

**ANÁLISIS DE TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO₂ CON POTENCIAL PARA
SU IMPLEMENTACIÓN EN LA REFINERÍA DE ECOPETROL-
BARRANCABERMEJA**

PABLO ANDRÉS CADENA RODRÍGUEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

**ANÁLISIS DE TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO₂ CON POTENCIAL PARA
SU IMPLEMENTACIÓN EN LA REFINERÍA DE ECOPETROL-
BARRANCABERMEJA**

PABLO ANDRÉS CADENA RODRÍGUEZ

**Trabajo de grado en modalidad investigación, para optar por el título de
Ingeniero Químico**

Directora

María Paola Maradei G, Ph.D.

Codirector

Edgar Eduardo Yañez Angarita MSc, MBA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	12
1. DESARROLLO METODOLÓGICO	14
1.1. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO PARA LAS TÉCNICAS DE CAPTURA DE CO ₂	14
1.2. DETERMINACIÓN DE LOS COSTOS DE CAPTURA EN REFINERÍAS	15
1.3. COMPARACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CAPTURA	15
1.4. SELECCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE CAPTURA MÁS APROPIADA	15
1.5. CONSIDERACIONES ADICIONALES PARA LA ELECCIÓN DE LA TECNOLOGÍA	15
2. ANÁLISIS Y RESULTADOS DEL TRABAJO	17
2.1. ESTUDIO DE TÉCNICAS DE CAPTURA DE CO ₂	17
2.1.1. Pre-combustión.	17
2.1.2. Oxi-combustión.	22
2.1.3. Post-combustión. En	26
2.1.4. Comparativo entre las tres tecnologías.	31
2.2. DETERMINACIÓN DE COSTOS DE CAPTURA EN REFINERÍAS	32
2.3. FLUJOS DE CO ₂ EN LA UNIDADES ESTUDIADAS – CASO REFINERIA DE BARRANCABERMEJA	34
2.4. SELECCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE CAPTURA MÁS APROPIADAS	36
2.5. OTRAS CONSIDERACIONES EN LA ELECCIÓN DE LA TECNOLOGÍA PARA LAS UNIDADES DE CRAQUEO CATALÍTICO.	39
2.5.1. Consideraciones generales.	39
2.5.2. Impacto ambiental de las tecnologías	40
2.5.3. Consumo energético.	40
3. CONCLUSIONES	44

4. RECOMENDACIÓN	45
BIBLIOGRAFÍA	50
ANEXOS	55

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Comparación de las técnicas de captura en pre-combustión.	21
Tabla 2. Condiciones de operación para un planta con captura en oxi-combustión.	25
Tabla 3. Comparación de las técnicas de captura en post-combustión	31
Tabla 4. Resumen costos de captura en refinería.	34
Tabla 5. Flujos de CO ₂ en las unidades de craqueo catalítico y en las plantas de hidrógeno refinería Barrancabermeja.	35
Tabla 6. Balances de masa para el caso I.	38
Tabla 7. Balances de masa para el caso II.	38
Tabla 8. Consideraciones generales para la elección de la tecnología para las unidades FCC.	39
Tabla 9. Balances de masa para las unidades FCC	40
Tabla 10. Flujos de aire suministrados a las unidades FCC	41
Tabla 11. Cantidad de energía necesaria para la separación de aire	42
Tabla 12. Parámetros analizados para las dos tecnologías en estudio	43

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Descripción metodológica del desarrollo de la investigación.	14
Figura 2. Proceso de separación de CO ₂ en pre-combustión	17
Figura 3. Proceso de captura de CO ₂ en oxi-combustión	23
Figura 4. Chemical looping combustion process	25
Figura 5. Pérdida de eficiencia para un sistema IGCC con captura de CO ₂ en oxi-combustión	26
Figura 6. Proceso de calcinación/carbonatación en dos lechos fluidizados	30

LISTA DE GRAFICAS

	Pág.
Grafica 1. Pérdida de eficiencia para un sistema IGCC con captura de CO ₂ en pre-combustión	21
Grafica 2. Pérdida de eficiencia para un sistema IGCC con captura de CO ₂ en oxi-combustión	26
Grafica 3.. Pérdida de eficiencia para un sistema IGCC con captura de CO ₂ en post-combustión	30
Grafica 4*. Costos de captura de CO ₂ para diferentes sectores industriales	33
Grafica 5. Costos de captura en refinerías	34
Grafica 6. Consumo energético específico de una unidad de separación de aire a diferentes purezas de oxígeno	42

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Selectividades para diferentes mezclas de gases a 303 K	55
Anexo B. Proceso “Pressure Swing Adsorption (PSA)”	56
Anexo C. Proceso de absorción química con aminas	57
Anexo D. Proceso de absorción química con carbonato de potasio	58
Anexo E. Proceso de absorción física con Selexol	59
Anexo F. Proceso de adsorción con Rectisol	60
Anexo G. “Chilled Ammonia Process (CAP)”	61
Anexo H. Ventajas y desventajas de las tecnologías existentes para la captura de CO ₂ .	62
Anexo I. Aspectos que influyen en el costo de captura y almacenamiento en las plantas de hidrógeno.	64
Anexo J. Impacto ambiental en los procesos de captura para las unidades FCC	65
Anexo K. Principales consumos energéticos* para un sistema de absorción con MEA.	66
Anexo L. Principales consumos energéticos para un sistema de oxi-combustión.	67
Anexo M. Consumo energético de una unidad de separación de aire.	68

RESUMEN

TITULO: ANÁLISIS DE TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO₂ CON POTENCIAL PARA SU IMPLEMENTACIÓN EN LA REFINERÍA DE ECOPETROL-BARRANCABERMEJA*

AUTOR: PABLO ANDRÉS CADENA RODRÍGUEZ**

PALABRAS CLAVES: Captura de CO₂, Oxi- Combustión, Pre-Combustión, Post-Combustión, Plantas de Hidrógeno, Unidades de craqueo catalítico

La industria del petróleo y el gas (O&G) se ha caracterizado por la contribución de grandes cantidades de CO₂ a la atmósfera. Sin embargo, dicho impacto ambiental puede ser mitigado con la implementación de las tecnologías para la captura y almacenamiento o uso de carbono o *Carbon Capture, Use and Storage (CCUS)*. El CO₂ capturado, es posteriormente utilizado en otros procesos como el recobro mejorado (EOR: Enhanced Oil Recovery), con lo que se busca que la captura y el almacenamiento tengan un carácter rentable para las compañías de O&G.

Esta investigación se centró en el estudio de las técnicas de captura de CO₂ en pre-combustión, oxi-combustión y post-combustión en la industria de O&G. Después de realizar la revisión bibliográfica de cada una de las técnicas de captura de CO₂ y de los procesos en que se aplicarían en la refinería (Unidades de craqueo catalítico y plantas de hidrógeno), se procedió a identificar cuáles técnicas de captura son las más adecuadas para cada proceso, de acuerdo a las condiciones de operación de cada una de ellas.

De manera específica se analizará la producción de CO₂ en las unidades de craqueo catalítico (FCC por sus siglas en inglés) y plantas de hidrógeno de la refinería de ECOPETROL S.A. - Barrancabermeja.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora. María Paola Maradei G, Ph.D. . Codirector Edgar Eduardo Yañez Angarita MSc, MBA

ABSTRACT

TITLE: ANALYSIS OF CO₂ CAPTURE TECHNOLOGY WITH POTENTIAL FOR IMPLEMENTATION IN REFINERY ECOPETROL-BARRANCABERMEJA*

AUTHOR: PABLO ANDRÉS CADENA RODRÍGUEZ**

KEYWORDS: Co₂ Capture, Oxy-Combustion Pre-Combustion, Post- Combustión, Hydrogen Plants, Fluid Caraking Catalyst Unixs

The oil and gas (O&G) industry has been characterized by the contribution of a large amount of CO₂ to the atmosphere. However, that environmental impact can be mitigated with the Carbon Capture, Use and Storage (CCUS) technology. The CO₂ captured is subsequently used in other processes such as Enhanced oil recovery (EOR), making the capture and storage profitable for O&G companies.

In this regard, the present research was focused on the study of the CO₂ capture techniques such as pre-combustion, oxy-combustion and post-combustion in O&G industry. Based on literature available for capture technology and processes at the refinery where this would be able to be applied (Fluid Catalytic Cracking or FCC and hydrogen plant), the most appropriate techniques for each process was identified according to conditions of operation of each one.

Specifically, the production of CO₂ in fluid catalytic cracking (FCC) units and hydrogen plants in the refinery of ECOPETROL S.A. located in Barrancabermeja (Santander, Colombia) was studied.

*Work Degree

**Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director. Maria Paola Maradei G, Ph.D. . Edgar Eduardo Yañez Angarita Co MSc, MBA

INTRODUCCIÓN

Los gobiernos alrededor del mundo están buscando opciones para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, las cuales aumentan cada vez más debido a las actividades antropogénicas. Uno de esos gases es el CO₂ que abarca alrededor del 85% de dichas emisiones y que es producido principalmente por el uso de combustibles fósiles.

Para reducir las emisiones atmosféricas de CO₂ existen diferentes alternativas como lo son los sistemas de captura conocidos como CCUS (Carbon Capture, Use and Storage). Esta es una tecnología aplicable como resultado de experiencia ganada en la exploración y explotación de petróleo y gas (O&G por sus nombre en inglés, Oil and Gas) [1].

La captura de CO₂ es más efectiva en industrias donde se produzcan grandes volúmenes de CO₂ [2], por ejemplo, en instalaciones donde se produce gas natural, petróleo, cementeras y centrales eléctricas, entre otras. Una vez capturado, es posible almacenarlo en formaciones geológicas, tales como acuíferos salinos y reservorios agotados de O&G, como lo muestran varias investigaciones lideradas por la industria del O&G [3].

El recobro mejorado usando CO₂ se ha utilizado desde los años 70's, y ha probado ser uno de los métodos de EOR más efectivos. El CO₂ supercrítico tiene una densidad similar a la del petróleo, pero con una viscosidad más baja, por lo tanto, el CO₂ causa que el petróleo reduzca su viscosidad y pueda ser extraído [3]. Cenovus y Apache Energy empezaron la inyección de CO₂ capturado en los campos Weyburn y Midale respectivamente en Saskatchewan, Canadá, como parte de las operaciones de EOR. El campo Weyburn fue descubierto en 1954, y

cubre un área de 21043,65 ha, tiene 963 pozos activos y 171 sistemas de inyección [3].

El CO₂ para las operaciones de EOR es suplido, vía tubería de 324 km, por *Great Plains Synfuels Plant*, en Dakota del Norte, USA, operado por Dakota Gas. La compañía captura CO₂ como parte de su operación y ha estado exportando alrededor del 50% de su gas capturado desde el 2000. Las operaciones de EOR extenderán la vida del campo Weyburn por aproximadamente 20-25 años.

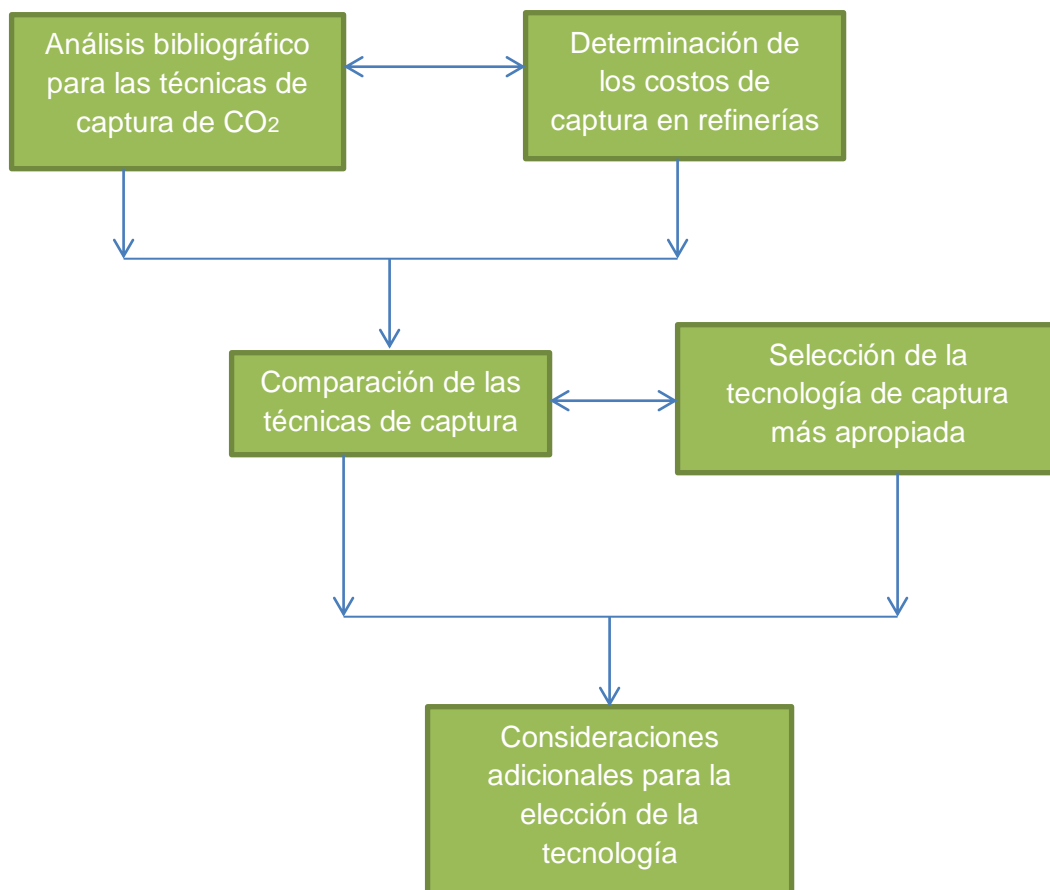
El objetivo principal de este trabajo es el estudio de las diferentes tecnologías para la captura de CO₂ que podrían ser implementadas en la refinería de ECOPETROL S.A., en la ciudad de Barrancabermeja. Esto con el fin de dar solución a los grandes volúmenes emitidos de este gas durante su proceso productivo, principalmente en las unidades de craqueo catalítico y plantas de hidrógeno de la refinería.

Uno de los aspectos que se ha tenido en cuenta para tomar esta iniciativa, además del problema de contaminación ambiental, es el posible cobro de tasas o impuestos que acarrearán las altas emisiones de CO₂. Aunque en Colombia aún no se tiene una normativa en el tema de emisiones, el Gobierno Nacional ha sugerido lo que se conoce como “impuestos verdes” que se mencionan en el artículo 184 de la reforma tributaria a la ley 1607 de 26 de Diciembre del 2012.

1. DESARROLLO METODOLÓGICO

La metodología planteada para desarrollar a cabo el trabajo se esquematiza en la Figura 1.

