-950°C, consiguiéndose que aumente la conversión del carbono y la descomposición de productos de alto peso molecular, y dando origen a la denominación de alta temperatura.

Para aplicación en IGCC se hace necesario incorporar un combustor adicional para aumentar la conversión hasta valores superiores al 98 % obtenida en este reactor. Esta etapa final de combustión realiza también la función de pasar el sulfuro de calcio a sulfato, dando unas cenizas similares a las de los combustores de carbón en las que no hay prácticamente sulfuro. Estos procesos son denominados a veces sistemas híbridos por utilizar tanto la combustión como la gasificación.

Otros procesos de lecho fluidizado operan a mayor temperatura, pero su diseño acepta cierta aglomeración de cenizas en el lecho: KRW, U-Gas.

El generador Winkler de lecho fluidizado fue la primera aplicación comercial de un lecho fluidizado para operaciones químicas. Los lechos fluidizados están todavía en la etapa de desarrollo, y su paso a la etapa comercial es más lento que para otros tipos de gasificadores, tales como los de lecho móvil o de arrastre. Sin embargo, para grandes escalas de producción de gas, tales como las plantas de ciclo combinado para obtención de energía, los gasificadores avanzados de lecho fluidizado parece ser que serán los que prevalecerán, merced a sus buenas características de flexibilidad y homogeneidad.

Los gasificadores de lecho fluidizado operan a temperatura generalmente inferior a la de fusión de la materia mineral presente. Tanto el consumo de oxígeno como la conversión de carbón son inferiores a los del tipo anterior. Tiene ventajas en lo referente a sus reducidos consumo de energía para la separación de aire y en la preparación del sólido. Sin embargo, el gas producido tiene más cantidad de CO₂, lo que afecta la eliminación de H₂S en el sistema de lavado de gas posterior.

Para la producción de energía los tres tipos son de interés, no descartándose ninguno. Para carbones de alta gama, los de lecho arrastrado parecen los más apropiados, mientras que los de lecho fluidizado lo son para los de peor calidad, en cuanto a la cantidad de cenizas.

1.11. GASIFICACIÓN INTEGRADA EN CICLO COMBINADO.

Los sistemas IGCC representan una alternativa para el uso más eficiente y limpio del carbón para producción de energía, ofreciendo menores emisiones de SO₂ y NO_x, así como un residuo sólido más benigno, y residuo acuoso bajo o nulo. Por estas razones se toman como alternativa entre las tecnologías emergentes.

- Primero: presentan una alta eficiencia en la conversión de energía, con la posibilidad de incrementarla si se aumenta la temperatura de trabajo de las turbinas de gas y de los procesos de limpieza de gas en caliente.
- Segundo, tienen bajas emisiones de compuestos de azufre y nitrógeno, como se ha demostrado en la planta Cool Water IGCC en California.
- Tercero, se produce una corriente gaseosa con CO₂ concentrado, así como altos niveles de CO, que puede ser fácilmente convertido en CO₂. La captura de este CO₂ antes del proceso de combustión del gas requiere el tratamiento de un menor volumen de gas, que puede ser hecho juntamente con la eliminación de H₂S.

La planta convencional IGCC se muestra en la figura. El gasificador recibe carbón del equipo de tratamiento y manejo de sólidos, y oxidante de la planta de tratamiento de aire. Gasifica el carbón a través de una oxidación parcial/reducción en el que interviene el carbón, oxígeno y vapor de agua. El gas sale del gasificador a una temperatura en la gama 500-1400°C y se trata para eliminar las partículas y el sulfuro de hidrógeno. Esta limpieza del gas puede llevar aparejado un enfriamiento del gas (cold gas cleanup) o no (hot gas cleanup).

En la figura 1.4 se muestra un diagrama de flujos representativo de los procesos IGCC, mostrando los residuos potenciales, co-productos y emisiones.

