

**E.T.S. De Ingeniería Industrial,
Informática y Telecomunicaciones**

**Evaluación del impacto ambiental mediante análisis
del ciclo de vida de centrales eléctricas con
transportadores de oxígeno**



Grado en Ingeniería en Diseño Mecánico

Trabajo Fin de Grado

Autor: Ana Claudia Marchite Osta

Director: Alberto Navajas León,

Departamento de ciencias

**Codirectora: Teresa Mendiara, Instituto de
Carboquímica del CSIC Zaragoza**

Tudela, 8 de Marzo de 2019



ABSTRACT

CLC technology combusts fossil waste with pure oxygen introduced with metal oxides. The advantage offered by this technology is that the resulting gases are a mixture of carbon dioxide and water, easily separable. Thus, carbon dioxide can be removed before being emitted into the atmosphere, decreasing the potential for climate change compared to a conventional fossil waste plant. However, for the manufacturing and end-of-life management of the used metal oxides, a series of environmental impacts are generated that must be quantified in order to make a real comparison with conventional power plants.

The Life Cycle Analysis tool allows to quantify environmental impacts of industrial products and processes by transforming all inputs and outputs of matter and energy into a series of environmental indicators. Thus, the objective of this work is the comparison through life cycle analysis, of the environmental impact caused by a conventional plant generating electricity from natural gas, compared to others that use different oxygen transporters in the combustion of natural gas.

RESUMEN

La tecnología CLC realiza la combustión de residuos fósiles con oxígeno puro introducido con óxidos metálicos. La ventaja que ofrece esta tecnología es que los gases resultantes son una mezcla de dióxido de carbono y agua, fácilmente separable. Así, el dióxido de carbono puede ser retirado antes de emitirlo a la atmósfera, disminuyendo el potencial de cambio climático en comparación con una central de residuos fósiles convencional. Sin embargo, para la fabricación y gestión de fin de vida de los óxidos metálicos usados, se generan una serie de impactos ambientales que deben ser cuantificados para realizar una comparación real con las centrales convencionales.

La herramienta de Análisis del ciclo de vida permite cuantificar impactos ambientales de productos y procesos industriales mediante la transformación de todas las entradas y salidas de materia y energía en una serie de indicadores ambientales. Así, el objetivo de este trabajo es la comparación mediante análisis del ciclo de vida, del impacto ambiental causado por una central convencional de generación de electricidad a partir de gas natural, frente a otras que utilizan diferentes transportadores de oxígeno en la combustión de gas natural.

LISTA DE PALABRAS CLAVE

Chemical Looping Combustion, transportador de oxígeno, Análisis del ciclo de vida, impacto ambiental, Global Warming Potential

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Emisiones globales por gas de gases de Efecto invernadero
- Figura 2: Evolución de la concentración de CO₂ en la atmósfera
- Figura 3: Relación entre la concentración de CO₂ y el aumento de temperatura
- Figura 4: Evolución de la temperatura media global anual
- Figura 5: Previsión de emisiones de gases de efecto invernadero en España
- Figura 6: Relación entre la demanda de energía y las emisiones de CO₂
- Figura 7: Esquema de una central de ciclo combinado con combustión de gas natural
- Figura 8: Ciclos de potencia Brayton y Rankine combinados
- Figura 9: Esquema de los diferentes procesos de captura de CO₂
- Figura 10: Funcionamiento de una trampa estratigáfica de almacenamiento de CO₂
- Figura 11: Funcionamiento de una central de combustión con CLC
- Figura 12: Etapas de un ACV de acuerdo a la serie de normas ISO 14040
- Figura 13: Logotipo del certificado "Cradle to Cradle"
- Figura 14: Estructura de un plan creado en GaBi
- Figura 15: Diagrama de flujo de un proceso CLC
- Figura 16: Diagrama de flujo de un proceso convencional
- Figura 17: Diagrama de flujo de un proceso CLC con transportador NiO
- Figura 18: Diagrama de flujo del proceso de producción de alúmina
- Figura 19: Diagrama de flujo de un proceso CLC con transportador Fe₂O₃
- Figura 20: Diagrama de flujo del proceso de fabricación del Fe₂O₃
- Figura 21: Comparación del impacto ambiental GWP entre centrales
- Figura 22: Comparación del impacto ambiental producido por el consumo de agua entre centrales
- Figura 23: Comparación del impacto ambiental ADP entre centrales
- Figura 24: Comparación del impacto ambiental de los 14 indicadores entre centrales
- Figura 25: Comparación del impacto ambiental de los 14 indicadores entre procesos del CLC con NiO
- Figura 26: Comparación del impacto ambiental de los 14 indicadores entre procesos del CLC con Fe₂O₃
- Figura 27: Influencia del tiempo de vida del transportador sobre el GWP

LISTA DE TABLAS

- Tabla 1: Área específica de las fases de la Alúmina
- Tabla 2: Datos de partida del transportador
- Tabla 3: Eficacia de las centrales de combustión de gas natural
- Tabla 4: Inventario de central convencional con combustión de gas natural
- Tabla 5: Inventario de producción de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Tabla 6: Inventario del plan de producción de Alúmina
- Tabla 7: Inventario del proceso de calcinación de Alúmina
- Tabla 8: Inventario del proceso de impregnación y calcinación
- Tabla 9: Inventario del proceso CLC con recuperación del 80% del transportador
- Tabla 10: Inventario del proceso de producción del Fe (46%)
- Tabla 11: Inventario del procesamiento de Fe
- Tabla 12: Inventario del proceso de producción del Fe_2O_3
- Tabla 13: Inventario del proceso de producción del $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3$
- Tabla 14: Inventario del plan de producción de Alúmina
- Tabla 15: Inventario del proceso de calcinación de Alúmina
- Tabla 16: Inventario del proceso de impregnación y calcinación
- Tabla 17: Inventario del proceso CLC con recuperación del 80% del transportador
- Tabla 18: Principales categorías de impacto de ILCD
- Tabla 19: Resultados para cada una de las categorías de impacto
- Tabla 20: Resultados para cada uno de los procesos del CLC con NiO
- Tabla 21: Resultados para cada uno de los procesos del CLC con Fe_2O_3
- Tabla 22: Resultados de la variación de horas de vida para central con transportador basado en Ni18
- Tabla 23: Resultados de la variación de horas de vida para central con transportador Fe20

6.4 Interpretación de los resultados.....	44
6.4.1 Comparación entre central convencional y centrales CLC.....	44
6.4.2 Comparación entre procesos de centrales CLC.....	48
6.4.2.1 CLC con NiO como transportador de oxígeno.....	48
6.4.2.2 CLC con Fe ₂ O ₃ como transportador de oxígeno.....	51
6.4.3 Comparación en función de la vida de los transportadores.....	53
7. CONCLUSIONES.....	56
8. BIBLIOGRAFÍA.....	58

1. INTRODUCCIÓN

El continuo aumento de las emisiones a la atmósfera desde el comienzo de la era industrial supone un problema tanto para el ser humano como para todo el ecosistema terrestre. Estas emisiones traen consigo graves consecuencias, como la disminución de la capa de ozono o el aumento de la temperatura media global, que serán irreversibles si no se empiezan a tomar medidas a corto plazo.

En diversas cumbres sobre el cambio climático, los principales países desarrollados han adquirido ciertos compromisos a corto y largo plazo, para frenar este aumento de emisiones. Por ello, además de la propia responsabilidad adquirida por cada país o empresa para reducir estas emisiones, de ahora en adelante la normativa para adaptarse a estos estándares será cada vez más estricta, por lo que se hace necesario buscar soluciones al respecto, sobre todo en el sector industrial.

Una de las principales fuentes de emisiones es el sector energético que, debido a la combustión de los combustibles fósiles necesarios para la generación de electricidad, produce uno de los mayores porcentajes de emisiones de CO₂. Desde la aparición del gas natural licuado, la generación de electricidad por combustión de gas natural es una de las más demandadas, con sus consiguientes emisiones de CO₂. Por lo que, si se quieren reducir estas emisiones, un buen punto de partida serían las centrales de gas natural.

Desde el CSIC se estudia desde hace años la implantación de la tecnología CLC (Chemical Looping Combustion) en este tipo de centrales. Mediante diferentes estudios se ha podido demostrar que el impacto ambiental, en concreto el GWP, de una central CLC es muy inferior al de una central convencional. También se ha llegado a determinar que tipo de transportadores y que características deben tener, para ser lo más eficientes posible, destacando el transportador basado en níquel con una vida de 10000 horas.