Figura 1. Descripción metodológica del desarrollo de la investigación.



1.1. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO PARA LAS TÉCNICAS DE CAPTURA DE CO₂

Se realizó la revisión bibliográfica correspondiente a las técnicas de captura de CO₂ que podrían ser implementadas en las unidades de craqueo catalítico y en las

plantas de hidrógeno presentes en la refinería de ECOPETROL S.A. – Barrancabermeja, destacando por su madurez tecnológica la absorción química usando aminas y oxi-combustión como tecnología aplicable a mediano plazo.

1.2. DETERMINACIÓN DE LOS COSTOS DE CAPTURA EN REFINERÍAS

Se realizó el estudio de los costos de captura en refinerías, donde se estipulan los principales parámetros que influye en dichos costos de captura.

1.3. COMPARACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CAPTURA

Se realizó la comparación de las técnicas de captura de CO₂ mencionando las ventajas y desventajas de cada una de ellas.

1.4. SELECCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE CAPTURA MÁS APROPIADA

Para la selección de la tecnología más apropiada para cada unidad estudiada (unidad de craqueo catalítico y planta de hidrógeno) se debe tener en cuenta el funcionamiento de cada una de ellas para determinar en qué forma está asociada la emisión de CO₂.

1.5. CONSIDERACIONES ADICIONALES PARA LA ELECCIÓN DE LA TECNOLOGÍA

En esta sección se mencionan aspectos que influyen en la selección de la tecnología, como es el caso de aspectos generales (madurez tecnológica, costos

de inversión, corrosión, etc), aspectos ambientales y consumo energético, los cuales van a influir de manera directa en el costo de captura.

2. ANÁLISIS Y RESULTADOS DEL TRABAJO

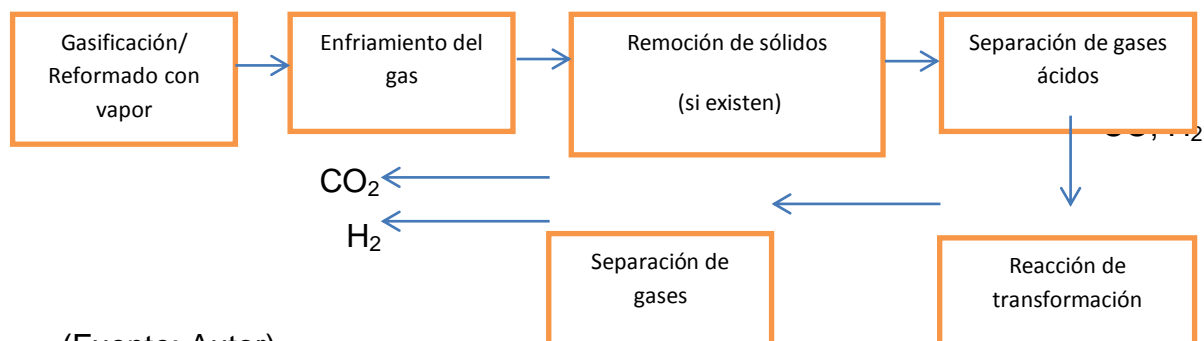
2.1. ESTUDIO DE TÉCNICAS DE CAPTURA DE CO₂

2.1.1. Pre-combustión. En la captura de CO₂ en el proceso de pre-combustión se realizan los siguientes procesos: descarbonización del combustible, separación del CO₂ y combustión del hidrógeno, como se muestra en la Figura 2. Lo primero que se debe hacer es obtener el gas de síntesis por medio de alguno de los siguientes métodos:

- Reformado con vapor de agua
- Oxidación parcial
- Reformado autotérmico

En la actualidad la fuente principal de producción de hidrógeno industrial son los combustibles fósiles y el método más económico es el reformado con vapor de agua del gas natural [4]. En el caso de que el combustible usado sea carbón, el reformado con vapor de agua se debe sustituir por un proceso de gasificación.

Figura 2. Proceso de separación de CO₂ en pre-combustión



(Fuente: Autor).

Técnicas para la captura de CO₂ en pre-combustión

Estas tecnologías se aplican cuando ya se ha obtenido la corriente rica en CO₂ e H₂.

Pressure Swing Adsorption (PSA)

En este proceso se usan adsorbentes como zeolitas o carbón activado, que inducen selectivamente a la adsorción del CO₂, luego se reduce la presión y se desorbe el CO₂ adsorbido [5]. Se usa para corrientes con presiones moderadas (10-250 psig) y con concentraciones superiores 40% mol de CO₂. No es recomendable para mezcla de gases que excedan 150°C o mezclas que contengan vapor de H₂O. La recuperación es alrededor del 80% de H₂.

Se sabe que las selectividades (Anexo 1) para la mezcla CO₂-H₂ son las más altas para materiales tipo carbón activado y zeolita 5A [5].

Usualmente en la adsorción (Anexo 2) el material está constituido por una capa de zeolita 5A a la salida del producto y con una capa de carbón activado a la entrada de la alimentación. Actualmente dicha tecnología se encuentra disponible y es aplicada por *Linde Group* para la producción de H₂ de alta pureza.

Separación criogénica

Consiste en producir CO₂ líquido. Este sistema no es atractivo, pues el enfriamiento del gas de síntesis consume grandes cantidades de electricidad. También es necesario retirar el H₂O para evitar bloqueos en el sistema. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas entre los -50 y -135 °C y a presiones entre los 100 y 200 atm. Esta tecnología es usada para concentraciones de CO₂ mayores 50% mol, y se encuentra disponible comercialmente, pero no a gran escala [6].

Absorción química

Se habla de absorción química cuando el gas que se difunde en el líquido reacciona con éste facilitando la transferencia de masa de la fase gaseosa a la líquida. Para el caso de la remoción de CO₂ de mezclas de gases suele usarse aminas tales como la monoetanolamina (MEA) y la metildietanolamina (MDEA) [7]. El proceso de absorción (Anexo 3) consiste en introducir la corriente de gases (compuesta principalmente por H₂ y CO₂) a la torre donde se pondrá en contacto con el solvente y este absorbe el CO₂.

Otro solvente diferente a las aminas que es usado comúnmente es el carbonato de potasio [8]. Este proceso de absorción (Anexo 4) fue propuesto para remover el CO₂ del gas de síntesis fabricado por el proceso Fischer-Tropsch.

Se propuso usar soluciones alcalinas concentradas y calientes de carbonatos de potasio bajo presión.

Absorción física

Se usan absorbentes tales como el Selexol (una mezcla de dimetiléter y propietilenglicol) y el Rectisol (metanol enfriado a -40 °C). La ventaja en estos casos es el bajo consumo de calor en la regeneración del solvente [9], y la etapa de separación (desorción) puede llevarse a cabo por calor o una reducción de presión (destilación “flash”). Los solventes físicos son adecuados para corrientes de alta presión.

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

La desventaja es que el proceso de absorción física necesita un mayor número de unidades de operación, sin embargo, como no hay reacción, el sistema necesita

un menor consumo de energía para desorber los gases. Normalmente, el material de construcción de dichas unidades es acero al carbón.

El proceso con Selexol se esquematiza en el Anexo 5 y el proceso con Rectisol en el Anexo 6.

Membranas metálicas

Este tipo de membrana se usa para separar mezclas CO_2 e H_2 , se usan a escala laboratorio y planta piloto pero falta mayor investigación a gran escala. El desarrollo de aleaciones de Pd puede presentar mayor permeación de H_2 y evitar la fragilización de las membranas después de ciclos repetidos de adsorción y desorción de H_2 debido a la transición de fase que experimenta el Pd [10], además ayuda a reducir el costo de la membrana. De hecho, muchos metales tienen una alta permeabilidad de hidrógeno, particularmente los metales de transición de los grupos IV, V y el Pd. Algunos de los metales para aleación son: Ru, Rh, Ni, Cu y Ag.

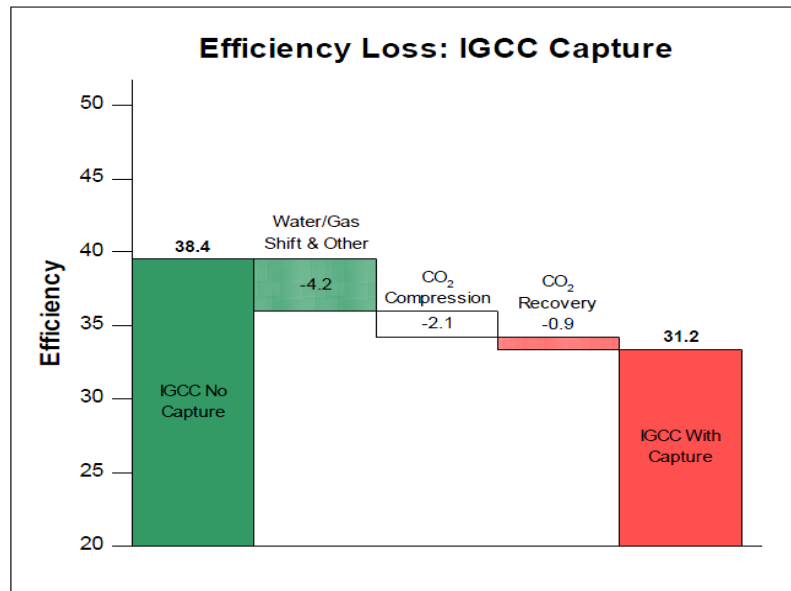
Estas membranas deben operar entre 300-600 °C. Las membranas basadas en Pd tienen un alto costo, baja estabilidad química, sufren fragilización debida al H_2 y no son estables en atmósferas con H_2O , CO y H_2S que producen una reducción dramática de la permeación.

Impacto en la eficiencia del proceso

La eficiencia de las plantas, con captura en pre-combustión, disminuye debido a las pérdidas de energía provocadas por la conversión de combustible fósil en gas sintético, la demanda de vapor para la conversión de combustible, los requerimientos de potencia para la compresión de CO_2 y el costo del combustible [11]. En la Figura 1 se muestra la pérdida de eficiencia en un proceso de pre-combustión para una planta de generación eléctrica de carbón con ciclo combinado [12] IGCC (*Integrated gasification combine cycle*). Como se puede

observar, la mayor pérdida de eficiencia viene dada por la reacción de desplazamiento (water gas shift reaction) y por la compresión del gas.

Grafica 1. Pérdida de eficiencia para un sistema IGCC con captura de CO₂ en pre-combustión



Fuente: (Tomado de Salem Esber, 2006).

En la Tabla 1 se relacionan las principales técnicas para la captura de CO₂ en pre-combustión.

Tabla 1. Comparación de las técnicas de captura en pre-combustión.

Técnica	Condiciones de operación	% CO ₂ recomendada en la alimentación	% Captura	Madurez tecnológica
Reformado con vapor de agua	T= 850 °C P= 350 Psig	N.A.	N.A.	Comercialmente disponible
Water Gas	T= 440°C -	N.A.	N.A.	

	Técnica	Condiciones de operación	% CO ₂ recomendada en la alimentación	% Captura	Madurez tecnológica
	Shift	550°C			
Adsorción	Pressure Swing Adsorption (PSA)	T<150 °C P=10-250 Psig	> 40%	80%	Comercialmente disponible
Criogenia	Separación criogénica	T= -50 y -135 °C P=100-200 atm	> 50%	Hasta un 90%	Comercialmente disponible
Absorción Química	MEA	T= 40°C - 120 °C P=Patm	> 30%	Hasta un 98%	Comercialmente disponible
	ADIP(DIPA & MDEA)	T= 35-40 °C P>0,1 Mpa	> 30%	Hasta un 98%	
	Carbonatos	T= 70 - 120 °C P=2,2 - 7 Mpa	> 30%	Hasta un 90%	
Absorción Física	Selexol	T= 40°C P=2 - 3 Mpa	> 30%	30% - 80% o más	Comercialmente disponible
	Rectisol	T= -10 y -70 °C P>2 Mpa	> 30%	30% - 80% o más	
Membranas	Metálicas	T= 300 - 900°C ΔP=0,69 Mpa	> 30%	N.A.	Laboratorio – Planta piloto

Fuente: Autor

2.1.2. Oxi-combustión. En oxi-combustión, la captura del carbono se hace durante la combustión y básicamente consiste en la utilización de oxígeno en lugar de aire para la combustión, de ahí que los gases de escape están compuestos

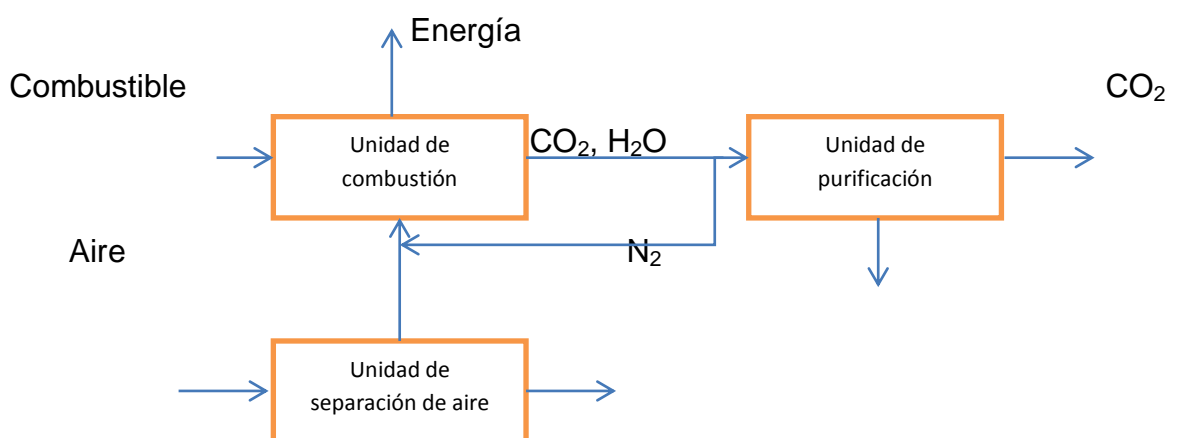
principalmente por agua y dióxido de carbono [13] que pueden separarse mediante condensación, como se muestra en la Figura 3.

Un problema asociado a la combustión con O_2 puro es la alta temperatura que se alcanza; la temperatura adiabática de llama es del orden de los 3000 K, lo que hace que la disposición de materiales que soporten dicha temperatura sea casi nula [14].

Esto conlleva a la necesidad de un reciclo de los gases de escape del proceso. Entre el 60% y 70% del gas que deja la salida del quemador, es reciclado para el control de temperatura [13].

Por otro lado, el mayor consumo de energía ocurre en los compresores de la Unidad de Separación de Aire, ASU por sus siglas en inglés (Air Separation Unit). Por eso, se buscan tecnologías para ayudar a reducir los costos del uso de energía.