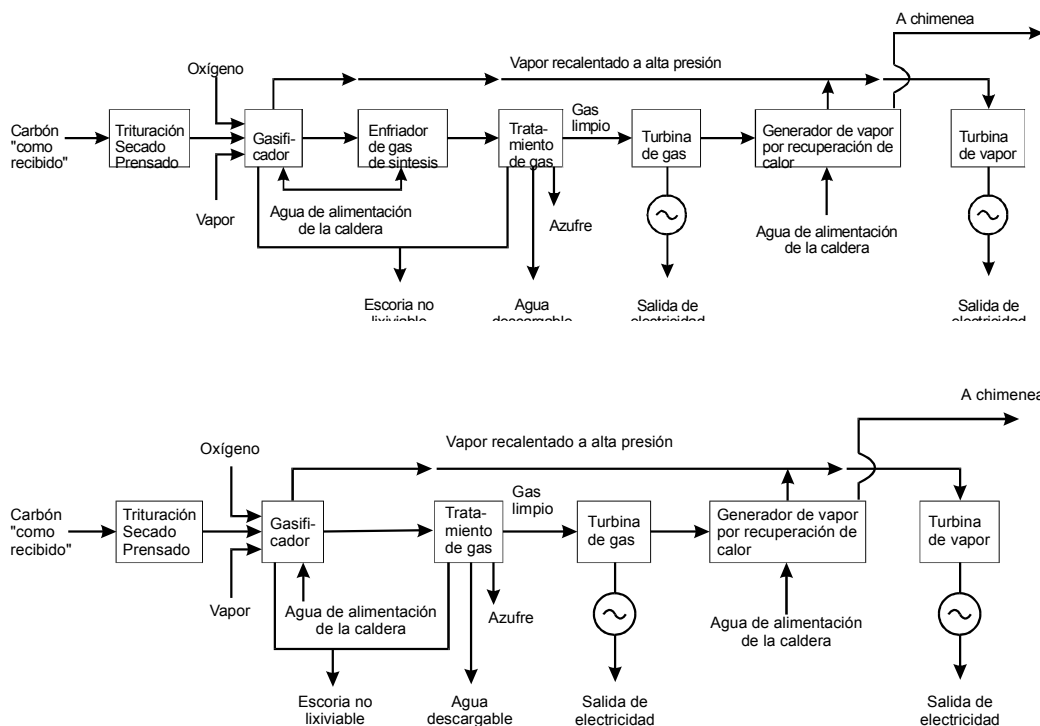


Figura 1.4. Diagrama de flujos de plantas IGCC: A) con enfriamiento del gas. B) Sin enfriamiento [Shell, 1992].

El gas producido en la gasificación con oxígeno contiene un 20% de la energía del gas natural. Los sistemas de turbina se han de modificar para acomodar este mayor volumen de gas. La zona de transformación en energía eléctrica es similar a la de las plantas convencionales de ciclo combinado.

En los sistemas IGCC se requiere un control medioambiental, no sólo para cumplir las normas, sino también para un adecuado funcionamiento de la planta. En particular los contaminantes, tales como el azufre, las partículas y los álcalis deben ser eliminados antes de la combustión del gas para proteger la turbina de gas de la corrosión, erosión y deposición. Debido a la interacción entre el funcionamiento de la planta, el control medioambiental y el coste, el estudio de la tecnología IGCC debe basarse en un análisis íntegro del sistema completo.

El primer proyecto IGCC fue el Cool Water. Se construyó cerca de Bartow, California, USA. La ingeniería se inició en Febrero de 1980, en Diciembre de 1985 había producido más de 700 millones de kW-h. Con una capacidad de 120 MW obtenidos de 1000 Ton/día de carbón bituminoso, utilizando un único reactor Texaco de lecho de arrastre, las emisiones de contaminantes gaseoso se sitúan un orden de magnitud por debajo de las actualmente normales en las plantas de combustión de carbón pulverizado. La única tecnología que se acerca es la de combustión de gas natural con alguna modificación especial para reducir la emisión de NO_x . Utiliza limpieza de gas por vía húmeda.