Debido a la toxicidad de este elemento, en este trabajo se quiere conocer en qué punto un transportador basado en hierro, mucho más inocuo, puede sustituir al transportador basado en níquel, sin producir un impacto ambiental mayor. Se utilizará la técnica del ACV para conocer los diferentes impactos, apoyándonos en el software de análisis de ciclo de vida GaBi.

2. OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO

El objetivo de este trabajo es realizar una evaluación medioambiental de los sistemas de generación de energía mediante combustión de gas natural que utilizan NiO y Fe₂O₃ como transportadores de oxígeno. Una vez determinados sus impactos ambientales, también se compararán estos con un sistema convencional de generación de energía con gas natural. Las conclusiones a este trabajo se plantean en tres bloques, con unos objetivos que se detallan a continuación.

En el primero se podrán comparar los impactos ambientales de las centrales que utilizan una unidad CLC frente a las centrales convencionales de generación de energía mediante la combustión de gas natural.

En el segundo bloque se tratará de determinar que puntos de los procesos en los que se utiliza una central CLC para producir energía provocan un mayor impacto ambiental.

Finalmente se estudiará en que condiciones se puede sustituir la utilización del transportador de oxígeno NiO, en principio más eficiente, pero también más tóxico para el ser humano y para el medio ambiente, por el transportador Fe₂O₃, un compuesto más inocuo que el basado en níquel, pero a priori menos eficiente como transportador. Para encontrar el punto en el que poder sustituir uno por el otro, se estudiarán los impactos ambientales de la utilización de ambos transportadores variando las pérdidas por elutriación, que se reflejan en las horas de vida del transportador utilizado, sufridas durante el proceso CLC.

Para llevar a cabo este estudio se utilizará el software de Análisis de ciclo de vida GaBi, generando para todos los casos un plan en el que la producción de energía de la central y el periodo de tiempo de trabajo serán iguales, para así poder realizar una comparación del impacto ambiental bajo las mismas condiciones.

3. GENERACIÓN DE ENERGÍA Y CAMBIO CLIMÁTICO

La atmósfera es imprescindible para la vida en la tierra, sin embargo, y debido a la gran actividad del hombre, cada vez son más los residuos que llegan hasta ella. No importa en que parte del planeta se viertan estos residuos, ya que, debido a la gran movilidad de la atmósfera los efectos originados en una pequeña región pueden llegar a tener un impacto global. La causa de esta contaminación producida por el hombre tiene su origen principalmente en las emisiones producidas en la combustión, en su mayor parte procedente de la generación de energía.

3.1 El problema de las emisiones de CO2

Existen varios contaminantes producidos por la reacción de combustión que son considerados "gases de efecto invernadero de larga duración" (LLGHGs) y que contribuyen enormemente al cambio climático. Entre ellos están el metano (CH₄) o el óxido nitroso (N₂O), pero el que indiscutiblemente ocupa el primer puesto de esta lista de gases contaminantes, con unas emisiones correspondientes al 75% de las totales, es el dióxido de carbono (CO₂). (IPCC, 2014)

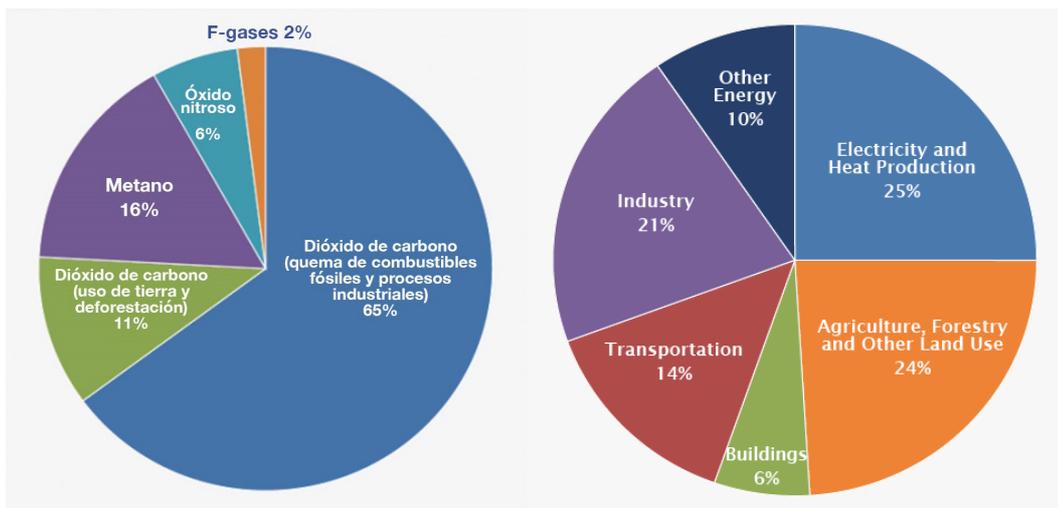


Figura 1: Emisiones globales por gas y fuente de gases de Efecto invernadero (Fuente: IPCC, 2014)

El sector energético, mediante la quema de combustibles fósiles, su extracción o transporte, así como los procesos industriales, son la fuente más importante de vertido de dióxido de carbono a la atmósfera. Las actividades agrícolas, la gestión de residuos y el uso de la energía son las principales causas de emisiones de metano. Respecto al óxido nitroso, la principal causa de sus emisiones se deben al uso de fertilizantes en las actividades agrícolas, aunque la combustión de combustibles fósiles también genera emisiones de N₂O. Las emisiones de gases fluorados, se producen en gran medida por el uso de una variedad de productos de consumo que incluyen hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y SF₆, así como por los procesos industriales y la refrigeración.

El sector industrial, y en concreto los sectores transformadores de producción de electricidad y refino tienen una contribución inmensa al total de los gases de efecto invernadero producidos. Es por esta razón que en los últimos años, en los que la revolución industrial ha llegado a prácticamente todos los países y en los que la demanda de productos y servicios ha aumentado, las emisiones de CO₂ han comenzado a crecer de una forma exponencial.

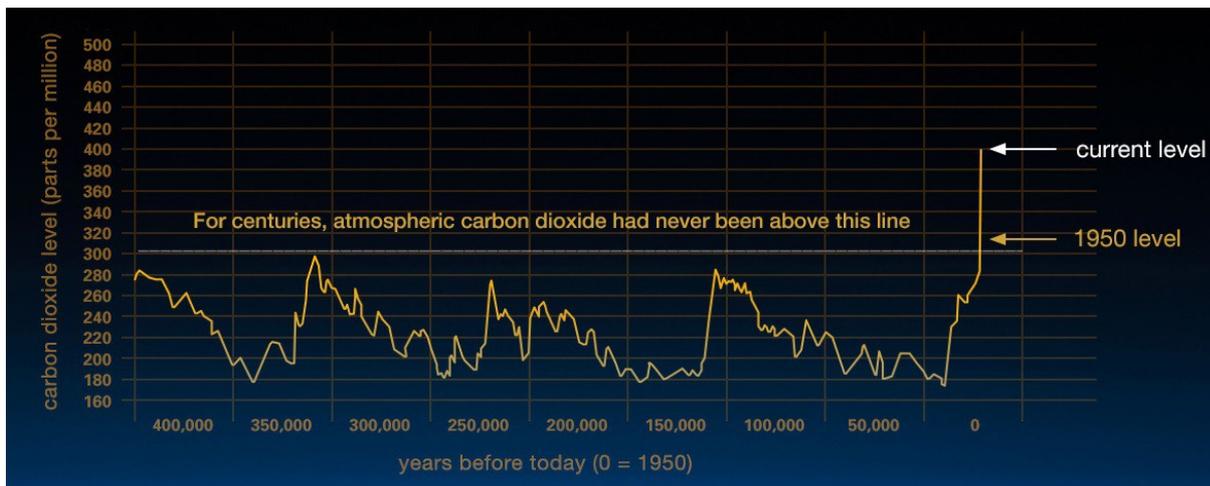


Figura 2: Evolución de la concentración de CO₂ en la atmósfera
 (Fuente: NASA)

Los primeros registros de mediciones continuadas de partículas de CO₂ comenzaron en Mauna Loa, Hawaii (MLO) en 1958. Esas primeras mediciones de concentración de CO₂ en aire seco fueron de 315 ppm (partes por millón). Aunque, la historia atmosférica de concentración de CO₂ antes de 1958 se ha podido determinar a partir de aire extraído del hielo en Groenlandia y la Antártida, concluyendo que, aunque ésta sufrió fluctuaciones a lo largo de los años, nunca llegó a superar la barrera de las 300 ppm. A partir de esta toma de datos, se ha podido determinar que la abundancia de CO₂ en la atmósfera en 1750 era de aproximadamente 278 ppm. (Etheridge et al. 1996).