Figura 3. Proceso de captura de CO_2 en oxi-combustión



Fuente: Autor

Investigaciones para la mejora del proceso de oxi-combustión

Estas investigaciones se han enfocado en la reducción de consumo energético del proceso, en especial en la unidad de separación de aire.

Chemical Looping Combustion (CLC)

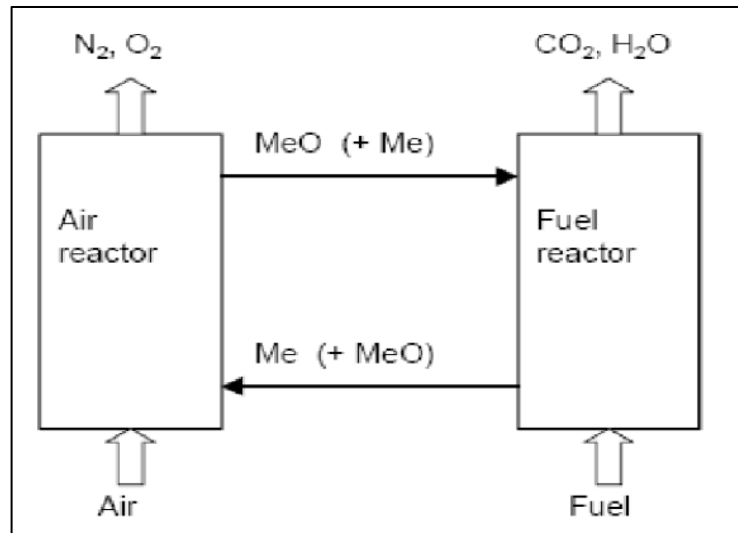
El oxígeno es separado del nitrógeno por una reacción con un sólido adecuado. Un exitoso CLC reduciría dramáticamente la potencia usada en la separación de aire usando lechos fluidizados [13].

En el primer lecho, un sólido compuesto a base de metal es oxidado con aire para formar un óxido del componente y producir un combustible gaseoso caliente. El óxido producido en el reactor 1 (Air reactor) fluye al segundo reactor (Fuel reactor) el cual funciona como reductor. Aquí el óxido es reducido a su estado inicial por el combustible (preferiblemente gaseoso), mientras se produce un gas con alta concentración de CO₂ que puede ser capturado y secuestrado [15]. Para la reducción de azufre puede ser usada la piedra caliza. Una posible configuración para los lechos se muestra en la Figura 4.

Las reacciones 1 y 2 se llevan a cabo en el lecho “oxidante” (Air reactor) y en el lecho “reductor” (Fuel reactor) respectivamente, donde “Me” hace referencia al metal utilizado, que hasta el momento ha sido el hierro.



Figura 4. Chemical looping combustion process



Fuente: Tomado de Salem Esber, 2006

Impacto en la eficiencia en un sistema de oxi-combustión

Para el caso de un sistema de oxi-combustión, las pérdidas primarias pueden ser categorizadas en la unidad de separación de aire y la energía para la compresión. Existe realmente una pequeña ganancia en la eficiencia debido a las mejoras en la eficiencia de la caldera y la reducción del uso de la energía en el desulfurizador del combustible gaseoso [12]. En la Tabla 2 se muestran las condiciones de operación para un sistema de oxi-combustión.

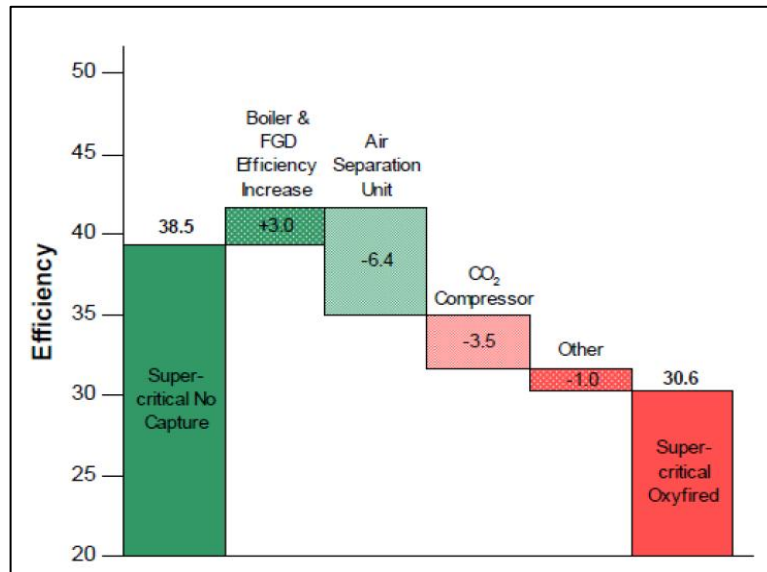
Tabla 2. Condiciones de operación para un planta con captura en oxi-combustión.

OXI-COMBUSTIÓN			
Unidad de estudio	Condiciones de operación	% Reciclo	Madurez tecnológica
Combustor	T= 1300 °C - 1400 °C P= Patm	N.A.	ETAPA DE DEMOSTRACIÓN
Reciclo	N.A.	60%- 70%	
Chemical Looping Combustion (Tecnología en estudio)	T= 1200 °C P= Patm	N.A.	

Fuente: Autor

En la gráfica 2 se pueden apreciar de manera clara las pérdidas de eficiencia en una planta que use el sistema de oxi-combustión para la captura de CO₂.

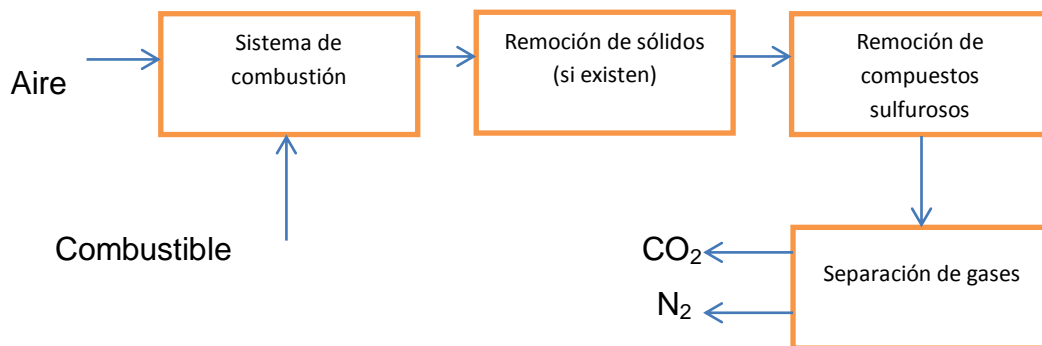
Grafica 2. Pérdida de eficiencia para un sistema IGCC con captura de CO₂ en oxi-combustión



Fuente: Tomado de Salem Esber, 2006

2.1.3. Post-combustión. En este sistema, el CO₂ se separa de los gases de escape producidos durante la combustión, como se muestra en la Figura 7.

Figura 5. Pérdida de eficiencia para un sistema IGCC con captura de CO₂ en oxi-combustión



Fuente: Autor

Hasta la fecha, todas las plantas para la captura de CO₂ comercialmente disponibles usan solventes basados en MEA [16]. El proceso fue modificado para incorporar inhibidores que reducen la degradación del solvente y la corrosión.

Técnicas para la captura de CO₂ en post-combustión

Absorción química

El solvente usado debe permitir la disolución más rápida del CO₂ que la del nitrógeno. Para el caso de post-combustión el solvente más utilizado son las aminas. Las aminas reaccionan rápida, selectiva y reversiblemente con el CO₂ y son relativamente no volátiles ni costosas. Sin embargo, son corrosivas y por lo tanto requieren materiales de construcción más costosos. Además, gradualmente se degradan y volatilizan (Anexo 3).

- *Chilled ammonia process (CAP)*. Las soluciones acuosas de amonio son tóxicas, sin embargo han llamado la atención porque son menos corrosivas y el solvente es más estable. Además el CO₂ absorbido por kg de amoniaco es tres veces mayor al proceso con MEA [16].

Un estudio económico reciente [16] muestra que la cantidad de vapor requerida para regenerar el sistema AA (amoniaco acuoso) es 1/3 del requerido con MEA, y se estima que los costos de capital y de operación con AA son 15% a 20% respectivamente, menores al proceso MEA.

El proceso fue patentado en el 2006 por Eli Gal (Patent WO 2006022885 (2006)). El proceso descrito en la patente (Anexo 7) requiere de varias etapas. Primero, la temperatura de operación debe estar entre 0-20 °C (preferiblemente entre 0-10°C) y a presiones atmosféricas, por lo tanto, se necesita enfriar los gases que contienen CO₂. Esta corriente debe contener baja humedad y casi nada de material particulado, especies ácidas y volátiles [17, 18].

Luego el gas entra al subsistema de regeneración y captura. Este subsistema está compuesto por columnas de absorción y desorción.

La corriente de salida del absorbedor puede ser reciclado con una tasa de reciclo elegida para aumentar la carga de la corriente rica en CO₂ y mantener baja la temperatura en el absorbedor. La regeneración puede ocurrir a elevadas presiones y luego se debe lavar el gas para eliminar las trazas de amoniaco aun presentes.

El CAP permite reducir los requerimientos de calor en el desorbedor. La desorción se lleva a cabo a temperaturas entre 50 °C y 200°C preferiblemente entre 110-150°C y a presiones entre 2-136 atm. De acuerdo a la patente, se puede lograr una captura de más del 90%. Es necesario aclarar que el amonio no existe bajo las condiciones de operación, sin embargo, el amonio es suministrado al proceso en forma de soluciones acuosas de sales de carbonato y bicarbonato de amonio.

Una de las principales ventajas de este proceso es el bajo costo* por tonelada de CO₂ evitado. Mientras que para el proceso con MEA el costo es de 51,1 USD\$/t CO₂ evitado, para el CAP es de 19,7 USD\$/t CO₂ evitado [19].

Adsorción

Para el caso de adsorción se pueden usar materiales sólidos como zeolitas, carbón activado y otros materiales que han sido material de estudio.

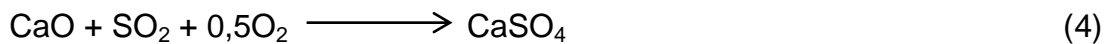
Sin embargo, un problema de la adsorción en post-combustión es la baja selectividad CO₂/N₂ y su funcionamiento se ve afectado por la presencia de vapor de agua [16]. En el Anexo 1 se muestran las selectividades de las zeolitas y carbón activado para mezclas de CO₂/N₂.

*El costo incluye la captura y transporte.

Para solucionar dicho problema se han estudiado otro tipo de materiales como es el caso de las aminas soportadas en materiales sólidos como zeolitas o carbón activado. La ventaja de dichos sólidos es el bajo calor de regeneración en comparación con las soluciones acuosas de aminas, debido a la baja capacidad calorífica de los sólidos adsorbentes [20]. Sin embargo, estos materiales tienen propiedades mecánicas pobres y baja estabilidad térmica, además de ser costosos.

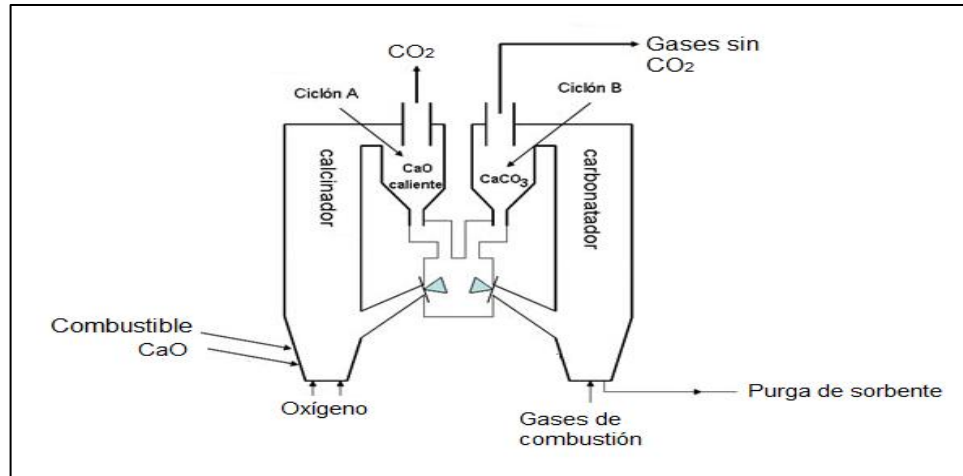
Ciclos de calcinación/carbonatación

Este proceso utiliza como adsorbente la caliza (CaO). La carbonatación es una reacción exotérmica donde el CO₂ y CaO reaccionan para producir CaCO₃ (la energía de reacción de 430 kcal/kg CaCO₃). La calcinación es un proceso inverso a la carbonatación, donde se produce la desorción del CO₂ y la formación de CaO [11]. La reacciones 3 y 4 ocurren en el carbonatador, mientras que la reacción 5 ocurre en el calcinador. La reacción 4 sólo se presenta si existen compuestos sulfurados en la corriente de gases.



El proceso propuesto en la Figura 8 trabaja en dos lechos fluidizados circulantes interconectado, trabajando a temperaturas de 650 °C (carbonatador) y 875 °C (calcinador). El calcinador trabaja en oxi-combustión con el objetivo de generar una corriente rica en CO₂.

Figura 6. Proceso de calcinación/carbonatación en dos lechos fluidizados

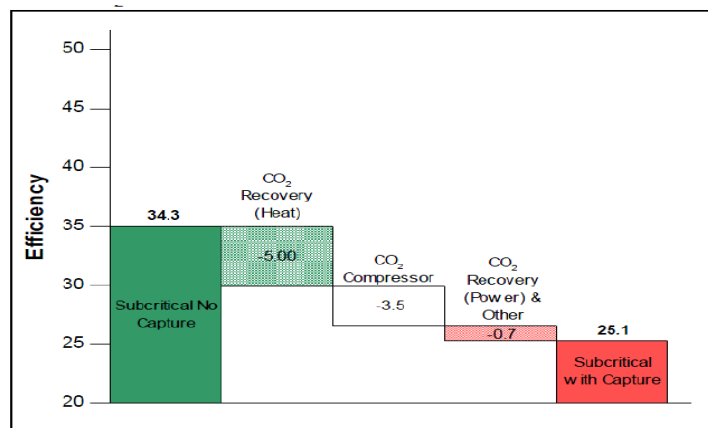


Fuente: Adaptado de Tecnologías de captura y secuestro de CO₂

Impacto en la eficiencia del proceso.

En el caso de post-combustión la eficiencia se verá disminuida por el proceso de captura de CO₂, principalmente por la producción de vapor [11, 12] para la regeneración del solvente y por la compresión del CO₂, como se muestra en la gráfica 3

Grafica 3.. Pérdida de eficiencia para un sistema IGCC con captura de CO₂ en post-combustión



Fuente: Tomado de Salem Esber, 2006

En la Tabla 3 se hace una comparación de las principales técnicas para la captura de CO₂ en post-combustión.