Dados los buenos resultados de este proyecto, se han realizado otros de demostración en los EEUU y Europa, como se detalla en la tabla siguiente:

En la tabla 1.3 se da un listado de los proyectos IGCC de demostración en curso [Parkinson, 1996]

Tabla 1.3. Proyectos IGCC.

<i>Tecnología</i>	<i>Localidad</i>	<i>Financiación</i>	<i>Capacidad</i>
Krupp Koppers Essen, Alemania	ELCOGAS, S.A. Puertollano, España	CEE, privada	335 Mwe
Shell La Haya	DEMKOLEC Buggenum Holanda	Gob. Holanda, privada	250 Mwe
Destec Energy Houston	West Terre Haute, Ind. EUA	Gobierno EUA, privada	262 Mwe
M.W.Kellog Houston	Reno, Nevada EUA	Gobierno EUA, privada	100 Mwe
Texaco White Plains, N.Y.	Lakeland, Fla. EUA	Gobierno EUA, privada	250 Mwe

Entre los procesos IGCC en demostración, hay que significar el de ELCOGAS, cuyo objetivo es la construcción de una planta de 335 MW en Puertollano. Esta compañía se creó de la asociación de varias compañías europeas. El proyecto utiliza un reactor de flujo arrastrado en cuyo desarrollo se ha empleado financiación de la Comunidad Europea dentro del programa THERMIE. La gasificación está basada en el proceso Prenflo, desarrollado por Krupp-Koppers. La unidad Prenflo es un reactor de flujo de arrastre, operando con oxígeno, con alimentación seca. La presión de operación es de 25 Bar, y la temperatura está entre 1200 y 1600 C. Las cenizas salen fundidas por la parte inferior del reactor. Actualmente se emplea un proceso de purificación por vía húmeda, antes de enviar los gases a las cámaras de combustión. Los gases enfriados a 230°C pasan a través de filtros cerámicos para eliminar las partículas, después se eliminan los haluros, con NaOH, y posteriormente se absorbe el H₂S con MDEA (metil-dietil-amina) a baja temperatura (30-40°C).

La planta ELCOGAS es la mayor de las construidas hasta el momento [Sendín, 1995]. Por lo tanto existe un fuerte incentivo en el desarrollo de esta tecnología. Uno de los proyectos de acondicionamiento del gas es el de "Hot Gas Desulphurisation for Advanced Power Generation", en el que intervienen cuatro organizaciones europeas (CIEMAT-UPC-TGI, Coal Research Establishment (UK), Kema (Nd) y Rehinbraun (D). El principal objetivo es el de obtener experiencia en los procesos de desulfurización a alta temperatura, colaborando en el desarrollo de la tecnología en Europa, y estudiar la aplicación de este método de limpieza de gas en ELCOGAS.

Tabla 1.4. Compañías participantes en ELCOGAS.

COMPañÍA	PAÍS	PARTICIPACIÓN (%)
ENDESA	España	30.52
Electricité de France	Francia	29.13
Iberdrola-II SA	España	11.11
Sevillana de Electricidad SA	España	7.40
Hidroeléctrica del Cantábrico SA	España	4.00
Electricidade de Portugal	Portugal	4.00
Ente Nazionale Energia Elettrica	Italia	4.00
National Power	Gran Bretaña	4.00
Babcock&Wilcox Española	España	2.50
Siemens	Alemania	2.34
Krupp-Koppers	Alemania	1.00

1.12. PROBLEMÁTICA DE LOS COMPUESTOS DE AZUFRE EMITIDOS AL USAR CARBÓN.

La emisión de azufre no es debida únicamente al hombre. Se muestran en la tabla 1.5 las emisiones que tiene origen no antropogénico.

Tabla 1.5. Emisiones naturales de compuestos de azufre en millones de toneladas/año.