En 2013 se sobrepasó por primera vez el umbral de 400 ppm (valor más alto registrado en la era industrial hasta el momento), a partir de ahí cada vez más puntos del hemisferio norte llegaron a registrar esos valores. Según el XXVIII Informe anual sobre el Estado del Clima, en 2017 la concentración promedio mundial fue de 405 ppm, y ya en este año 2018 se han llegado a alcanzar en algunos puntos del planeta las 411,24 ppm. Las concentraciones actuales de CO₂ son un 145% de lo que eran en la era pre-industrial. (World Meteorological Organization, 2017)

Existen numerosas consecuencias relacionadas con el aumento de la concentración de CO₂ en nuestra atmósfera, aunque la más notable y la que más preocupa es el evidente aumento de la temperatura de la superficie de la Tierra en los últimos 40 años. Los gases atrapados en la atmósfera, provocan que los rayos del sol que reflejan en la superficie de la tierra no puedan salir, produciéndose así un efecto

invernadero que genera un aumento global de la temperatura. Como podemos ver en la siguiente imagen, existe una relación innegable entre el aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera terrestre y el aumento de la temperatura media.



Figura 3: Relación entre la concentración de CO₂ y el aumento de temperatura
(Fuente: NASA GISS, NOAA NCEI, ESRL, 2016)

Según análisis de la Nasa, las temperaturas de la superficie global de la Tierra registradas durante 2017, fueron las segundas más cálidas desde que se realizan estudios de este tipo, en 1880, sólo superadas por las registradas durante el año 2016. De hecho, 2017 fue el tercer año consecutivo en que las temperaturas superaron 1°C por encima los niveles del siglo XIX. Este dato coincide con el Informe anual sobre el Estado del Clima, que como hemos comentado antes, concluyó que en 2017 se alcanzaron valores récord de concentración de CO₂ en la atmósfera.

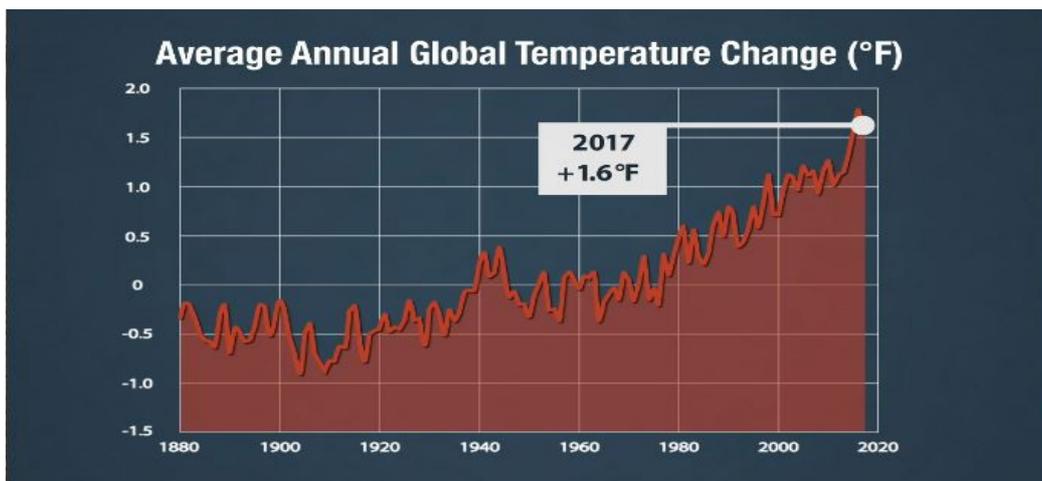


Figura 4: Evolución de la temperatura media global anual
(Fuente: NASA, 2017)

Todos estos datos, unidos al previsible crecimiento industrial y al aumento del bienestar social de países todavía en vías de desarrollo, auguran un futuro no muy optimista para el calentamiento global del planeta. Por ello, las grandes organizaciones se han visto obligadas a tomar medidas para mitigar los futuros efectos de estas crecientes emisiones.

Uno de los principales acuerdos mundiales sobre cambio climático es El Protocolo de Kioto, cuyo principal objetivo es la reducción de emisiones un 5,1% con respecto a las emisiones generadas en 1990. Este acuerdo, promovido por la ONU y que incumbe a todos los países industrializados y economías en transición, fue firmado por la Unión Europea en 2002. A partir de ese momento, la UE comenzó a desarrollar una serie de estrategias y objetivos climáticos para ir cumpliendo con los acuerdos a los que se había llegado en El Protocolo de Kioto.

El último de ellos es un "Paquete de medidas sobre clima y energía hasta 2020", creado en 2014, y comprende, además de una serie de medidas a corto plazo, otras a cumplir más a largo plazo, en 2030 y 2050. Una gran parte estos objetivos están claramente relacionados con la reducción de las emisiones a la atmósfera, principalmente las emisiones de CO₂. En concreto se han marcado unos valores a cumplir en cada uno de los marcos acordados:

- Para 2020 se deben reducir las emisiones de gases de efecto invernadero como mínimo un 20% con respecto a los niveles de 1990.
- Para 2030 la reducción de estas emisiones debe ser de un 40%
- Para 2050 la reducción de las emisiones de efecto invernadero deberá de ser de entre un 80 y un 95% con respecto a las de 1990. La "Hoja de Ruta de la energía para 2050" muestra el camino para alcanzar esa meta.

EVOLUCIÓN DE LA EMISIÓN DE GASES DE EFECTO INVERNADERO EN ESPAÑA

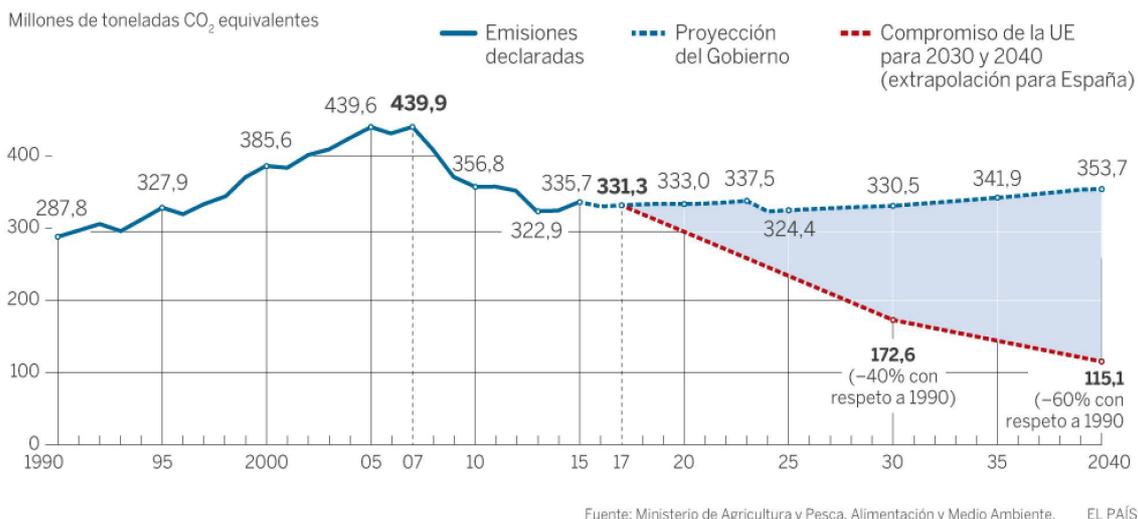


Figura 5: Previsión de emisiones de gases de efecto invernadero en España (Fuente: Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, 2017)

Ana Claudia Marchite Osta

Como hemos comentado más arriba, el sector energético es la fuente más importante de emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Estos proceden principalmente de las instalaciones de hidrocarburos y gas y de la quema de combustibles fósiles. En España, así como en todo el mundo, el sector energético representa una gran papel en el desarrollo económico, y año tras año la demanda de este tipo de energía aumenta.