Tabla 3. Comparación de las técnicas de captura en post-combustión

POST-COMBUSTIÓN					
	Técnica	Condiciones de operación	Concentración recomendada de CO ₂ en la alimentación	% Captura	Madurez tecnológica
Aminas	MEA	T= 40°C - 120 °C P= Patm	> 30%	Hasta un 98%	Comercialmente disponible
	DGA	T= 80 - 120 °C P= 6,3 MPa	> 30%	Hasta un 98%	
	ADIP(DIPA & MDEA)	T= 35-40 °C P> 0,1 MPa	> 30%	Hasta un 98%	
	Chilled ammonia Process (Planta piloto)	Tab=0-20°C (0-10°C) Pab= Patm Tdes=50-200 °C (110-150°C) Pdes=2-136 atm	> 30%	> 90%	Planta piloto
	Ciclo Calcinación Carbonatación	T= 650 °C (Carbonatación) T= 875 °C (Calcinación) P= Patm	N.A.	> 80%	Laboratorio

Fuente: Autor

2.1.4. Comparativo entre las tres tecnologías. En el Anexo 8 se realiza una comparación entre las tres tecnologías para la captura de CO₂. A pesar de que pre y post-combustión están disponibles a escala comercial, presentan altos costos de captura. Por otro lado, oxi-combustión es una tecnología que se encuentra en etapa de desarrollo (planta piloto) pero ha mostrado resultados alentadores, sin

embargo, se debe buscar la forma de evitar el uso de una unidad de separación de aire en el proceso.

2.2. DETERMINACIÓN DE COSTOS DE CAPTURA EN REFINERÍAS

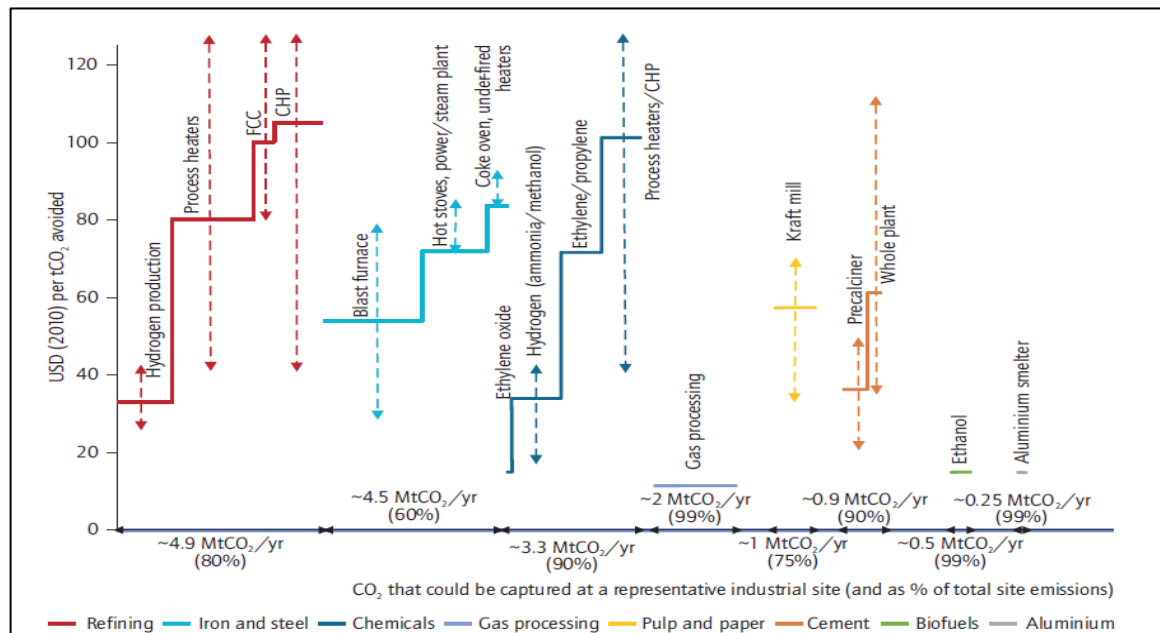
Se han llevado a cabo un gran número de estudios acerca de los costos de captura en la industria de O&G, sin embargo, los resultados varían dependiendo del estudio [21] ya que las condiciones en las cuales se realizaron no fueron las mismas. Los costos de captura dependen de factores como la concentración y el volumen de CO₂ de las diferentes unidades. Un estudio hecho por Shell reporta valores de €90 a €125/t CO₂ evitado, incluyendo el costo de transporte y de almacenamiento [21].

Para el caso de las plantas de hidrógeno (convencionales) se reportó un valor aproximado de €30/t CO₂ evitado, debido a la alta concentración de CO₂ en la corriente, por lo cual sólo se necesitaría de una compresión y deshidratación antes del transporte. Otra aproximación hecha por CCP* muestra un rango de €28-€96/t CO₂ evitado, dependiendo de la unidad de operación estudiada y sin incluir transporte y almacenamiento [21]. En la Grafica 4, se muestran de manera esquemática los costos de captura para diferentes sectores industriales [22, 23]. Como se puede apreciar, la captura en refinerías se lleva a cabo en las unidades de combustión (hornos y calderas), en la planta de producción de hidrógeno y en las unidades de craqueo catalítico. Sin embargo, es notable que para los hornos, calderas y unidades FCC dicha captura tiene un costo mayor debido principalmente a la concentración de CO₂ en la corriente y al lugar donde se realiza la captura, puesto que varias de estas unidades están distribuidas por toda la planta, como es el caso de los hornos y las calderas.

* CO₂ Capture Project (CCP) es una asociación de 7 grandes empresas de energía (entre ellas Petrobras, Chevron y Shell) que trabajan juntas en el mejoramiento de las tecnologías para la captura y almacenamiento de CO₂.

Para el caso de las refiné­rias se puede hacer una distribución de los costos de captura como los que se muestran en la gráfica 5, donde se tienen en cuenta aspectos como costos de capital, costos de operación y mantenimiento (O&M), costos de combustible y costos de transporte y almacenamiento (T&S) [24]. En general, los costos de captura en refiné­ria se pueden resumir en la Tabla 5. Cabe destacar que para el caso de las unidades FCC, hornos y calderas existe un rango amplio de valores, puesto que las condiciones a las cuales se lleva la captura (concentración de CO₂, localización) pueden variar de acuerdo a la refiné­ria que se estudie y a la tecnología que se decida implementar.

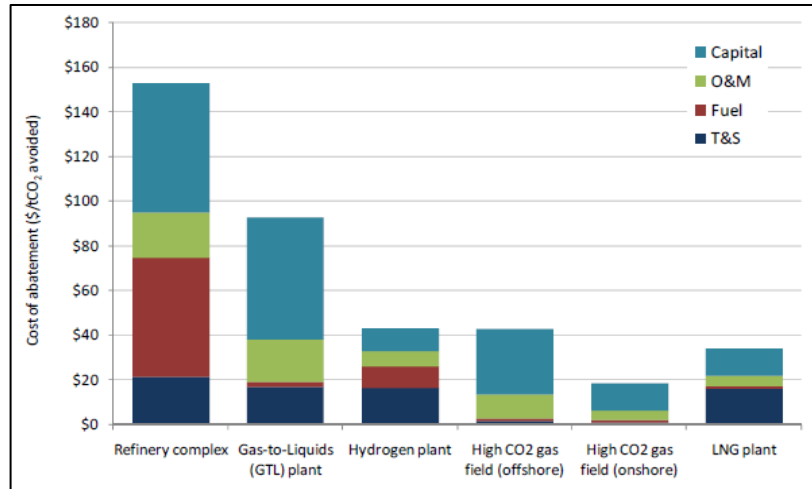
Gráfica 4 *. Costos de captura de CO₂ para diferentes sectores industriales



Fuente: Tomado de Energy Technology Perspectives, 2013

* En la figura 10 se consideran factores tales como la concentración de CO₂, la presión parcial de CO₂, volúmenes de CO₂, el transporte y la técnica de captura.

Grafica 5. Costos de captura en refinerías



Fuente: Tomado de Chrysostomidis, 2009

Tabla 4. Resumen costos de captura en refinería.

Unidad	Costo de captura (USD\$/t CO ₂ evitado)
Plantas de Hidrógeno	~30 - ~40 USD\$/t CO ₂ evitado
Unidades de craqueo catalítico	~80 - ~120 o más USD\$/t CO ₂ evitado
Hornos y calderas	~40 - ~120 o más USD\$/t CO ₂ evitado

Fuente: Autor

2.3. FLUJOS DE CO₂ EN LA UNIDADES ESTUDIADAS – CASO REFINERIA DE BARRANCABERMEJA

A continuación, en la Tabla 6 se relacionan los flujos de CO₂ correspondientes a las unidades de craqueo catalítico y a las plantas de hidrógeno presentes en la refinería de ECOPETROL S.A., en la ciudad de Barrancabermeja.

Tabla 5. Flujos de CO₂ en las unidades de craqueo catalítico y en las plantas de hidrógeno refinería Barrancabermeja.

PLANTAS		Presión psig (atm)	Temperatura °F	Concentración %molar de CO ₂	tCO ₂ /año	Total tCO ₂ /año
Generación de H ₂	Parafinas	6 (0,42)	130	97,45	19760,3	154390,6
	Fondos	5,5 (0,38)	131	92,90	43201,2	
	HDT	-	-	40 – 50	91429,1	
Unidades de cracking catalítico (FCC)	UOP I	12 (0,84)	630	14,82	286898,9	919309,2
	UOP II	8 (0,56)	1340	15,18	343942,8	
	Orthoflow	8 (0,56)	1082	11,17	147096,4	
	Modelo IV	8 (0,56)	1150	12,81	141370,9	
Total						1073699,9

Fuente: ECOPETROL S.A.

A partir del análisis de la Tabla 6 se observa que para el caso de las plantas de hidrógeno, las unidades de parafinas y fondos presentan concentraciones cercanas al 100% de CO₂, por lo cual no se justifica una separación de gases antes del transporte, dejando la planta HDT (hidrotratamiento) como la unidad con mayor potencial para integrarle un sistema de captura de CO₂. En el Anexo 9 se muestran los aspectos que influyen en la captura de CO₂ en las plantas de hidrógeno estudiadas.

Por otro lado, el caso de las unidades de craqueo catalítico la captura va a ser más costosa que en las plantas de hidrógeno, puesto que las primeras presentan una corriente de CO₂ más diluida.

Se toma entonces como unidades de estudio la unidad de HDT y las unidades de craqueo catalítico (FCC).

2.4. SELECCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE CAPTURA MÁS APROPIADAS

En las unidades de craqueo catalítico, las emisiones de CO₂ están relacionadas con la regeneración del catalizador, donde se desea retirar el coque que se deposita sobre la superficie de éste por medio de un proceso de combustión.

En la producción de hidrógeno a partir del reformado de gas natural con vapor de agua, la mayor generación de CO₂ se tiene después de la reacción de desplazamiento con la cual se transforma el gas de síntesis (CO y H₂) a una corriente rica en H₂ y CO₂.

De acuerdo a lo anterior, es claro que para las plantas de hidrógeno sólo puede existir captura en pre-combustión o post-combustión (ya que no hay uso de aire), sin embargo, para este caso en particular referirnos a pre-combustión o post-combustión va a resultar ser lo mismo, porque el sistema de captura va a estar localizado en el mismo lugar del proceso sin importar la tecnología (pre o post-combustión) que se use, por lo tanto, por tecnicismos del proceso se habla de captura de CO₂ en postcombustión (aminas) en plantas de hidrógeno.

Para el caso de las unidades de craqueo catalítico, la captura se puede llevar a cabo en oxi-combustión o en post-combustión, por lo tanto se debe hacer un análisis más detallado de las dos tecnologías para realizar la capturas en las unidades FCC.

En refinerías, se reportan porcentajes de captura de CO₂ con aminas alrededor del 85% y el 90% [25, 26, 27], dependiendo de la concentración que se tenga en la corriente destinada a la captura. Hay que hacer la aclaración que entre más puro sea el CO₂ recuperado, más costoso será el proceso. Si el proceso que se lleva a cabo es oxi-combustión, el porcentaje de captura es casi el 100% [28].

Para realizar el análisis pertinente en las unidades de craqueo catalítico y unidades HDT se estudiaron dos casos:

Caso I:

Planta de hidrógeno (HDT) = Porcentaje de captura: 85% - 90%, captura por medio de Aminas (postcombustión).

Unidades de craqueo catalítico* = Porcentaje de captura: 85%, captura por medio de Aminas (postcombustión).

Caso II:

Planta de hidrógeno (HDT) = Porcentaje captura: 85% - 90%, captura por medio de Aminas (postcombustión).

Unidades de craqueo catalítico** = Porcentaje de captura cercano al 100%, captura en oxi-combustión.

A partir de los datos suministrados por ECOPETROL S.A. se realizaron los respectivos balances de masa para el caso I y caso II. Los resultados se muestran en la Tabla 7 y 8.

* Se asumió el valor de 85% debido a que la corriente está diluida.

**Se asumió el valor de 100%

Tabla 6. Balances de masa para el caso I.

Planta	Unidad de estudio	Emisiones totales (t CO ₂ /año)	Cantidad capturada (t CO ₂ /año)	Emisiones con captura (t CO ₂ /año)	Total emisiones con captura (t CO ₂ /año)
Producción de H ₂	Parafinas	19760	19760	0	13714 – 9142
	Fondos	43201	43201	0	
	HDT	91429	77714 – 82286	13714 – 9142	
Craqueo catalítico	UOP I	286898	243864	43034	137896
	UOP II	343942	292351	51591	
	Orthoflow	147096	125031	22064	
	Modelo IV	141370	120165	21205	
	Total	1073699	922089-926660	151610- 147039	151610 - 147039

Fuente: Autor

Tabla 7. Balances de masa para el caso II.

Planta	Unidad de estudio	Emisiones totales (t CO ₂ /año)	Cantidad capturada (t CO ₂ /año)	Emisiones con captura (t CO ₂ /año)	Total emisiones con captura
Producción de H ₂	Parafinas	19760	19760	0	13714 - 9142
	Fondos	43201	43201	0	
	HDT	91429	77714 - 82286	13714 - 9142	
Craqueo catalítico	UOP I	286898	114759 – 86069	0	0
	UOP II	343942	137577 – 103182	0	
	Orthoflow	147096	58838 – 44128	0	
	Modelo IV	141370	56548 – 42411	0	
	Total	1073699	416469 - 512291	13714 - 9142	

Fuente: Autor

Como se puede apreciar, si se utiliza oxi-combustión (Caso II) se reducirían las emisiones aún más en comparación con la utilización de aminas (Caso I). Para el caso de oxi-combustión hay que aclarar que el CO₂ que no se emite (ni se captura) está dentro del sistema de combustión para el control de temperatura. Sin embargo, existen otras consideraciones antes de hacer la elección de cualquier tecnología para las unidades de craqueo catalítico.