	SO ₂	H ₂ S	COS	DMS	CS ₂	Sulfato	Otros	Total
Spray marino						38-320		38-320
Polvo						3-32		3-32
Total partículas						41-352		41-352
Volcanes	7.4-9.3	1.0	0.010	-	0.010	<3	?	10-13
Suelo y plantas	-	3.0-10	0.2-0.6	0.2-4	0.6-0.8	-	1	5-13
Marismas	-	1.0	0.1	0.6	0.06	-	0.1	1.9
Quema de biomasa	2.6	?	0.1	-	?	?	?	>=2.7
Océanos (gases)	-	1.6-6.4	0.4	19-51	0.3	-	?	35-58
Total gases	10.0-13	6.0-19	1.0-1.3	19-54	1.0-1.3	<=3	1	38-89

En la atmósfera hay una serie de gases con azufre, en diferentes estados de oxidación: la gama incluye desde sulfuro de carbonilo (COS), disulfuro de carbono (CS₂), sulfuro de hidrógeno (H₂S), y sulfuro de dimetilo [(CH₃)₂S] con estado de oxidación +2, hasta dióxido de azufre (SO₂), con +4.

Las especies reducidas H₂S, [(CH₃)₂S] se producen por reacciones que involucran a organismos vivos. El sulfuro de hidrógeno se forma principalmente en medios anaerobios terrestres (pantanos y marismas). El océano es una fuente importante de [(CH₃)₂S]. El origen de COS y CS₂ no está tan claro; pueden ser varios, naturales o antropogénicos.

Los gases reducidos se oxidan en la atmósfera más o menos rápidamente, pasando a SO₂. El primer paso en esta oxidación se realiza mediante los radicales OH[·]. Los períodos de vida de H₂S y [(CH₃)₂S] son relativamente breves, y por lo tanto su distribución en la atmósfera es variable. El sulfuro de carbonilo tiene un tiempo de vida más largo, y por lo tanto se distribuye bastante uniformemente con la latitud, en una cantidad de 500 ppt. El dióxido de azufre se forma no sólo por la oxidación de las especies reducidas en la atmósfera, sino también como subproducto de la combustión del carbón y de fundición de óxidos como el de cobre. El componente antropogénico es comparable al natural en una escala global, y domina en grandes áreas del hemisferio norte. El tiempo de vida del dióxido de azufre es de alrededor de una semana. El azufre en el SO₂ se oxida rápidamente por reacciones homogéneas o heterogéneas siendo eliminado de la atmósfera por precipitación y por deposición en superficies, principalmente como ácido

sulfúrico (H_2SO_4), en el cuál el azufre está en un estado de oxidación +6. La abundancia de SO_2 es variable, como es lógico dado su corto período de vida. Globalmente está alrededor de 200 ppt.

El SO_2 , los NO_x y los VOC tienen efectos regionales, debido a su corta vida. Al contrario de lo que sucede con los gases de efecto invernadero: CO_2 , CH_4 , CFC, N_2O . La mitad del SO_2 emitido se transforma en H_2SO_4 al cabo de unos días, tiempo suficiente por otro lado para recorrer miles de kilómetros si las corrientes de aire son apropiadas.

La eliminación del SO_2 de la troposfera se lleva a cabo básicamente por tres procesos:

Lluvia ácida:

- a) Aproximadamente un tercio, reacciona con el peróxido de hidrógeno producido en ambientes contaminados y disuelto en las gotas de lluvia, dando lugar a H_2SO_4 .
- b) Otra parte se produce en la atmósfera al reaccionar con moléculas OH producidas a partir de H_2O por la radiación solar, condensando en forma de aerosoles que actúan como núcleos para la formación de gotas de agua. De esta forma incrementan el espesor de las nubes y producen un enfriamiento de la baja troposfera al evitar que llegue más radiación a la misma. Según algunos estudiosos del tema, este enfriamiento contrarrestaría el calentamiento producido por efecto invernadero del CO_2 . En cualquier caso la vida media del sulfato es de sólo una semana, por lo que su efecto amortiguador no es consistente, comparado con la vida media de diez años o más del CO_2 en la atmósfera.

Deposición seca.