Debido a la flexibilidad del mercado actual y al comercio del gas natural licuado (GNL), la demanda de energía generada mediante gas natural ha crecido progresivamente durante los últimos años. De hecho, desde 1990 la demanda mundial de gas natural ha ido aumentando un 6,3% cada año. En países en vías de desarrollo, este crecimiento es todavía más significativo, en China por ejemplo, el aumento anual ha sido de un 13,1% durante los últimos 20 años. En España en 2016, el gas natural representó un 19,9% de total del mix energético, mientras que en 1985 esta cifra era de sólo el 2%. (MINISTERIO DE ENERGÍA, TURISMO Y AGENDA DIGITAL, G. D. E. , 2016)

Con estos datos podemos hacernos una idea de cómo va a evolucionar la demanda de este tipo de energía en los próximos años, al mismo ritmo que el desarrollo de estos países emergentes en el sector industrial y en bienestar social, y de por qué es importante incidir en este sector a la hora de tomar medidas contra el cambio climático y la reducción de emisiones de CO₂.

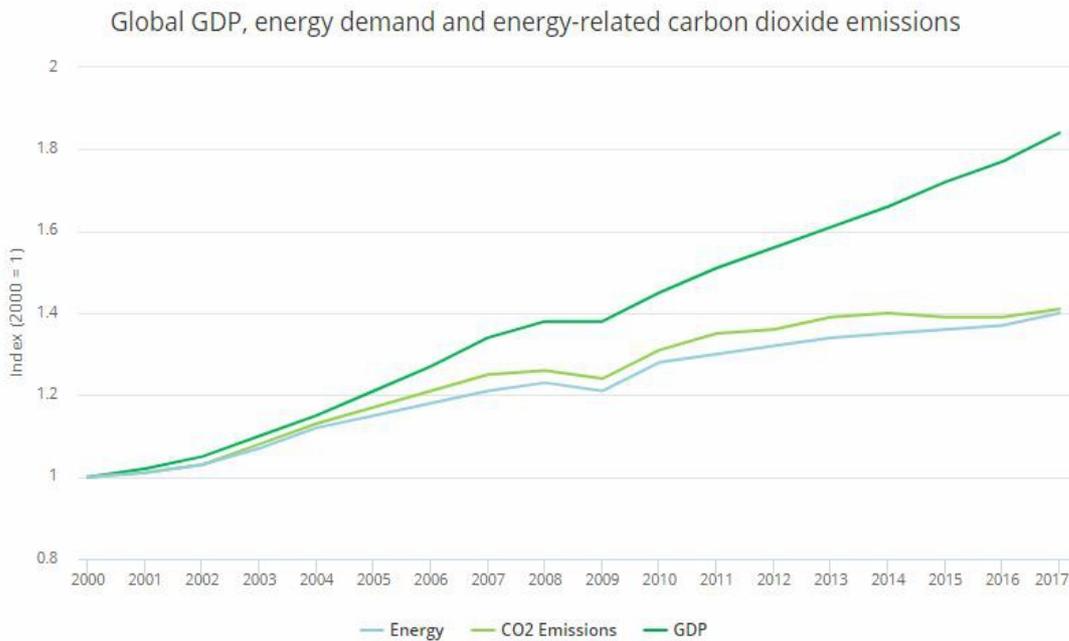


Figura 6: Relación entre la demanda de energía y las emisiones de CO₂ (Fuente: IPCC, 2017)

3.2 Centrales de ciclo combinado con combustión de gas natural

Una central de ciclo combinado consiste en una planta de generación eléctrica en la que trabajan conjuntamente un turbogrupos de gas y otro de vapor, y cuyo fluido de trabajo es el gas natural.

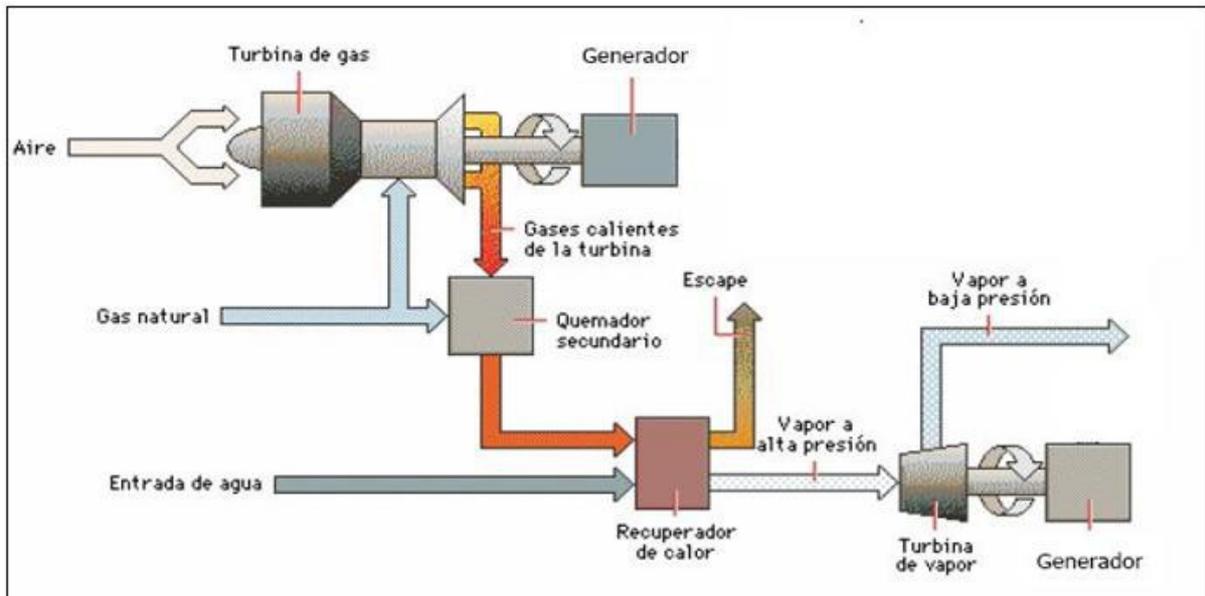


Figura 7: Esquema de una central de ciclo combinado con combustión de gas natural (Fuente: Cornejo, D., & Marambio, R., n.d.)

En la turbina principal se produce la combustión del gas natural junto con aire previamente comprimido a alta presión, mediante la que se genera el primer flujo de energía eléctrica debido a la transformación de energía calorífica en energía mecánica transmitida al eje. Mientras, en la turbina secundaria de vapor, se aprovecha el calor residual producido por los gases de escape de la turbina de gas. Dentro de la turbina elevan su presión y temperatura mediante una caldera de vapor, generando así otro flujo de energía eléctrica debido a la expansión de estos gases. Finalmente esos gases se condensan a la salida de la turbina transformándose en agua, que vuelve de nuevo a la caldera de vapor para comenzar de nuevo su ciclo.

En la actualidad, muchas de las centrales de ciclo combinado acoplan las dos turbinas a un mismo eje, para así accionar conjuntamente el mismo generador eléctrico.

Como vemos, en este tipo de centrales se utilizan dos ciclos termodinámicos para transformar la energía del combustible utilizado en electricidad en el mismo sistema. En la turbina de gas tenemos como principio de funcionamiento el ciclo de Brayton, se coge aire de la atmósfera y se calienta y comprime para utilizarlo como energía mecánica o eléctrica. Por otro lado, en la turbina de vapor se utiliza el ciclo Rankine, donde la producción del trabajo, o creación de la energía se realiza a partir de vapor de agua.