2.5. OTRAS CONSIDERACIONES EN LA ELECCIÓN DE LA TECNOLOGÍA PARA LAS UNIDADES DE CRAQUEO CATALÍTICO.

2.5.1. Consideraciones generales. En la Tabla 9 se muestra de manera comparativa las dos posibles tecnologías de captura para las unidades FCC presentes en la refinería de Barrancabermeja.

Tabla 8. Consideraciones generales para la elección de la tecnología para las unidades FCC.

Oxi-combustión	Post-combustión
Tecnología en etapa de demostración.	Tecnología madura (Aminas).
Se necesitan hacer cambios en la unidad FCC.	No se necesitan cambios en la unidad FCC.
Gran cantidad de energía para la unidad de separación de aire.	Gran demanda de vapor para la regeneración del solvente.
Se necesita limpiar el gas antes de reciclarlo.	Se necesita limpiar el gas de SO ₂ , y agregar inhibidores de la corrosión.
Alto costo de inversión y mantenimiento.	Bajo costo de inversión (en comparación con oxicombustión)
Bajo costo de captura.	Alto costo de captura.

Fuente: CO₂ Capture Project (CCP) Phase 3: Status and prospects for the CO₂ Capture Project, 2013.

2.5.2. Impacto ambiental de las tecnologías. El mayor impacto ambiental registrado en el proceso de absorción es el causado por el desecho de las aminas, mientras que para el caso de oxi-combustión, en general, no existe un impacto ambiental significativo, como se muestra en el Anexo 10.

2.5.3. Consumo energético. Para comparar las tecnologías por su consumo energético se tomaron las unidades que dentro del proceso poseen la mayor demanda de energía, es decir, para el caso de las aminas se tomó la unidad de regeneración del solvente (15% de la energía consumida en el proceso) y para el caso de oxi-combustión se tomó la unidad de separación de aire (20% de la energía consumida en el proceso), como se puede apreciar en la Figura 6 y 9.

Para el caso específico de la MEA, se reportan valores de energía de regeneración [25] que oscilan entre 2800 kJ/kg CO₂ – 4700 kJ/kg CO₂ aunque para el caso de estudio se va a tomar una energía de regeneración para la MEA de 3700 kJ/kg CO₂, el cual es el valor común que se ha encontrado en los diferentes estudios que se han llevado a cabo [25, 29, 30].

En la Tabla 10 se aprecia la cantidad total de CO₂ que se lograría capturar con un sistema de aminas en las unidades de craqueo catalítico, cabe mencionar que para este caso la unidad que mayor consumo energético presentaría sería la UOP II, puesto que es la que presenta mayor emisión.

Tabla 9. Balances de masa para las unidades FCC

Unidad	t CO ₂ Capturadas/año	kg de CO ₂ capturados/año	Total CO ₂ capturado (kg/año)
UOP I	243864,141	243864141	781412845
UOP II	292351,448	292351448	
Orthoflow	125031,965	125031965	
Modelo IV	120165,290	120165290	

Fuente: Autor

Tomando la cantidad total de CO₂ capturado se tiene:

$$3700 \frac{kJ}{kgCO_2} \times 7814128455 \frac{kgCO_2}{año} = 2,8912 \times 10^{12} \frac{kJ}{año}$$

Si la captura se hiciera por oxi-combustión, la mayor cantidad de energía del proceso sería consumida por la unidad de separación de aire. Para calcular este consumo se tomaron los flujos de aire que ingresan a cada una de las unidades de craqueo catalítico, como se muestra en la Tabla 11. Esta información fue suministrada por ECOPETROL S.A.

Tabla 10. Flujos de aire suministrados a las unidades FCC

Unidad	Cantidad de aire (kscfm)	Cantidad de aire (Nm ³ /año)	Total aire (Nm ³ /año)
UOP I	65,88	912236254,5	3155717002
UOP II	80,41	1113432218	
Orthoflow	31,01	429393508	
Modelo IV	50,60	700655011	

Fuente: Datos suministrados por ECOPETROL S.A.

Teniendo en cuenta la densidad del aire a condiciones estándar (1,2 kg/m³), se hallaron los kilogramos de aire que ingresarían a la unidad de separación de aire, lo cual corresponde a 3786,860 Gg aire/año.

De acuerdo a la composición másica del aire (75.6 wt% de N₂, 23.1 wt% de O₂), la cantidad de O₂ que se necesitaría separar sería 874,764 Gg aire/año.

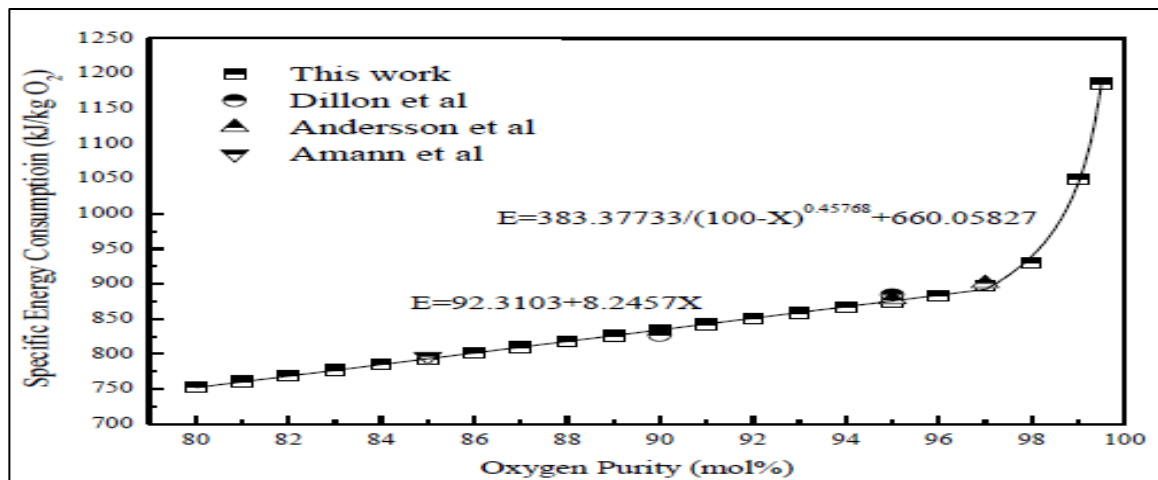
Para el cálculo del consumo energético se tuvo en cuenta la correlación hecha en la gráfica 5, donde se muestra el consumo energético como una función de la pureza del oxígeno [31]. A partir de la gráfica se recomendó utilizar una pureza de O₂ entre el 95% y el 97%, datos que también se reportan en la literatura [13].

De acuerdo a lo anterior se tendrían 2 casos. El caso I correspondería a una pureza de O₂ del 95%, y el caso II a una pureza de O₂ del 97%. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 12.

Tabla 11. Cantidad de energía necesaria para la separación de aire

CASO	Cantidad de O ₂ (kg/año)	Energía necesaria para separar (kJ/kg O ₂)	Cantidad de energía total (kJ/año)
Caso I	831026515	875,65	7,2*10 ¹¹
Caso II	848521810,2	892,14	7,5*10 ¹¹

Grafica 6. Consumo energético específico de una unidad de separación de aire a diferentes purezas de oxígeno



Fuente: Tomado de Yukun Hu, 2011

Según los resultados, se puede observar inicialmente un mayor consumo energético para el sistema que usa MEA. Sin embargo, para establecer un criterio energético decisivo se necesitaría el análisis completo de los dos procesos.

Cabe mencionar que las pruebas en planta piloto muestran una reducción alrededor del 30% en los costos de captura [32] cuando se utiliza oxi-combustión como proceso de captura. En los Anexos 11, 12 y 13 se muestran, de manera

cualitativa, los consumos energéticos para cada uno de los procesos descritos anteriormente. Para finalizar, en la Tabla 13 se muestra, en resumen, los principales parámetros que se analizaron para las dos tecnologías en estudio.

Tabla 12. Parámetros analizados para las dos tecnologías en estudio

Parámetro	MEA	Oxi-combustión
Madurez tecnológica	Alta	Moderada
Modificación del proceso	No necesaria	Necesaria
Costo de captura	Alto	Bajo
Costo de inversión	Moderado	Alto
Tratamiento de gases	Necesario	Necesario
Demanda energética	Alta	Moderada
Control del proceso	Alto	Moderado-bajo
Corrosión	Moderada	Alta
Impacto ambiental	Moderado	Bajo

Fuente: Autor

3. CONCLUSIONES

A partir del estudio realizado se concluye que en las plantas de hidrógeno de la refinería de ECOPETROL S.A. en la ciudad de Barrancabermeja se debe realizar la captura en post-combustión utilizando MEA, debido a que es una tecnología madura y presenta un alto porcentaje de captura para esta corriente que es altamente concentrada en CO₂.

En las unidades de craqueo catalítico, a pesar de que existen dos posibilidades para la captura, es recomendable utilizar oxi-combustión, puesto que es la que produce menos emisiones de CO₂ y tiene un consumo energético menor a la MEA, reflejado igualmente en un costo de captura más bajo. Sin embargo, es necesario aclarar que el proceso de oxi-combustión aún se encuentra en etapa de desarrollo (planta piloto) y hace falta más estudio para poder ser aplicada a escala industrial.

Para la implementación de tecnologías de captura de CO₂ en procesos con grandes volúmenes de este gas se deben tener en cuenta parámetros como la concentración de CO₂ en la corriente, la forma de operación del proceso y la presión parcial del CO₂ (por mencionar algunos), los cuales van a afectar de manera directa la elección de la tecnología y, por lo tanto, los costos de captura.

4. RECOMENDACIÓN

Se recomienda estudiar otras técnicas de captura en post-combustión, como es el caso de *chilled ammonia process*, que presenta porcentajes de captura más altos y costos de energía y captura menores a los de la MEA, además tiene la posibilidad de ser una tecnología aplicable a gran escala. Cabe recalcar que dicho proceso aún se encuentra en planta piloto y presenta problemas de controlabilidad como la presión y la tasa de recirculación en el separador (desorbedor).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Bachu F., *Comparison between Methodologies Recommended for Estimation of CO₂ Storage Capacity in Geological Media by the CSLF Task Force on CO₂ Storage Capacity Estimation and the USDOE Capacity and Fairways Subgroup of the Regional Carbon Sequestration Partnerships Program*, CSLF Task Force on CO₂ Storage Capacity Estimation, Canadá, 2008.
- [2] Alivisatos P., Berkeley L., Buchanan M., *Basic Research Needs For Carbon Capture: Beyond 2020*, Oak Ridge National Laboratory 2010. p. 1 - 196.
- [3] Bennaceur K., Gupta N., *CO₂ capture and storage: A solution within*, Battelle Memorial Institute 2004. p. 44 – 61.
- [4] Tecnologías de captura de CO₂, 2010. Archivo en línea "<http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/4355/fichero/ANALISIS+DE+LA+TECNOLOGIA+DE+REDUCCION+EFFECTIVA+DE+EMISIONES+DE%252F3.+TECNOLOGIA+DE+CAPTURA+DE+CO2.pdf>"
- [5] Sircar S., Myers A, *Gas separation by zeolites*, Lehigh University and University of Pennsylvania 2003. p. 1 – 44.
- [6] Baxter L., Baxter A., Burt S., *Cryogenic CO₂ Capture as a Cost-Effective CO₂ Capture Process*, Sustainable Energy Solutions 2010. p. 1 – 14.
- [7] Kothandaraman A., *Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study*. Trabajo de grado. Mumbai, India: University of Mumbai. Institute of Chemical Technology, 2010. 263 p.

- [8] Gupta M, Coyle I., Thambimuthu K., *CO₂ Capture Technologies and Opportunities in Canada – 1st Canadian CC&S Technology Roadmap*. Alberta, Canada: CANMET Energy Technology Centre Natural Resources; 2003.
- [9] Padurean A., Cormos C., Agachi P., *Pre-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption for Integrated Gasification Combined Cycle power plants*. En: *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Enero, 2012; 7:1–11.
- [10] Way D., Hapke L., *Separation of CO₂ and H₂ mixtures using reactive ion exchange membranes*, Chemical Engineering Laboratory. 1990, p. 1 – 17.
- [11] Morales H., Muñoz C., *Tecnologías de captura y secuestro de CO₂*. Trabajo de grado. Chile: Pontificia Universidad Católica de Chile. Departamento de ingeniería eléctrica 2008. 52 p.
- [12] Salem G., *Carbon Dioxide Capture Technology for the Coal-Powered Electricity Industry: A Systematic Prioritization of Research Needs*. Trabajo de grado. Ohio, Estados Unidos: Ohio University. Engineering Systems Division, 2006. 103 p.
- [13] Global CCS Institute, *Oxy-combustion with CO₂ capture*. Australia: CO₂ CAPTURE TECHNOLOGIES; 2012.
- [14] Fundación para estudios sobre la energía. *Tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂*. España 2008.
- [15] Li F., *Chemical looping gasification processes*. Trabajo de grado. Ohio, Estados Unidos: The Ohio State University. School of The Ohio State University, 2009. 311 p.

- [16] Hatton A., Hezorg H., Meldon J., *Advanced Post-Combustion CO₂ Capture*, Clean Air Task Force 2009. p. 1 – 39.
- [17] Darde, V.; Thomsen, K.; Van Well W.; Stenby, E.; *Chilled ammonia process for CO₂ capture*. En: *Energy Procedia*. 2009; 1:1035–1042.
- [18] Darde V., *CO₂ capture using aqueous ammonia*. Trabajo de grado: Lyngby, Dinamarca: University of Denmark. Department of Chemical and Biochemical Engineering, 2011. 256 p.
- [19] Freeman, B.; *Assessment of Post-Combustion Capture Technology Developments*, Estados Unidos: Electric Power Research Institute, 2007.
- [20] Li L., Zhao N., Wei W., Sun Y., *A review of research progress on CO₂ capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences*. En: *Fuel*. 2011; 108:112 – 130.
- [21] Det Norske Veritas. *Sectoral assessment: refineries*. Vienna, Austria: United Nations Industrial Development Organization; 2010.
- [22] IEA. Energy technology Perspectives 2013. *Technology Roadmap Carbon Capture and Storage*. Paris, France: International Energy Agency; 2013.
- [23] IEA. Energy technology Perspectives 2013. *Global Action to Advance Carbon Capture and Storage: A Focus on Industrial Applications*. Paris, France: International Energy Agency; 2013.
- [24] Chrysostomidis I., Solsbery L., Cook G., *Financial Support Mechanisms for CO₂ Capture and Storage – Final report*. CO₂ Capture Project; 2009.