- c) El 25 % del SO_2 se elimina de la atmósfera al reaccionar con la película de agua que recubre la superficie de las plantas, y con las pequeñas gotas (spray) existentes sobre el mar. Esta deposición seca (para diferenciarla de la que se produce en forma de lluvia) sobre las plantas puede producir la eliminación de elementos tales como el Na y el K de las hojas, reduciendo las defensas de las plantas.

En cuanto al efecto de estos ácidos directamente en el clima, su importancia es muy inferior a la de otros ácidos orgánicos, como el oxálico, el cítrico o el carbónico producidos por oxidación de la materia orgánica, sin concurso del hombre.

1.13. LEGISLACIÓN MEDIOAMBIENTAL REFERENTE A LOS COMPUESTOS DE AZUFRE.

En lo referente a las emisiones de azufre a la atmósfera, se dispone de varias herramientas de control, en forma de normativa legal a varios niveles, para alcanzar el objetivo de control de la contaminación, que se podría clasificar en:

- los que regulan directamente la calidad del aire, fijando valores límites de concentraciones de ciertos contaminantes. En el caso del azufre, se tiene la directiva de la Unión Europea: 'Directiva relativa a los valores límites y a los valores guía de calidad atmosférica para el anhídrido sulfuroso y las partículas en suspensión', del 30/8/1980, que establece valores límites y guía, y especifica sobre métodos de medición. En España la norma básica a partir de la que surgen posteriormente las demás disposiciones legales de protección de la atmósfera es la ley 38/1972, de Protección del Ambiente Atmosférico. En la práctica no es una restricción de las emisiones industriales, ya que si las chimeneas tienen la altura suficiente, serán dispersadas en la mayoría de las condiciones climatológicas, no produciendo elevadas concentraciones a nivel del suelo.
- los que ponen límites a las emisiones globales por país, o porcentajes de disminución de las emisiones de SO_2 (aquí se inscribirían los protocolos de la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas, que incluye los países de Europa occidental, central y del este, además de Canadá y Estados Unidos, de 1985 y 1994).

- las normativas que inciden sobre la tecnología utilizada: Directiva relativa a la lucha contra la contaminación atmosférica procedente de las instalaciones industriales. Exige el uso de BATNEEC (Best Available Techniques Not Entailing Excessive Costs) para reducir las emisiones peligrosas de planta nuevas de una determinada gama de procesos, y estrategias que han de ser implementadas para la adaptación gradual de plantas existentes a las BATNEEC. Es de 1984. Se modifica en 1989. En España se implementa a través del decreto 1613/85, que a su vez se modifica con el 1321/92.

La Directiva sobre limitación de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de grandes instalaciones de combustión, que establece los límites de emisión, principalmente para nuevas centrales térmicas, y especifica programas de reducción de las emisiones para la instalaciones existentes, refleja el uso de BATNEEC para este sector. Es de 1988. En España el decreto 646/91 recoge esa directiva para planta de combustión de más de 50 MW.

TABLA 1.6. Valores límites de emisión de SO₂ para nuevas instalaciones de combustible gaseoso.

Tipo de combustible	Valores límites de emisión (mg/Nm ³)
Combustible gaseoso en general	35
Gas licuado	5
Gases de bajo contenido calorífico provenientes de la gasificación de residuos de refinería, gas de hornos de coque, gas de altos hornos	800
Gas procedente de la gasificación del carbón	El Consejo de Europa fijará los valores límites de emisión aplicables a dicho gas más adelante y basándose en las propuestas que haga la Comisión teniendo en cuenta referencias técnicas posteriores.