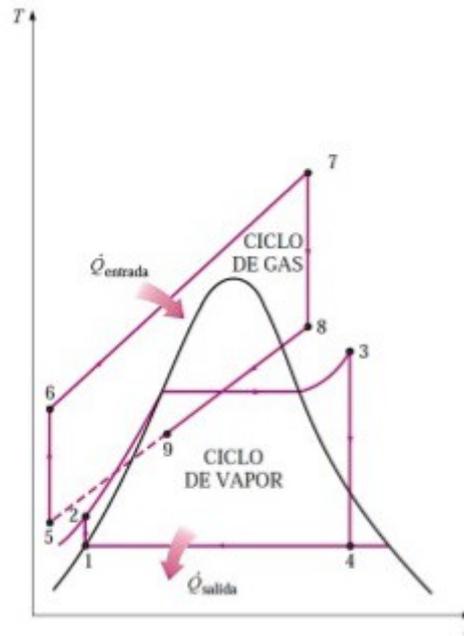


Figura 8: Ciclos de potencia Brayton y Rankine combinados
(Fuente: UPNA, 2017)

Como hemos comentado antes, la utilización del gas natural como forma de producción de electricidad, ha ido en aumento durante los últimos años. Esto se debe al fácil transporte y manejo de este combustible, pero también a las grandes ventajas de las centrales térmicas y en concreto a las centrales de ciclo combinado.

La principal ventaja del ciclo combinado frente a las centrales térmicas convencionales es su alta eficiencia, con rendimientos muy superiores. Otra de las ventajas que nos encontramos son las emisiones de CO₂ en relación a los kWh producidos, más bajas que en una central convencional de gas natural, y menos de la mitad que en una central convencional de carbón.

En el aspecto económico, una central de ciclo combinado requiere de menos costes de inversión que otras centrales de generación de electricidad, con unos periodos de construcción más cortos. Tiene una gran flexibilidad de operación, pudiendo trabajar a plena carga o a cargas parciales y se puede instalar cerca de los centros urbanos, disminuyendo por lo tanto los gastos de transporte (así como el impacto ambiental procedente de él). Además, la superficie requerida por generación de Mw es menor que en otro tipo de centrales, por lo que se reduce el impacto visual, y no es necesario instalar nuevas líneas de alta tensión para estas nuevas centrales.

3.3 Tecnologías de captura y almacenamiento de CO2

Dado el marco de desarrollo industrial y reducciones de emisiones a la atmósfera en que nos encontramos, se hace necesario buscar soluciones para que estos dos escenarios sean compatibles y puedan coexistir. En los últimos años se han comenzado a desarrollar y a implantar fuentes de energía sostenibles y respetuosas con el medio ambiente. Si bien es cierto, la gran demanda actual de energía todavía no hace posible que este tipo de energías renovables puedan abastecer de manera constante a todos los usuarios.

Por esta razón, se han buscado soluciones a corto plazo para poder seguir utilizando las tecnologías actuales y haciendo pequeñas modificaciones en los procesos para causar un impacto ambiental menor, mientras llega el momento de poder utilizar de una manera más eficaz las fuentes de energía más sostenibles.

3.3.1 Captura de CO2

Una de estas soluciones para mitigar los efectos de la combustión y reducir las grandes emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera es la captura selectiva de CO₂ en los gases de chimenea de todo tipo de centrales termoeléctricas basadas en combustibles fósiles, como puede ser el carbón o el gas natural.

A nivel industrial, esta tecnología puede aplicarse en diferentes momentos del proceso de generación de energía. Puede aplicarse en las etapas finales, donde se separa el CO₂ del resto de los gases de combustión, principalmente N₂ procedente del aire, o antes de la combustión, donde se separa el CO₂ de H₂. Otro método de separación de CO₂ es la combustión oxy-fuel, donde la combustión del combustible fósil se realiza en presencia de oxígeno puro, quedando CO₂ y H₂O como subproductos fácilmente separables.

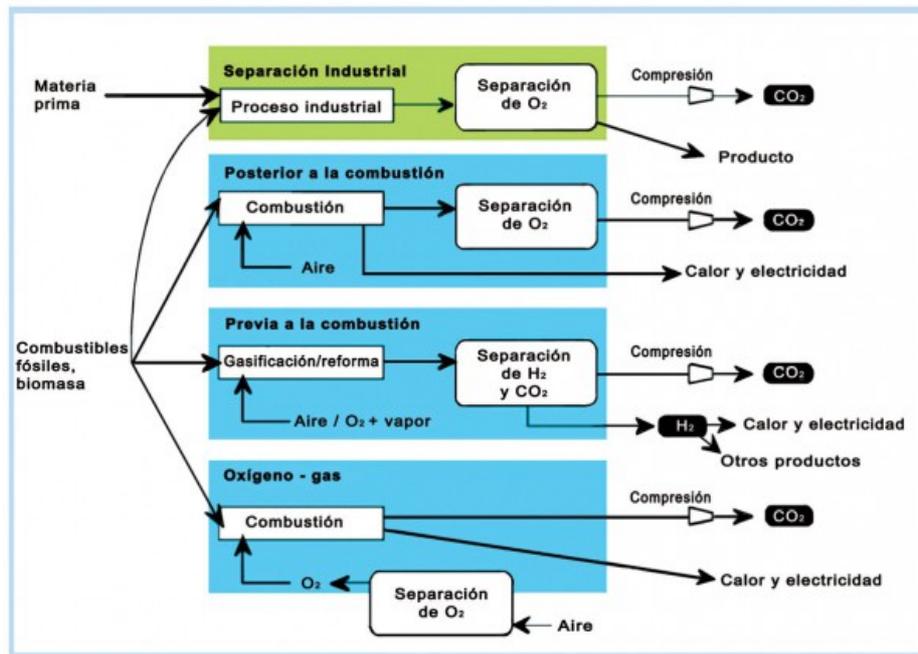


Figura 9: Esquema de los diferentes procesos de captura de CO2
(Fuente: The BP magazine of technology and innovation, 2008)

- Post-combustión: En este proceso los gases producidos en la combustión se mezclan con aminas (absorción química con aminas) que selectivamente van absorbiendo el CO₂, permitiendo así separarlo del nitrógeno y el oxígeno, que son enviados a la atmósfera. Las aminas ricas en CO₂ son regeneradas con vapor, separadas del CO₂ y posteriormente reutilizadas en el proceso de absorción. El CO₂ se comprime y queda listo para su almacenamiento.
- Pre-combustión: Antes de la combustión, el gas natural es reformado en un reactor con una aportación de oxígeno, produciendo una mezcla de gas de síntesis, CO₂ y agua. Los componentes de la mezcla son enviados a un segundo reactor donde se favorece la producción de H₂ mediante la reacción de intercambio (Water Gas Shift). Nuevamente, por medio de absorción se separa en CO₂ del hidrógeno, y se comprime para su almacenamiento. El hidrógeno se envía como combustible a la turbina de gas para producir electricidad, quedando H₂O como único subproducto. La separación de CO₂ y H₂ en este caso es más sencilla que la separación de CO₂ y N₂ de proceso de pre-combustión, ya que la concentración de CO₂ (hasta un 60%) y la presión son mayores.
- Combustión oxy-fuel: Este sistema utiliza oxígeno en lugar de aire para llevar a cabo la combustión junto con el combustible. Para conseguir una combustión con oxígeno puro, primero se separa el nitrógeno del aire por medio de destilación criogénica. De esta forma el gas resultante de la combustión está compuesto principalmente por CO₂ y H₂O. Por último se somete a la corriente

gaseosa a un proceso de enfriamiento y compresión, que transforma el vapor de agua a un estado sólido, donde se separa fácilmente del CO₂.

3.3.2 Almacenamiento de CO₂

Debido a las grandes cantidades de CO₂ que se prevé capturar en los próximos años y a que todavía no se ha encontrado en el sector industrial una forma de aprovechamiento para él, una de las posibilidades que se han planteado para su almacenamiento es la inyección a presión en depósitos subterráneos (secuestro geológico) o su almacenamiento en el fondo oceánico. La capacidad de almacenamiento de CO₂ geológicamente es enorme comparada con las emisiones industriales actuales, por lo que es una forma apropiada de reducir los niveles de CO₂ en la atmósfera.

Entre las diferentes posibilidades de almacenamientos subterráneos están los antiguos pozos de gas y petróleo, formaciones salinas o minas de carbón. También se puede inyectar el CO₂ en yacimientos de crudo y gas todavía en explotación. Este método es una práctica común, ya que el CO₂ inyectado se disuelve en el petróleo, reduciendo su viscosidad y mejorando su flujo. También se expande en volumen, lo que favorece la salida del crudo a la superficie.