- [25] Johansson D., Franck P., Berntsson T., *CO₂ capture in oil refineries: Assessment of the capture avoidance costs associated with different heat supply options in a future energy market*. En: *Energy Conversion and Management*. 2012; 66:127 – 142.
- [26] Ho M., Allinson G., Wiley D., *Comparison of MEA capture cost for low CO₂ emissions sources in Australia*. En: *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2010; 5:49 – 60.
- [27] Pershad H., Standen E., Durusut E., Slater S., *The costs of Carbon Capture and Storage (CCS) for UK industry*. Reino Unido: Element Energy Limited, 2013.
- [28] Navarrete B., Candil R., Vilanova E., *CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂*. España 2011. p. 1 – 45.
- [29] Li H, Ditaranto M, Berstad D., *Technologies for increasing CO₂ concentration in exhaust gas from natural gas-fired power production with post-combustion, amine-based CO₂ capture*. En: *Energy*. 2011; 36(2): 1124–1133.
- [30] Karimi M, Hillestad M, Svendsen HF. *Capital costs and energy considerations of different alternative stripper configurations for post combustion CO₂ capture*. En: *Chemical Engineering Research and Design*. 2011; 89(8): 1229–1236
- [31] Hu, Y., *CO₂ capture from oxy-fuel combustion power plants*. Trabajo de grado: Estocolmo, Suecia: KTH Royal Institute of Technology. Department of Chemical Engineering and Technology, 2011. 58 p.
- [32] CCP. *Field testing of CO₂ Capture Technology for Oil Refineries: Oxy-Firing Fluid Catalytic Cracking Demonstration*. CO₂ Capture Project; 2013.

BIBLIOGRAFÍA

Alivisatos P., Berkeley L., Buchanan M., *Basic Research Needs For Carbon Capture: Beyond 2020*, Oak Ridge National Laboratory 2010. p. 1 - 196.

Bachu F., *Comparison between Methodologies Recommended for Estimation of CO₂ Storage Capacity in Geological Media by the CSLF Task Force on CO₂ Storage Capacity Estimation and the USDOE Capacity and Fairways Subgroup of the Regional Carbon Sequestration Partnerships Program*, CSLF Task Force on CO₂ Storage Capacity Estimation, Canadá, 2008.

Baxter L., Baxter A., Burt S., *Cryogenic CO₂ Capture as a Cost-Effective CO₂ Capture Process*, Sustainable Energy Solutions 2010. p. 1 – 14.

Bennaceur K., Gupta N., *CO₂ capture and storage: A solution within*, Battelle Memorial Institute 2004. p. 44 – 61.

CCP. *Field testing of CO₂ Capture Technology for Oil Refineries: Oxy-Firing Fluid Catalytic Cracking Demonstration*. CO₂ Capture Project; 2013.

Chrysostomidis I., Solsbery L., Cook G., *Financial Support Mechanisms for CO₂ Capture and Storage* – Final report. CO₂ Capture Project; 2009.

Darde V., *CO₂ capture using aqueous ammonia*. Trabajo de grado: Lyngby, Dinamarca: University of Denmark. Department of Chemical and Biochemical Engineering, 2011. 256 p.

Darde, V.; Thomsen, K.; Van Well W.; Stenby, E.; *Chilled ammonia process for CO₂ capture*. En: Energy Procedia. 2009; 1:1035–1042.

Det Norske Veritas. *Sectoral assessment: refineries*. Vienna, Austria: United Nations Industrial Development Organization; 2010.

Freeman, B.; *Assessment of Post-Combustion Capture Technology Developments*, Estados Unidos: Electric Power Research Institute, 2007.

Fundación para estudios sobre la energía. *Tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂*. España 2008.

Global CCS Institute, *Oxy-combustion with CO₂ capture*. Australia: CO₂ CAPTURE TECHNOLOGIES; 2012.

Gupta M, Coyle I., Thambimuthu K., *CO₂ Capture Technologies and Opportunities in Canada – 1st Canadian CC&S Technology Roadmap*. Alberta, Canada: CANMET Energy Technology Centre Natural Resources; 2003.

Hatton A., Hezorg H., Meldon J., *Advanced Post-Combustion CO₂ Capture*, Clean Air Task Force 2009. p. 1 – 39.

Ho M., Allinson G., Wiley D., *Comparison of MEA capture cost for low CO₂ emissions sources in Australia*. En: International Journal of Greenhouse Gas Control. 2010; 5:49 – 60.

Hu, Y., *CO₂ capture from oxy-fuel combustion power plants*. Trabajo de grado: Estocolmo, Suecia: KTH Royal Institute of Technology. Department of Chemical Engineering and Technology, 2011. 58 p.

IEA. Energy technology Perspectives 2013. *Technology Roadmap Carbon Capture and Storage*. Paris, France: International Energy Agency; 2013.

IEA. Energy technology Perspectives 2013. *Global Action to Advance Carbon Capture and Storage: A Focus on Industrial Applications*. Paris, France: International Energy Agency; 2013.

Johansson D., Franck P., Berntsson T., *CO₂ capture in oil refineries: Assessment of the capture avoidance costs associated with different heat supply options in a future energy market*. En: *Energy Conversion and Management*. 2012; 66:127 – 142.

Karimi M, Hillestad M, Svendsen HF. *Capital costs and energy considerations of different alternative stripper configurations for post combustion CO₂ capture*. En: *Chemical Engineering Research and Design*. 2011; 89(8): 1229–1236

Kothandaraman A., *Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study*. Trabajo de grado. Mumbai, India: University of Mumbai. Institute of Chemical Technology, 2010. 263 p.

Li F., *Chemical looping gasification processes*. Trabajo de grado. Ohio, Estados Unidos: The Ohio State University. School of The Ohio State University, 2009. 311 p.

Li H, Ditaranto M, Berstad D., *Technologies for increasing CO₂ concentration in exhaust gas from natural gas-fired power production with post-combustion, amine-based CO₂ capture*. En: *Energy*. 2011; 36(2): 1124–1133.

Li L., Zhao N., Wei W., Sun Y., *A review of research progress on CO₂ capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences*. En: *Fuel*. 2011; 108:112 – 130.

Morales H., Muñoz C., *Tecnologías de captura y secuestro de CO₂*. Trabajo de grado. Chile: Pontificia Universidad Católica de Chile. Departamento de ingeniería eléctrica 2008. 52 p.

Navarrete B., Candil R., Vilanova E., *CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂*. España 2011. p. 1 – 45.

Padurean A., Cormos C., Agachi P., *Pre-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption for Integrated Gasification Combined Cycle power plants*. En: *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Enero, 2012; 7:1–11.

Pershad H., Standen E., Durusut E., Slater S., *The costs of Carbon Capture and Storage (CCS) for UK industry*. Reino Unido: Element Energy Limited, 2013.

Tecnologías de captura de CO₂, 2010. Archivo en línea “<http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/4355/fichero/ANALISIS+DE+LA+TECNOLOGIA+DE+REDUCCION+EFFECTIVA+DE+EMISIONES+DE%252F3.+TECNOLOGIA+DE+CAPTURA+DE+CO2.pdf>”

Salem G., *Carbon Dioxide Capture Technology for the Coal-Powered Electricity Industry: A Systematic Prioritization of Research Needs*. Trabajo de grado. Ohio, Estados Unidos: Ohio University. Engineering Systems Division, 2006. 103 p.

Sircar S., Myers A, *Gas separation by zeolites*, Lehigh University and University of Pennsylvania 2003. p. 1 – 44.

Way D., Hapke L., *Separation of CO₂ and H₂ mixtures using reactive ion exchange membranes*, Chemical Engineering Laboratory. 1990, p. 1 – 17.

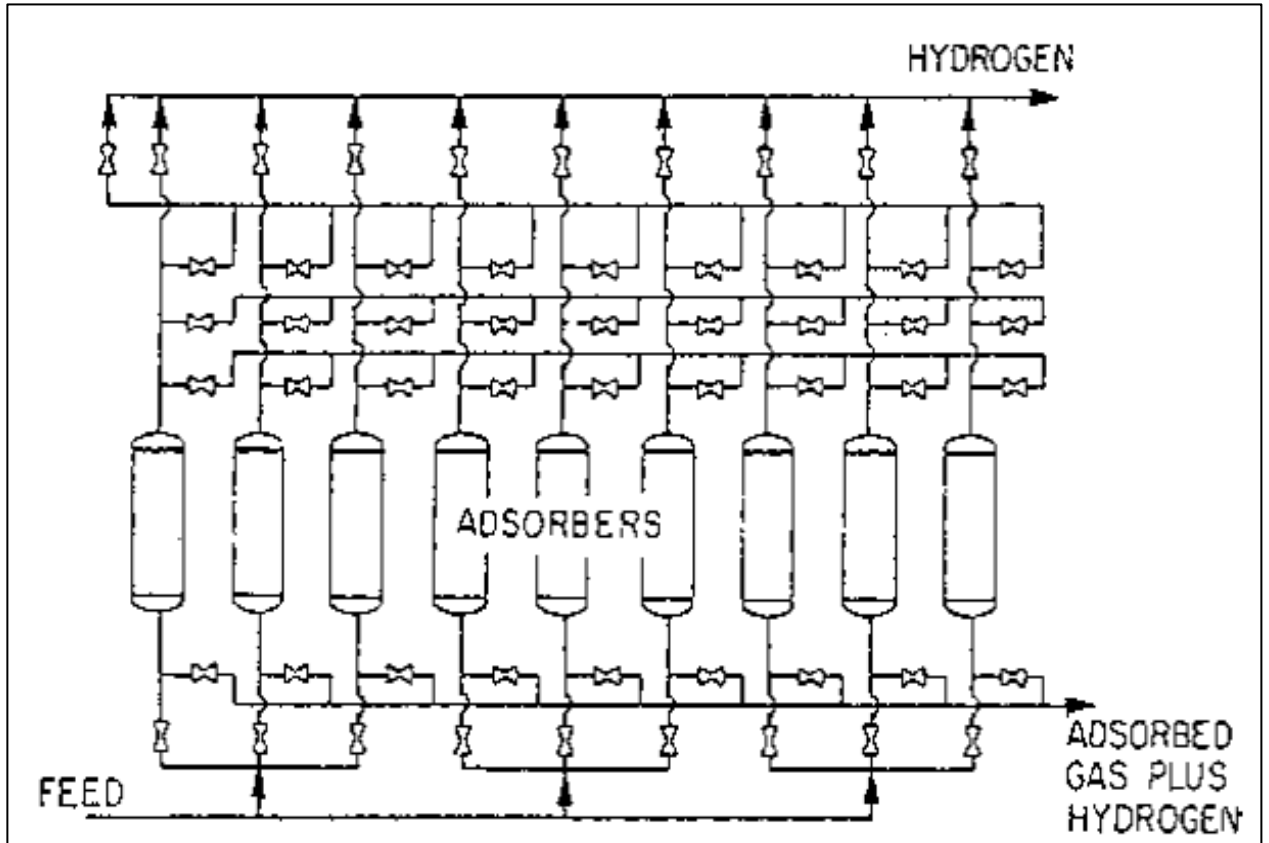
ANEXOS

Anexo A. Selectividades para diferentes mezclas de gases a 303 K

Mezcla de gases	Zeolita 5A	Carbón activado
CO ₂ -CH ₄	195,6	2,5
CO ₂ -CO	59,1	7,5
CO ₂ -H ₂	7400	90,8
CO-CH ₄	3,3	0,33
CO-N ₂	5,6	1,48
CO-H ₂	125	12,1
CH ₄ -N ₂	1,7	4,5
CH ₄ -H ₂	37,8	36,6
N ₂ -H ₂	22,3	8,2

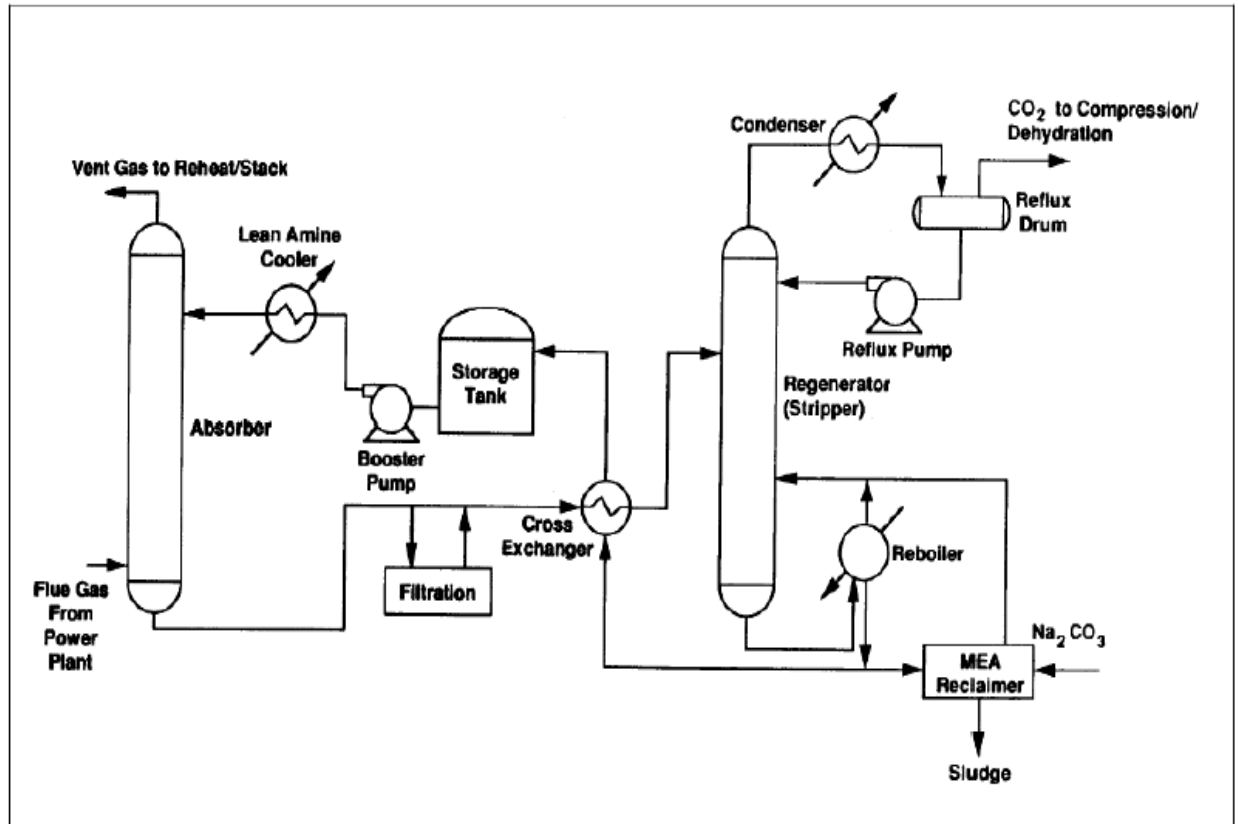
Fuente: Tomado de Gas separation by zeolites (Sircar and Myers, 2003)