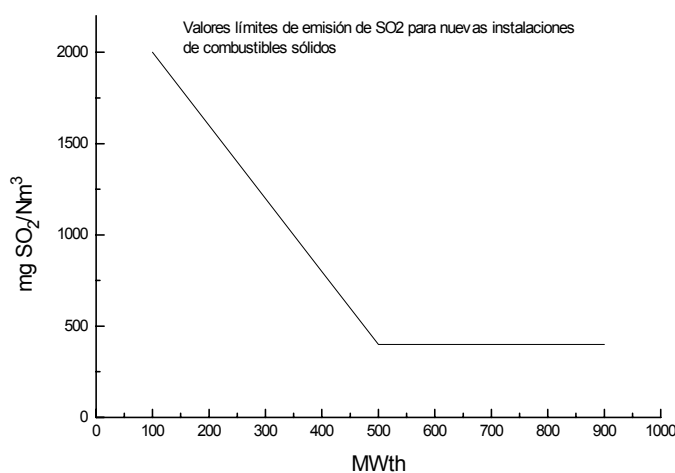


Figura 1.5. Valores límites de emisión de SO₂ para nuevas instalaciones. Combustibles sólidos. [CEE, 1988].

Finalmente se tiene la normativa sobre el contenido de contaminantes del combustible, las directivas comunitarias sobre el contenido en azufre del gasoil.

1.14. PERSPECTIVAS DE LA TECNOLOGÍA IGCC. JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO DE TESIS.

La economía es una cuestión central a aplicar en los sistemas avanzados de energía. La IGCC es una tecnología que tiene ventajas medioambientales sobre las otras, pero los altos costes de capital (inversión), hace que haya reservas en su adopción. El coste actual de una planta IGCC está alrededor de 2000\$/KWe, lo que las hace un 20 ó 30% más caras que la tecnología convencional de las plantas de combustión de carbón pulverizado, que son las más utilizadas actualmente, sin ser más eficientes. La construcción de las plantas de demostración IGCC ha sido posible gracias a la participación de organismos públicos. Pero se prevé que para el 2010, la situación haya mejorado respecto de los sistemas IGCC, de forma que con rendimientos del 52% -conseguidos fundamentalmente en base al incremento de la temperatura de gas que entra a las turbinas, y esto gracias a la utilización de procesos de limpieza a alta temperatura del gas, tal como se estudia en esta tesis -, costes de alrededor de 1000\$/KWe, además de sus mejores características medioambientales, se presenten los IGCC como la mejor tecnología disponible para el aprovechamiento energético del carbón.

En este futuro inmediato, se prevé un reparto entre procesos de combustión realizada en reactores de lecho fluidizado a presión, PFBC, para carbones con bajo contenido en azufre, y los sistemas IGCC para los de mayor contenido, debido a que los costes de operación de los PFBC, se incrementan linealmente con el porcentaje de azufre, al capturarse éste en un compuesto sólido, CaSO_4 , que se habría de depositar, mientras que los IGCC no son tan sensibles al contenido en azufre al poder ser éste retenido en un compuesto que se regenera dando lugar a azufre comercializable.

Es ecológica la causa principal del desarrollo de los procesos de gasificación, lo cual se traduce en la legislación cada vez más exigente con las emisiones, y a las restricciones sobre la deposición de residuos.

A continuación se muestran los aspectos favorables y los desfavorables de esta técnica.

Desventajas de las plantas de gasificación.

- La mayoría de los proyectos en curso utilizan reactores de arrastre, con oxígeno, y salida del sólido fundido. Estos aún presentan una serie de problemas a resolver como son la temperatura de fusión de las cenizas y la corrosividad del gas reductor que sale a muy alta temperatura.
- Los gasificadores de lecho fluidizado que utilizan aire son la propuesta para los carbones de baja calidad. Las altas temperaturas de fusión de las cenizas son una ventaja para los mismos. En cualquier caso es problemático en estos alcanzar conversiones de carbón aceptables sin usar temperaturas que causen la aglomeración del lecho de partículas, por lo que se han de usar combustores adicionales, que hacen a estos sistemas híbridos.
- La eliminación de partículas de los gases a elevada temperatura mediante filtros cerámicos constituye hoy día un problema no del todo resuelto, especialmente para gas de gasificadores.
- Tanto para la gasificación a escala industrial, como para el uso del gas en la producción de energía se tienen tecnologías suficientemente probadas, pero la unión de ambos conceptos aún está en fase de demostración. Asimismo el coste de la electricidad obtenida por este método puede ser un problema.