Existen trampas estratigráficas donde los hidrocarburos son enterrados bajo una capa impermeable. El CO₂ tiene que ser comprimido antes de ser inyectado a través de un pozo, a una profundidad de entre 800 y 3000 metros. Debido a la presión y temperatura a esas profundidades, el CO₂ se comporta como un fluido supercrítico, por lo que puede moverse por el yacimiento como un gas, aunque ocupando el espacio de un líquido. Como vemos en la imagen, contra más profundo se almacene el CO₂, menor volumen ocupará.

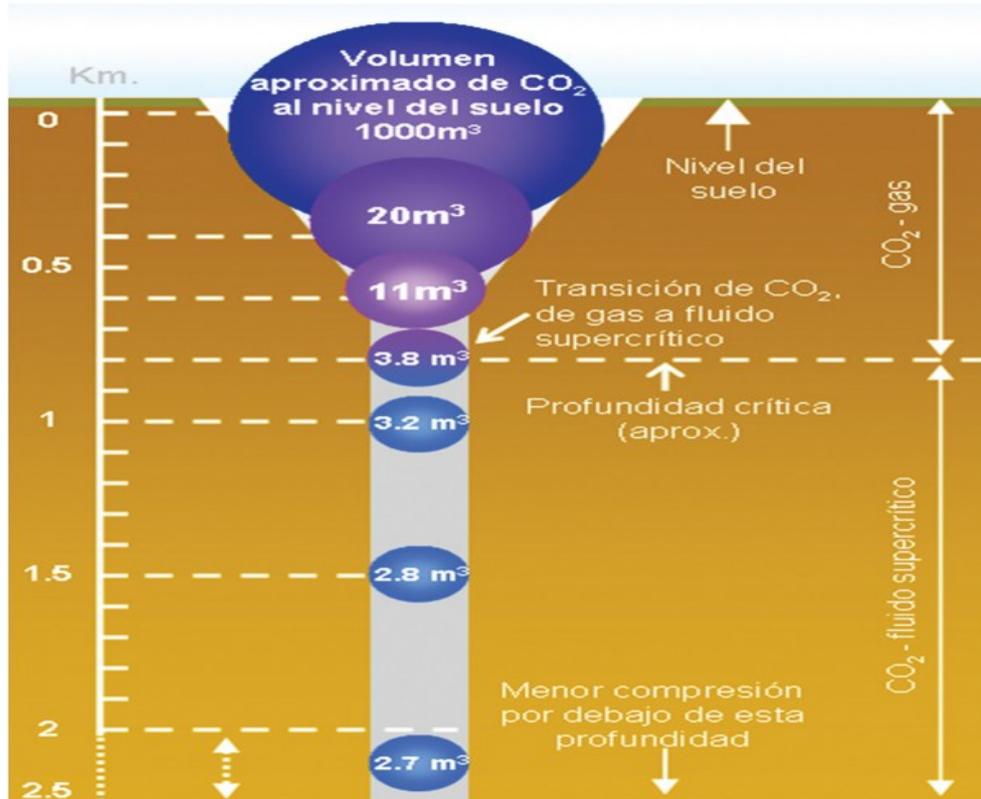


Figura 10: Funcionamiento de una trampa estratigráfica de almacenamiento de CO₂ (Fuente: The BP magazine of technology and innovation, 2008)

En el caso del almacenamiento en las profundidades marinas (entre 1000-3000 m), el CO₂ queda almacenado en forma líquida. De esta manera, al estar sometido el CO₂ a una alta presión, y reducir su volumen, se estima que podrían almacenarse hasta un billón de toneladas de CO₂ en el fondo marino.

También se puede almacenar CO₂ en el océano en forma de hidratos de gas (claratos) en estado sólido. En este caso, bajo condiciones de elevada presión y baja temperatura, se forman estructuras estables tipo hielo entre las moléculas de H₂O y CO₂.

3.3.3 Usos industriales del CO₂

Debido a la gran cantidad de métodos existentes para la captura y almacenamiento del CO₂, en la actualidad el CO₂ antropogénico disponible es mucho mayor que la demanda potencial, hecho que irá en aumento a lo largo de los años conforme se vayan desarrollando y extendiendo el uso de estas tecnologías.

La utilización del CO₂ es todavía una tecnología en desarrollo, aunque se encuentra en plena evolución principalmente por dos razones: la predisposición de la industria de contribuir a la reducción de las emisiones de CO₂ y el aprovechamiento de este compuesto que se encuentra en grandes cantidades y que puede ser utilizado en

numerosas aplicaciones, sustituyendo a otros compuestos con un impacto ambiental mucho mayor. Los avances en este ámbito se han centrado sobre todo en el sector eléctrico, refinerías de petróleo, biogás y la industria del cemento, hierro y acero, siendo estos además los sectores con mayor producción de CO₂ emitido a la atmósfera. A continuación podemos ver una pequeña muestra de los usos actuales del CO₂ reutilizado:

- Industria del petróleo y gas: El CO₂ se utiliza para la estimulación o fractura de los pozos, impidiendo que estos se cierren. Además, se inyecta en campos petrolíferos, reduciendo la viscosidad del aceite y permitiendo su mejor flujo a través del pozo de producción.
- Carbonatación de bebidas
- Elaboración de vino: Se utiliza como gas de sellado para evitar la oxidación del vino durante su maduración.
- Procesamiento, conservación y envasado de alimentos: Se utiliza CO₂ debido a sus propiedades inertes y no tóxicas.
- CO₂ supercrítico: Para la extracción a alta presión y como solvente para aislar compuestos específicos, como fragancias y sabores.
- Tratamiento de aguas: Para la remineralización del agua después de la osmosis inversa y para el control del pH.
- Fabricación de acero: Utilizado en hornos de oxígeno, como agente de agitación de fondo y para la suspensión en polvo.
- Gas refrigerante: Para sistemas de aire acondicionado y refrigeración industrial, reemplazando refrigerantes más tóxicos y con mayor potencial de calentamiento global.
- Tecnología de suspensión de incendios: Utilizando CO₂ en extintores y sistemas industriales de protección contra incendios.

Además de estos procesos, que actualmente están ya implantados y en pleno funcionamiento, existen nuevos ámbitos sobre los que se está investigando y mejorando, que son susceptibles de utilizar CO₂ reutilizado:

- Sistemas geotérmicos mejorados y generación de energía: Utilizando CO₂ como fluido de trabajo.
- Recuperación del metano en lecho de carbón.
- Procesamiento de polímeros.
- Bio-fijación de algas: Añadiendo CO₂ para aumentar la productividad de los sistemas de cultivo de algas.
- Mineralización de diversos compuestos: Como bicarbonato de sodio, carbonato de calcio, curado de hormigón o tratamiento de residuos de bauxita.
- Producción de combustibles líquidos: Como el metanol renovable o el ácido fórmico.

4. CHEMICAL LOOPING COMBUSTION

Esta tecnología puede incluirse dentro de los métodos de combustión oxy-fuel, ya que la combustión se realiza en ausencia de N₂. La principal diferencia entre la tecnología CLC y la oxicomustión es la procedencia del oxígeno utilizado en la combustión. Mientras que en la oxicomustión el O₂ se obtiene del aire, tras separar el N₂, en la tecnología CLC se utilizan transportadores sólidos de oxígeno (normalmente un óxido metálico) para aportar el oxígeno necesario a la combustión.

La idea de este proceso CLC fue defendida por Lewis y cols. en 1951, proponiendo el uso de la reacción de óxido de cobre con gas de síntesis para la producción de CO₂. Más tarde se propuso esta tecnología para incrementar la eficiencia de una planta térmica de generación de electricidad. A finales de siglo pasado fueron Anghen y Svedberg quienes plantearon que esta tecnología también podía ser usada para la captura de CO₂.

Tanto en los años siguientes como en la actualidad, las investigaciones sobre esta tecnología se han centrado en el diseño y eficiencia de los reactores de lecho fluidizado y en el desarrollo de transportadores sólidos de oxígeno más adecuados para el proceso CLC.

4.1 Concepto y funcionamiento de una unidad CLC

El concepto del proceso CLC se basa en la transferencia de oxígeno al combustible a través de un transportador sólido de oxígeno. Esto se consigue haciendo circular continuamente el óxido metálico entre dos reactores de lecho fluidizado interconectados, denominados reactor de reducción (RR) y reactor de oxidación (RO), evitando que el aire y el combustible estén en contacto durante el proceso. La generación de energía se realiza de la misma forma que en una central convencional de ciclo combinado con combustión de gas natural, mediante una turbina de gas y otra de vapor de agua.