Anexo B. Proceso "Pressure Swing Adsorption (PSA)"



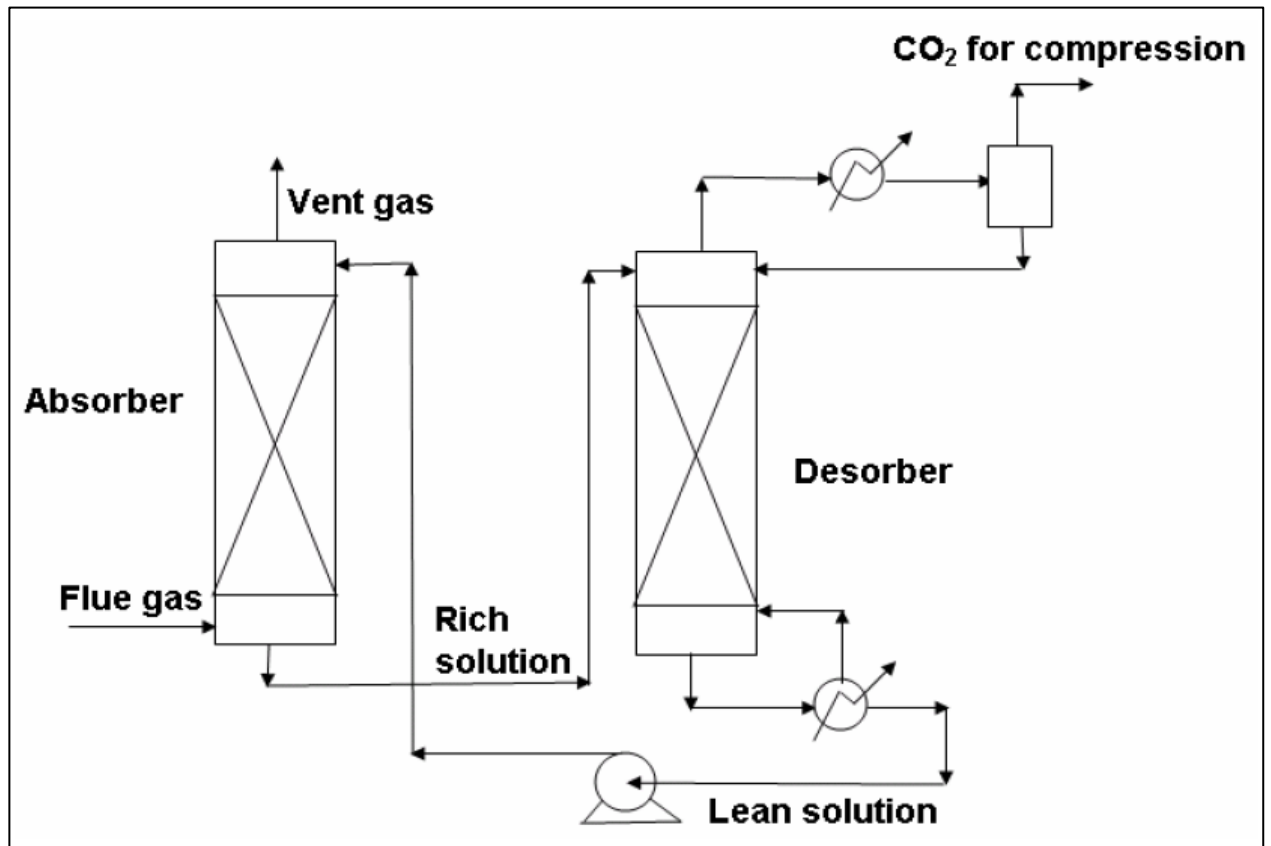
Fuente: Tomado de Gas separation by zeolites (Sircar and Myers, 2003)

Anexo C. Proceso de absorción química con aminas



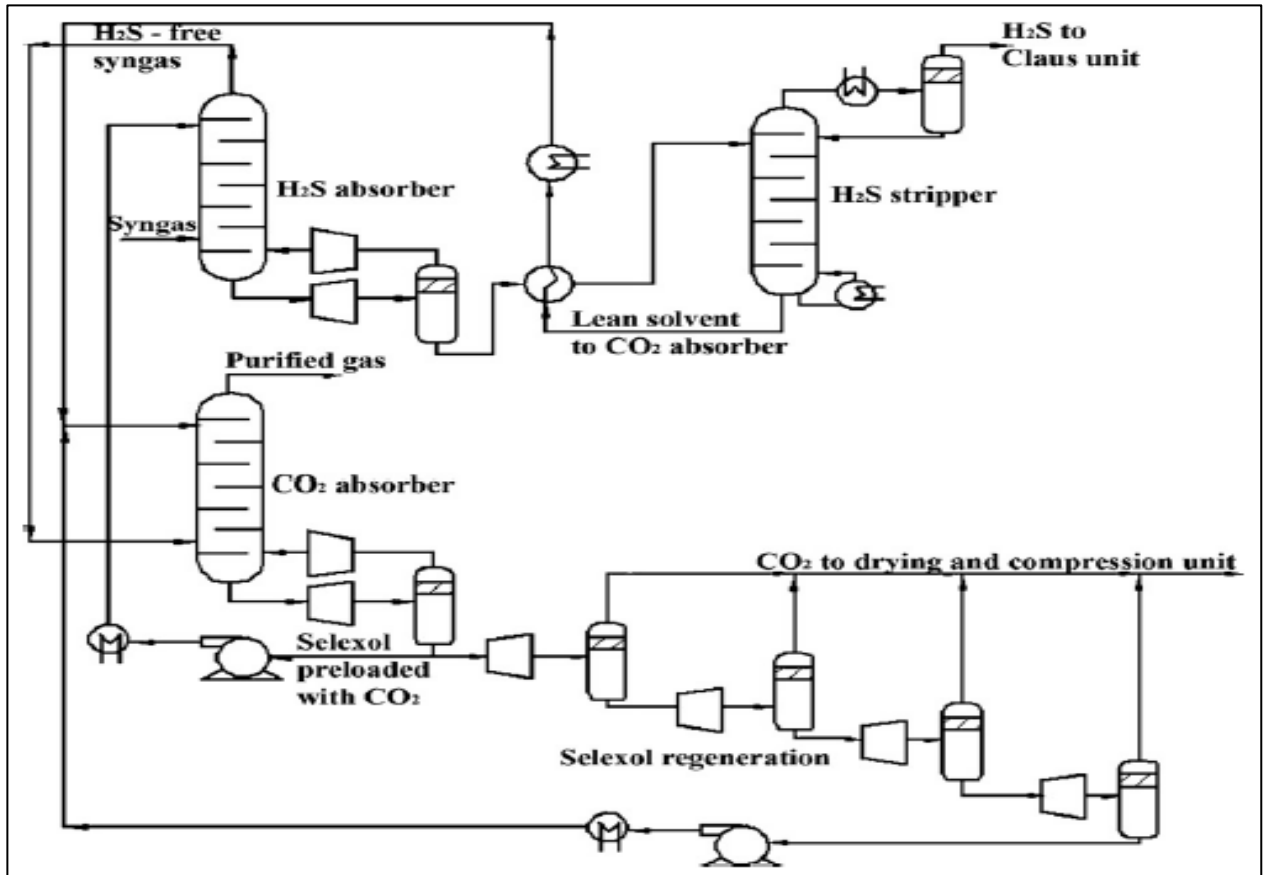
Fuente: Tomado de Advanced Post-Combustion CO₂ Capture (Hatton, 2009)

Anexo D. Proceso de absorción química con carbonato de potasio



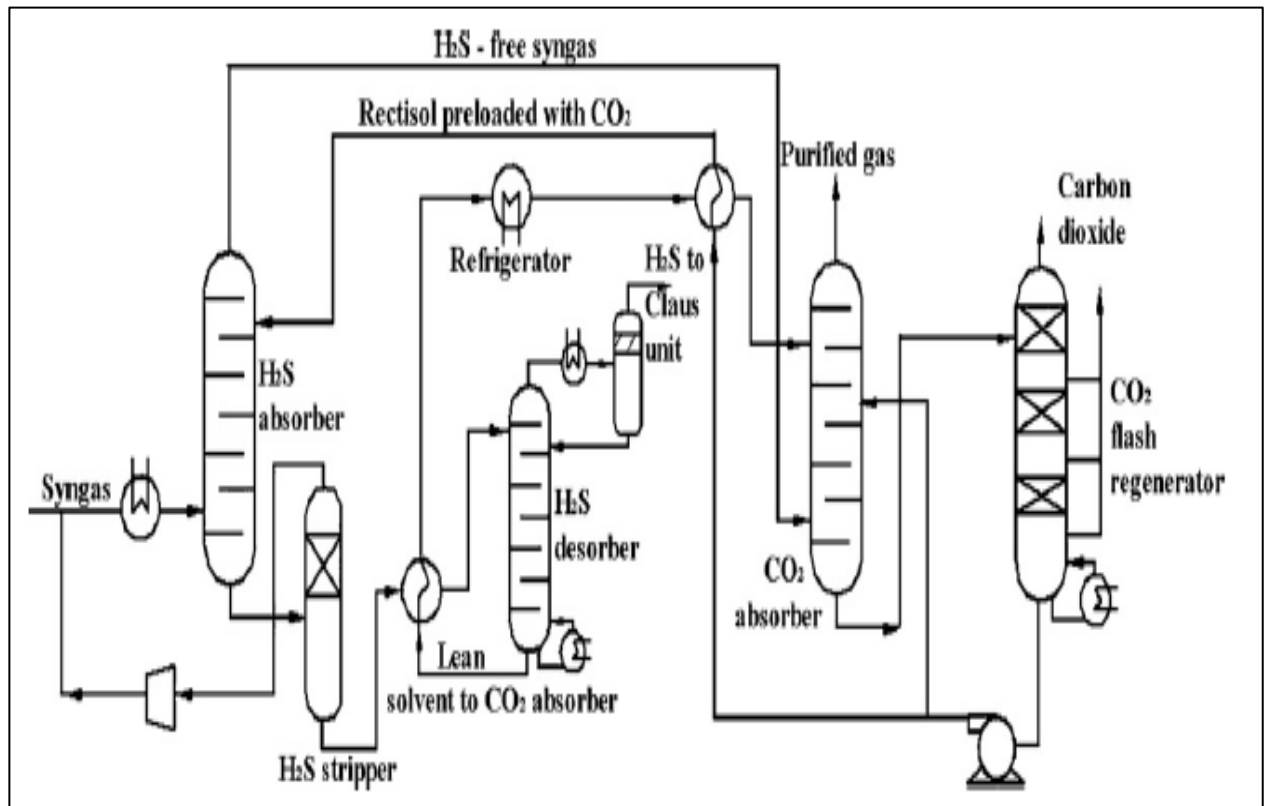
Fuente: Tomado de Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study (Kothandaraman, 2010)

Anexo E. Proceso de absorción física con Selexol



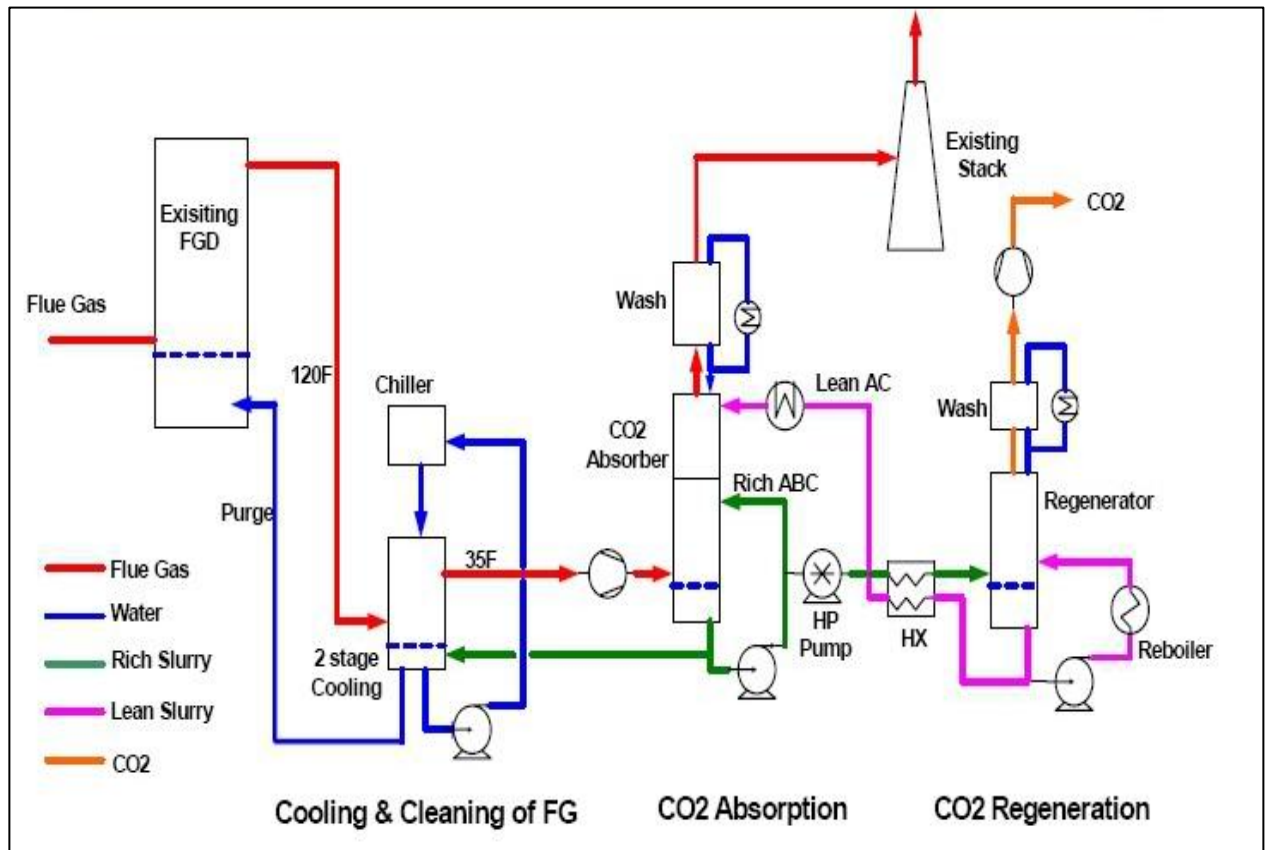
Fuente: Tomado de Pre-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption for Integrated Gasification Combined Cycle power plants (Padurean, 2011).