Las ventajas de la gasificación frente a la combustión son:

- Es más fácil eliminar las impurezas (ya que son más accesibles a posibles reactantes); la eliminación de los compuestos sulfurados es relativamente sencilla, y la formación de NO_x es menor ya que sólo la parte de origen térmica se involucra. Las leyes o directivas sobre emisiones o residuos se cumplen más fácilmente.
- El gas puede ser enviado por tubería y/o almacenado.

- La combustión del gas se controla fácilmente.
- Es más fácil separar el sulfuro de hidrógeno de la corriente presurizada del gasificador, que eliminar el dióxido de azufre de una corriente de gas de combustión a presión atmosférica. Dado que no se inyecta caliza en el gasificador, el residuo sólido producido en el proceso es valorizable.
- La estrategia en el control de las emisiones es diferente en las IGCC y en las plantas convencionales, ya que en las IGCC se centra en el gas combustible, presurizado (usualmente a 20-35 bar), con un caudal volumétrico sustancialmente menor que en las de combustión, en las que está a presión cercana a la atmosférica. El azufre se encuentra en forma reducida, H₂S, y puede ser eliminado con cualquiera de los métodos comerciales existentes. Al eliminar también el amoníaco, se reduce la cantidad de NO_x proveniente del nitrógeno del gas. El NO_x proveniente del nitrógeno atmosférico se reduce humidificando el gas en el combustor de la turbina.
- Flexibilidad de uso de diferentes tipos de fuel.
- Posibilidad de reemplazar el gas natural en las plantas existentes de ciclo combinado con gas de procesos de gasificación. Este plan de ejecución teórico tiene sus puntos débiles en que la potencia calorífica del gas natural y del gas de síntesis son diferentes, por lo que se habrían de sobredimensionar algunos elementos para poder absorber el mayor caudal de gas de síntesis necesario para obtener la misma potencia.
- Menor impacto tecnológico que las tecnologías actualmente utilizadas. El proceso IGCC tiene menor consumo de agua, requiere menos terreno para construir, menores emisiones, y costes de capital. La electricidad producida, lo es a un precio competitivo con las plantas actuales de combustión. Las plantas IGCC estarán compuestas de varios trenes de proceso con sus turbinas de gas. Esta modularidad permite una mayor disponibilidad. Es previsible que se produzcan avances en la tecnología de gasificación, y en particular en el desarrollo de turbinas de gas más eficientes, lo que ofrece un enorme potencial para estos procesos.
- La modularidad, ya que se pueden usar el número de turbinas necesario para alcanzar la producción total necesaria, entrando en funcionamiento según la demanda.
- Actualmente el gas natural es una fuente de energía barata y parece que segura, y en las plantas de ciclo combinado se presenta la mayor eficiencia energética de las actuales plantas de energía, por lo que si la situación cambiase, se podría sustituir la materia primera por carbón y procesos de gasificación. A este respecto en proyectos de demostración como ELCOGAS, ya se prevé el uso alternativo de gas natural y gas de síntesis proveniente de la gasificación de carbón en la misma turbina.
- El riesgo de capital se minimiza debido al corto período de construcción de los módulos.
- De entre los nuevos procesos que utilizan carbón,(PFBC, IGCC, PCC, PCC+FGD, CFBC) el IGCC es uno de los que producen menor cantidad de residuos sólidos [Maude, 1993].
- Los gases que salen de la cámara de gasificación contiene partículas y contaminantes químicos que deben ser eliminados para evitar daños en las turbinas. Actualmente esto se realiza por vía húmeda, que requiere reducir la temperatura de los gases hasta menos de 150°C, recuperando el calor en forma de vapor de agua. Por ello, parte de la energía potencial del combustible pasa al ciclo de vapor, menos eficiente que el ciclo de gas. Adicionalmente los procesos de limpieza por vía húmeda tienen mayores costes de capital, y producen efluentes acuosos que requieren tratamientos caros antes de su vertido. Se ha demostrado que se puede conseguir un incremento de entre un 2 á 3% en el rendimiento energético global de conversión de energía química del sólido a electricidad, si se emplea un método de purificación del gas a alta temperatura [Novem, 1990].