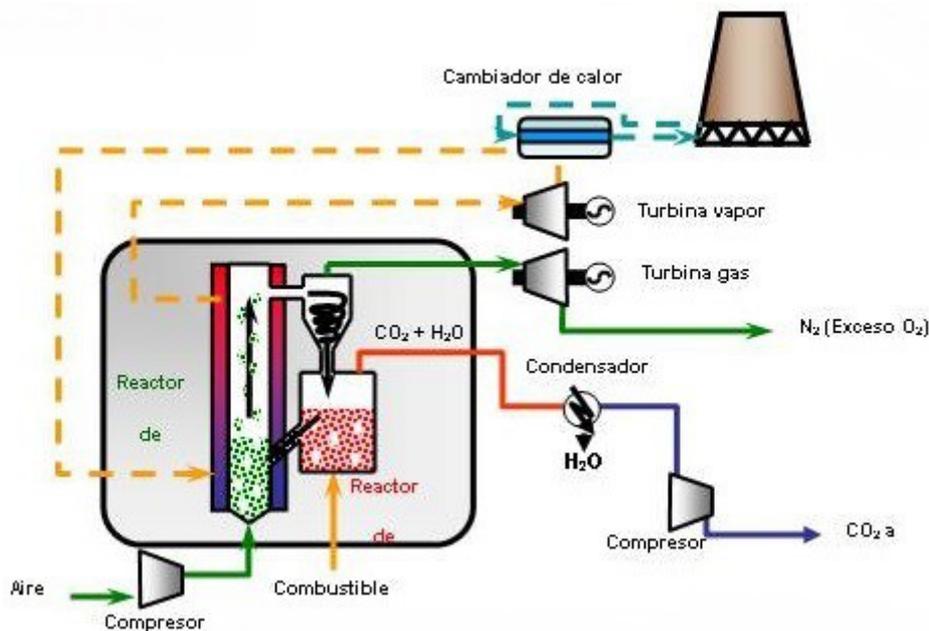


Figura 11: Funcionamiento de una central de combustión con CLC
 (Fuente: CSIC)

En el reactor de reducción se produce la oxidación del gas natural a CO_2 y vapor de agua gracias al transportador de oxígeno, que queda en estado reducido. Posteriormente, mediante la condensación del vapor de agua, se obtiene una corriente concentrada de CO_2 , que, tras una etapa de compresión, está listo para su transporte y almacenamiento.

El transportador de oxígeno, que ha quedado en estado reducido, se lleva al reactor de oxidación, donde se mezcla con aire hasta llegar de nuevo a un estado oxidado. De esta forma ya está listo para ser utilizado de nuevo en el reactor de reducción y volver a comenzar el proceso. De este reactor sale una corriente compuesta principalmente por N_2 , causa del aire empobrecido en oxígeno que se ha utilizado para la oxidación del transportador.

En el reactor de reducción, además de transportador oxidado proveniente del reactor de oxidación (reutilizado), tenemos un flujo de entrada compuesto por transportador virgen. Esto es necesario debido a la elutriación del transportador dentro del lecho fluidizado, cuyas partículas tan finas debidas al estrés químico, no pueden ser recuperadas para reutilizarlas en el proceso.

Mediante estudios previos, se ha demostrado que el diseño de caldera óptimo para el proceso CLC son los reactores de lecho fluidizado circulante (LFC). El proceso de combustión con transportadores sólidos de oxígeno necesita de un buen contacto entre sólido y gas, y de un gran flujo de sólidos y calor entre el reactor de reducción y el de oxidación. Esto se consigue mediante el lecho fluidizado, compuesto de un lecho

Ana Claudia Marchite Osta

de sólidos o partículas por las que se hace pasar un flujo constante de gas, consiguiendo así una mezcla más homogénea entre partículas y gas y facilitando la extracción de la parte activa del transportador. Además de estas ventajas, encontramos otras características del lecho fluidizado que lo hacen más apropiado que el lecho fijo: el control de la temperatura en el reactor, que se distribuye de una manera más uniforme y que evita los puntos calientes en el lecho y una distribución más uniforme del catalizador, además de una mayor duración de éste.

Una vez conocemos que tipo de unidad CLC vamos a utilizar, es importante escoger correctamente y conocer las características que debe tener un transportador de oxígeno para adaptarse a la unidad CLC que estemos utilizando y para ser lo más eficiente posible.

4.2 Transportadores sólidos de oxígeno

Como ya hemos comentado, uno de los elementos más significativos de una unidad CLC es el transportador sólido de oxígeno. Sobre este tema se han realizado y se siguen realizando numerosas investigaciones, ya que de sus características dependen el éxito o fracaso de la unidad CLC.

Generalmente, un transportador sólido de oxígeno se compone de dos partes. La que llamamos parte activa, es la que transporta el oxígeno desde el reactor de oxidación al reactor de reducción. En los últimos años los estudios se han centrado sobre todo en la utilización de un óxido metálico como parte activa del transportador. Se ha llegado a la conclusión de que los óxidos metálicos basados en níquel (NiO), cobre (CuO), manganeso (Mn_2O_3) y hierro (Fe_2O_3), son los que cumplen mejor con las características que debe tener un transportador de oxígeno.

Por otro lado tenemos la parte inerte o soporte. Su función es sobre todo la de incrementar la superficie específica de la reacción, así como la fuerza y la estabilidad de esta. Para ello debe cumplir una serie de características, como estar compuesto de un material con porosidad suficiente, tener un área específica grande, resistencia a la presión y la temperatura y tener una alta reactividad. La resistencia al desgaste por atrición del transportador también se ve beneficiada en combinación con el soporte. Los compuestos más utilizados como soportes son la alúmina (Al_2O_3), el óxido de silicio (SiO_2), el óxido de titanio (TiO_2), el óxido de zirconio (ZrO_2) y algunos aluminatos metálicos, como el $MgAl_2O_4$ o $NiAl_2O_4$.

En este estudio se van a utilizar dos tipos de transportadores, uno cuya fase activa será un óxido de níquel y otro un óxido de hierro. Como hemos comentado, el objetivo de este estudio es encontrar las condiciones en las que poder sustituir el NiO como transportador de oxígeno por el Fe_2O_3 , causando un impacto ambiental similar. Aunque mediante estudios anteriores se ha demostrado que el NiO es uno de los

transportadores más eficientes, y que a priori, menos impacto ambiental causa, este elemento en grandes cantidades tiene unos efectos negativos sobre la salud humana que se deberían evitar. La IARC (International Agency for Research on Cancer) ha incluido el níquel dentro de las sustancias de Grupo 1, como sustancia cancerígena para el ser humano. El níquel es un compuesto esencial para la naturaleza y el ser humano, pero en grandes cantidades llega a resultar tóxico, sobre todo el polvo de níquel, cuya la inhalación causa desde graves problemas respiratorios hasta cáncer.

Uno de los procesos responsables de la generación de este tipo de partículas de níquel es la combustión. El níquel es liberado al ambiente a través de las chimeneas de los hornos de las plantas de energía. Estas partículas se adhieren a las partículas de polvo de la atmósfera y acaban depositándose en el suelo, para más tarde ser arrastradas por la lluvia o el aire. Estas partículas depositadas en el suelo se adhieren fuertemente a otras de hierro y manganeso. Estas condiciones ácidas favorecen la filtración del níquel al subsuelo, que acaba llegando hasta aguas subterráneas.

Si al ser liberado al aire, el níquel se adhiere a partículas muy pequeñas, puede tardar varios días en llegar a depositarse al suelo, con el consiguiente peligro para la salud humana de que las partículas de níquel estén circulando libremente por el aire.

Aunque el óxido metálico varía en las dos centrales CLC, el soporte a utilizar será el mismo. Se ha escogido la alúmina (Al_2O_3) por sus buenas características como soporte, es un material poroso, que interacciona fuertemente con las partículas de fase activa soportadas sobre él. Precisamente debido a esta característica, se hace necesario un proceso de calcinación de la alúmina previo a la impregnación en el óxido metálico.