Anexo F. Proceso de adsorción con Rectisol



Fuente: Tomado de Pre-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption for Integrated Gasification Combined Cycle power plants (Padurean, 2011).

Anexo G. “Chilled Ammonia Process (CAP)”



Fuente: Tomado de CCS Project with Alstom’s Chilled Ammonia Process at AEP’s Mountaineer Plant (ALSTOM, 2010).

Anexo H. Ventajas y desventajas de las tecnologías existentes para la captura de CO₂.

TECNOLOGÍA	VENTAJA	DESVENTAJA
Pre-combustión	La separación vía solvente físico o químico está probada. Los gases de salida salen a mayor presión y mayor concentración de CO ₂ que en la postcombustión lo que reduce el costo de captura.	El combustible primario debe ser convertido a gas sintético previamente. En este caso, todo el proceso funciona como uno solo, es decir, si hay anomalía en la captura todo el proceso se verá afectado.
	La tecnología consigue menor cantidad de impurezas: SO _x y NO _x y cenizas.	Las turbinas de gas, calentadores y calderas deben ser modificadas para la utilización de hidrógeno como combustible.
Oxi-combustión	La tecnología básica tiene ya un largo recorrido (proyectos en marcha en la actualidad).	Aumento de inquemados.
	Reducción del caudal de gases, que implican reducción de los costos de separación, compresión y almacenamiento.	Necesita una unidad de separación de aire lo que eleva los costos.
	Generación de corriente rica en CO ₂ hasta un 90%-95% y pobre en NO _x .	Degradación de zonas de radiación por corrosión.
	Mejora de la transferencia de calor por mayores contenidos en H ₂ O y CO ₂ .	Requiere investigación avanzada en aspectos operativos y de mantenimiento.
Ciclos de carbonatación calcinación	Bajo costo del adsorbente. La desulfuración está incluida en el propio proceso de captura. El material purgado del proceso (CaO) tiene un valor agregado.	Alto requerimiento de espacio. Necesidad de empleo de oxi-combustión en el calcinador. Escala laboratorio. Control del proceso complejo.

Post-combustión	<p>Muchas de las tecnologías son comerciales (absorción química).</p> <p>Requiere menores modificaciones de las centrales existentes.</p>	<p>Mayor volumen de gases a tratar que en pre-combustión.</p> <p>Presencia de impurezas: SO_x, NO_x y cenizas, que afectan la vida del absorbente.</p> <p>Alto consumo energético en la regeneración del absorbente.</p>
-----------------	---	--

Fuente: Tomado de Tecnologías de captura y secuestro de CO₂ (Morales, H., 2008)

Anexo I. Aspectos que influyen en el costo de captura y almacenamiento en las plantas de hidrógeno.

PLANTA		ASPECTOS QUE INFLUYEN EN EL COSTO DE CAPTURA Y ALMACENAMIENTO
Generación de H ₂	Parafinas	Deshidratación, Transporte y Almacenamiento
	Fondos (Balance)	Deshidratación, Transporte y Almacenamiento
	HDT	Captura (aminas) [*] , Deshidratación, Transporte y Almacenamiento

Fuente: Autor

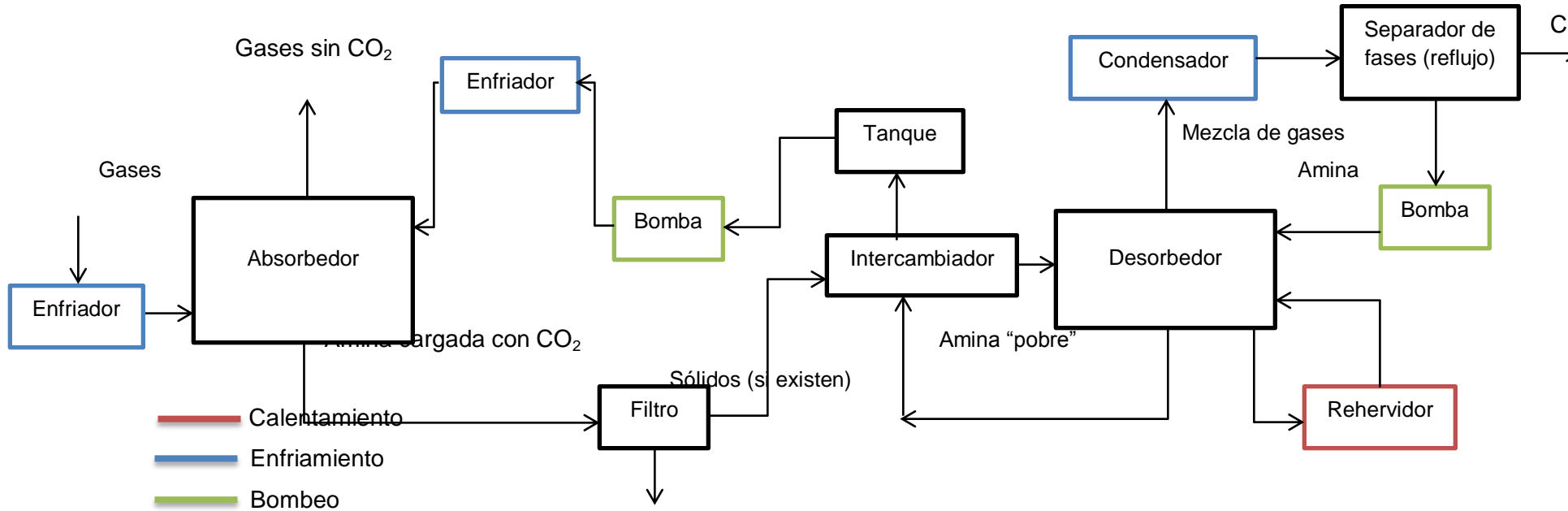
* La captura se realiza con aminas puesto que esta unidad ya posee un sistema PSA (Pressure Swing Absorption).

Anexo J. Impacto ambiental en los procesos de captura para las unidades FCC

Aminas	Unidad de separación de aire
Las aminas emitidas son inestables en el medio ambiente natural, y se pueden degradar a algunas sustancias tóxicas.	Este proceso tiene un mínimo impacto directo sobre el ambiente debido a la naturaleza inherente del proceso.
El principal efecto de las aminas en las plantas terrestres y vegetación está probablemente relacionado con la eutrofización.	Las emisiones de compuestos orgánicos como los hidroclorofluorocarbonos.
Las aminas son irritables y tóxicas a altas concentraciones para los animales como insectos y animales acuáticos invertebrados.	Se pueden presentar problemas de ruido en el lugar de producción del gas.

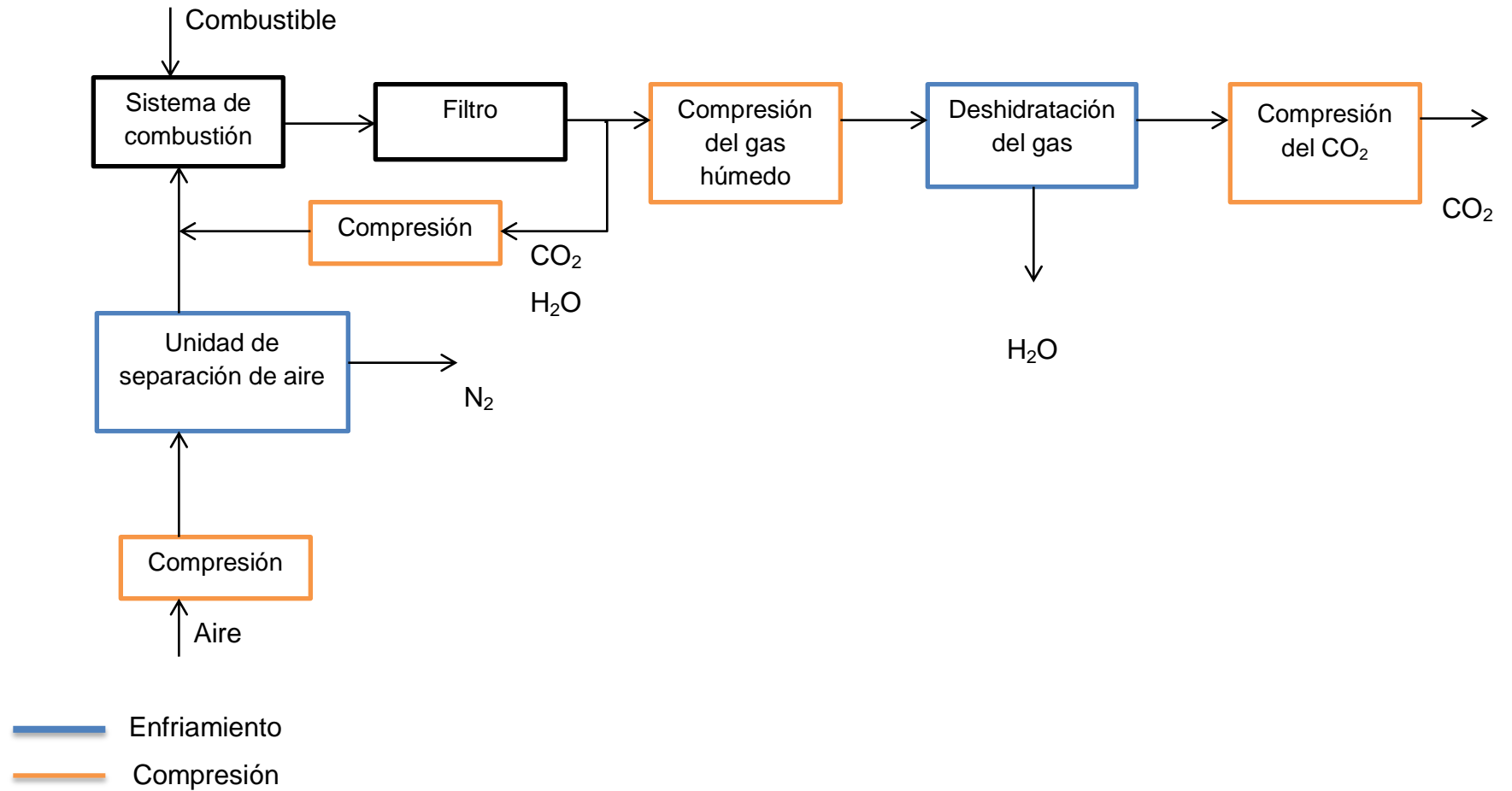
Fuente(s): Amines Used in CO₂ capture – Health and environmental impacts, 2009
 Environmental Impacts of Air Separation Units, 2011

Anexo K. Principales consumos energéticos* para un sistema de absorción con MEA.

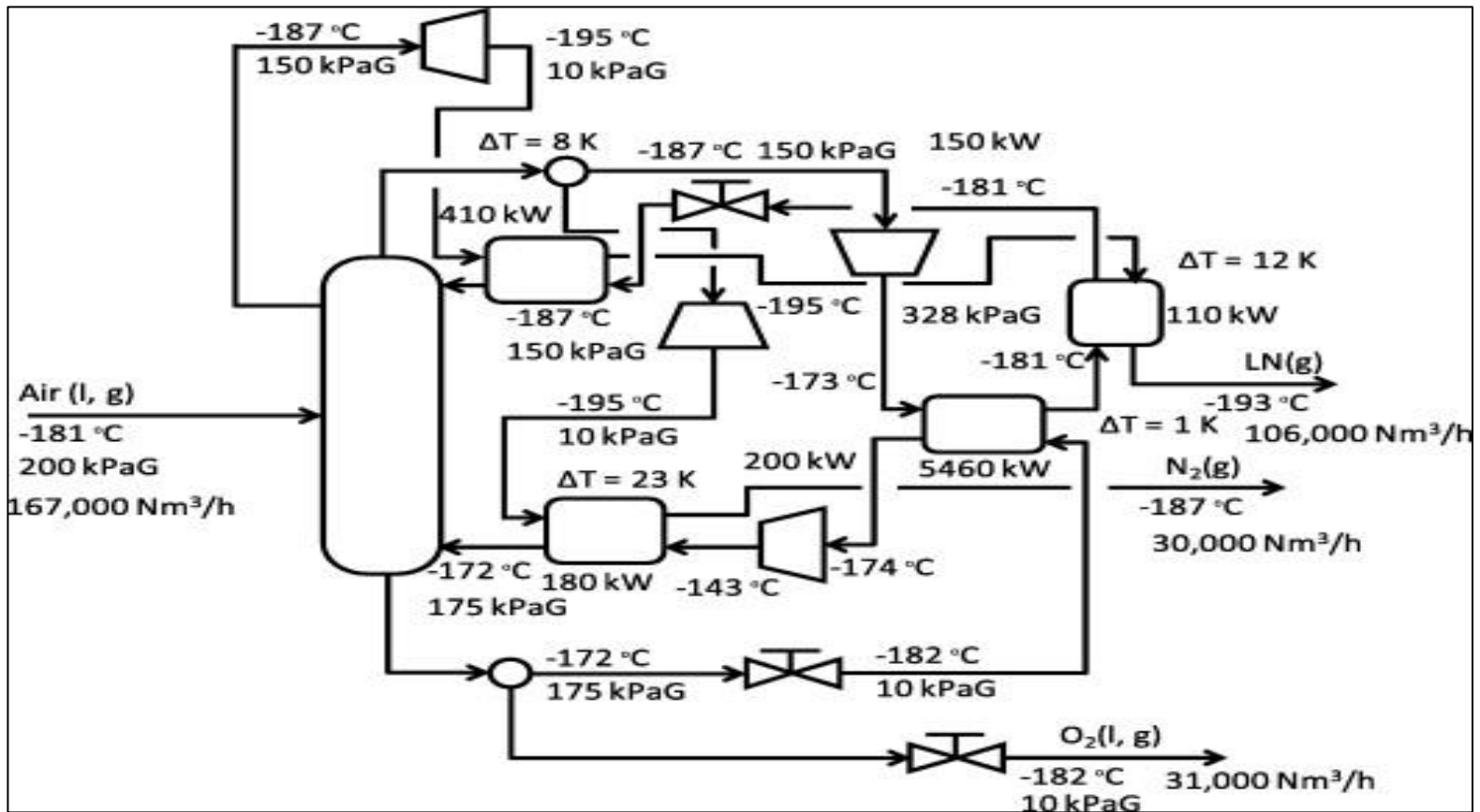


* El proceso puede variar si existe la presencia de compuestos sulfurados

Anexo L. Principales consumos energéticos para un sistema de oxi-combustión.



Anexo M. Consumo energético de una unidad de separación de aire.



Fuente: Tomado de A novel cryogenic air separation process based on self-heat recuperation (Kansha 2011)