1.15. REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES DE CO₂ CON LA EFICIENCIA ASOCIADA A LA DEPURACIÓN A ALTA TEMPERATURA.

Para el carbón, el paso de procesos que utilizan la combustión de carbón pulverizado actuales (con un rendimiento del 35% aproximadamente) a otros de ciclo combinado, permitiría un rendimiento de un 45% aproximadamente, sustituyendo los procesos de eliminación de azufre por vía húmeda con enfriamiento de la corriente de gas, a otros por vía seca sin enfriamiento, se puede conseguir un incremento adicional de aproximadamente 2-3%. Refiriendo esto a disminución de emisión de CO₂, en base a la misma cantidad de energía producida, se tienen los resultados de la tabla 1.7:

TABLA 1.7. Reducción en emisiones de CO₂.

Rendimiento	ud. CO ₂ emitido	Reducción en la emisión de CO ₂
35 %	1	0
45 %	0.78	22.2 %
47 %	0.75	25.3 %

Con lo que la contribución de la purificación a alta temperatura del gas de síntesis, objeto de estudio en la presente tesis, representaría aproximadamente una disminución de las emisiones de CO₂ de un 3.1%, respecto a las habidas con un sistema de limpieza en frío, y una reducción global de un 25 % respecto a las instalaciones actuales de combustión de carbón.

1.16. OBJETIVOS DE LA TESIS.

El objetivo general es contribuir al desarrollo de un nuevo método de purificación de gas de gasificación, que posibilite un incremento de la eficiencia energética de las plantas de obtención de energía a partir de combustible fósil, y con ello reducir la emisión de gas de efecto invernadero a la atmósfera. Esta vía no produce residuos, sino un subproducto comercializable, azufre. El rendimiento se obtiene al estudiar un proceso capaz de eliminar los contaminantes del gas a alta temperatura, aprovechando con ello el contenido energético asociado al intervalo térmico que los procesos actuales se pierde en el agua de refrigeración.

Dentro de este amplio campo, se han planteado unos objetivos concretos, en el núcleo de este proceso, es decir del estudio de la interacción del sólido con el gas a purificar y del equipo donde se llevaría a cabo, que se enumeran a continuación:

- 1- Estudiar la cinética de la reacción de purificación del gas de síntesis , siguiendo las reacciones de absorción no catalíticas, con deposición de sólido, realizando un estudio exhaustivo, para conseguir unos modelos de reacción gas-sólido que contemplen el mayor número de posibilidades. Se pretende crear una herramienta de simulación con el menor número de restricciones a la hora de aplicarlo a cualquier reacción que involucre cambio en la estructura del sólido con la conversión del mismo, para de este modo no tener un modelo cautivo de un determinado tipo de sorbente.
- 2- Obtener los parámetros cinéticos experimentalmente, mediante análisis termogravimétrico, aplicables a los modelos desarrollados, para el caso concreto del sorbente disponible.
- 3- Modelizar matemáticamente los posibles reactores que pueden emplearse en la eliminación del compuesto H_2S de este gas de gasificación, especialmente los reactores de lecho fluidizado de burbujeo, ya que poseen muy buenas cualidades de homogeneidad de temperatura y concentraciones. Realizar el estudio de sensibilidad a las variaciones de los parámetros de funcionamiento.
- 4- Construir una planta experimental a pequeña escala que permita probar el sorbente con garantías en los resultados, para lo que se la dota de los elementos de control y análisis de gas necesarios.
- 5- Realizar un número de experimentos suficiente para estudiar el comportamiento del sorbente en estudio, y para la obtención de datos experimentales que permitan la validación de los diferentes modelos desarrollados.
- 6- Obtener unas conclusiones sobre cada uno de los apartados anteriores.