La alúmina comercial (γ - Al_2O_3) tiene un área específica de entre 150 y 300 m^2/g , lo que provoca una gran interacción entre el soporte y el óxido metálico, formando NiAl_2O_4 en el caso de que la fase activa sea NiO , compuestos mucho menos reactivos, de los que conviene mantener una baja proporción. De esta forma, calcinando la alúmina a 1200°C durante dos horas, se logra un cambio de fase a α -alúmina, con una superficie mucho menor (5-10 m^2/g), minimizando la interacción fase activa-soporte, y obteniendo más proporción del óxido metálico deseado.

Tabla 1: Área específica de las fases de la Alúmina

Fases alúmina	Área específica (m^2/g)
γ - Al_2O_3	150-300
α - Al_2O_3	5-10

4.2.1 Características de un transportador

A continuación se resumen algunos de los requisitos básicos que debe cumplir un transportador para ser susceptible de ser utilizado de forma correcta en un proceso CLC son:

- Capacidad de transporte de oxígeno suficiente para el proceso escogido
- Alta reactividad
- Oxidación completa del combustible a CO₂ y vapor de agua
- Baja tendencia a la deposición de carbono sobre su superficie. Es importante conocer la tendencia del material a que se deposite carbono sobre él, ya que este podría llegar al reactor de oxidación produciendo más CO₂ del deseado.
- Buenas propiedades de fluidización
- Bajo coste, ya que, encarecer el coste de producción de electricidad, dificultaría el desarrollo de este tipo de tecnologías.
- Medioambientalmente aceptable, puesto que sería incoherente la utilización de un transportador cuyo proceso de fabricación generase grandes cantidades de emisiones de CO₂ a la atmósfera.
- Baja velocidad de atrición, para que las pérdidas del transportador por elutriación sean mínimas. De esta forma la cantidad extra que habrá que ir aportando al proceso será menor, por lo que la cantidad total de transportador sólido de oxígeno necesario en un periodo de tiempo será menor cuanto más baja sea la velocidad de atrición de éste. Esto se traduce en menores costes de proceso, pero también en un menor impacto ambiental asociado a la fabricación del transportador de oxígeno.

4.2.2 Fabricación de los transportadores

Aunque la elección del óxido metálico y su soporte es importante para desarrollar un transportador de oxígeno adecuado, también lo es el método de preparación utilizado, ya que terminará de definir las características y propiedades del material. Los métodos de preparación más utilizados son: la extrusión, la granulación criogénica, la impregnación, la peletización, el sol-gel, el spray drying, la mezcla mecánica en combinación con la peletización y la coprecipitación.

En nuestro caso la forma de preparación de los transportador se hará mediante impregnación, por inmersión del soporte en una disolución de una sal del óxido metálico. El método de impregnación consta de tres fases: la impregnación, el secado y la calcinación.

La impregnación se lleva a cabo por inmersión del soporte, en nuestro caso alúmina, en una disolución saturada de una sal del óxido metálico. Posteriormente se somete a la mezcla a un proceso de secado, para eliminar el líquido que permanece en el

interior de los poros, a una temperatura de entre 50 y 200°C. De esta forma el soluto va precipitando a medida que la solución de los poros se evapora. El porcentaje deseado de fase activa se consigue mediante la repetición de sucesivos procesos de impregnación y calcinación a 500°C.

Por último, se calcina la preparación a una temperatura superior a 950°C durante una hora, para que el óxido metálico se convierta a su forma activa.

5. ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA

5.1 Introducción

El análisis de ciclo de vida es una herramienta para cuantificar y clasificar los impactos ambientales de un producto o actividad a lo largo de todo su ciclo de vida, desde las materias primas utilizadas hasta su final de vida como residuo. Esta es la característica principal del análisis del ciclo de vida frente a otros métodos de evaluación ambiental, que se centran únicamente en los efectos inmediatos que tiene el sistema sobre sus alrededores, ya sea en forma de emisiones o residuos. Este planteamiento puede llevar al error de que al intentar reducir esos impactos se aumenten las emisiones en otras etapas del ciclo de vida del producto.

El ACV se utiliza habitualmente para detectar las partes de un proceso que provocan un mayor impacto, y así poder atacar concretamente sobre la raíz del problema modificando únicamente esta parte del proceso, pero teniendo siempre una visión global del sistema. También es común utilizar esta herramienta para comparar diferentes alternativas a un proceso y así poder identificar cuál de ellas se ajusta más al objetivo buscado.

Por ello este tipo de estudios y simulaciones son tan importantes, ya que sin apenas costes económicos es posible realizar un estudio detallado del proceso e identificar diferentes variables y los valores que queremos obtener al mejorar el proceso, o crear uno nuevo, antes de realizar ninguna modificación definitiva.

Según la norma UNE EN ISO 14040, que ampliaremos más adelante, un ACV debe compilar un inventario de las entradas y salidas relevantes del sistema, evaluar los impactos potenciales asociados a estas entradas y salidas e interpretar los resultados en relación al objeto del estudio. Todo esto se consigue siguiendo la metodología ACV que se estructura en cuatro grandes fases: definición de objetivo y alcance, análisis del inventario, evaluación del impacto e interpretación de los resultados.

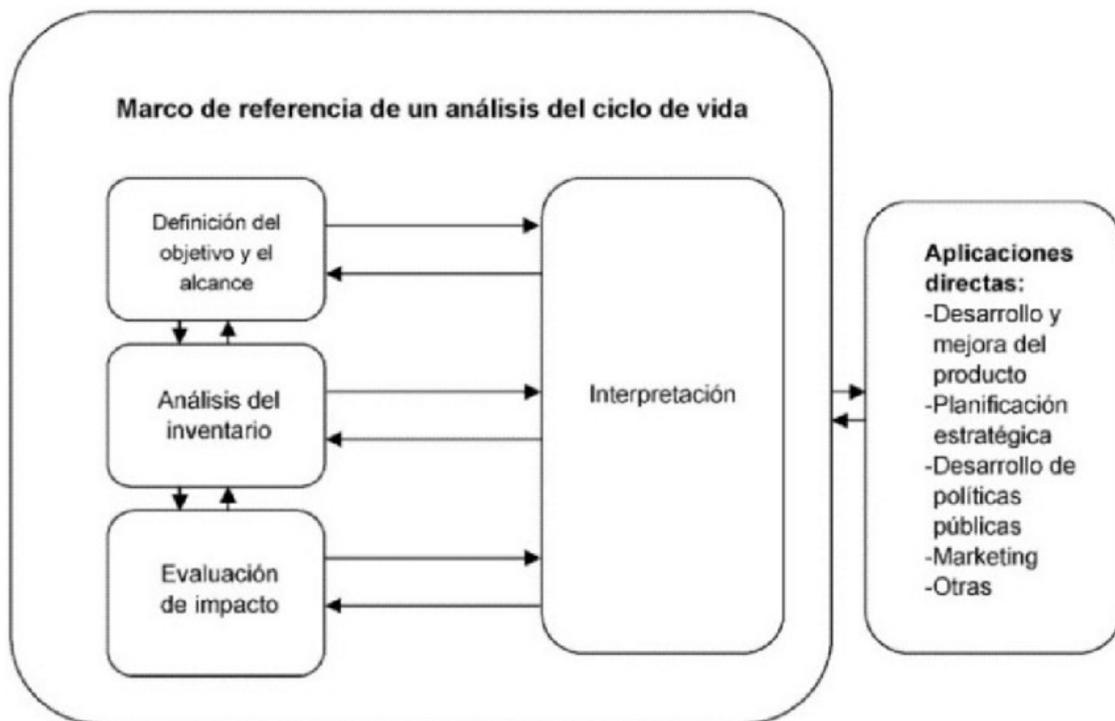


Figura 12: Etapas de un ACV de acuerdo a la serie de normas ISO 14040
(Fuente: Norma ISO 14040:2006)

Como vemos en la imagen, estas etapas no siguen un orden lineal, sino que la información obtenida en cada una de ellas puede alimentar a otra, pudiendo volver a una etapa anterior siempre que sea necesario.

5.2 Normativa relacionada con el ACV

Existen muchas maneras de llevar a cabo un Análisis de ciclo de vida de un producto o sistema. La metodología que utilizaremos para este trabajo es una de las más utilizadas, ya que sigue los pasos recomendados por la Organización Internacional para la Estandarización (ISO). Estos estándares, enfocados a la Organización y Gestión ambiental, son de carácter voluntario, aunque un ACV realizado siguiendo los procedimientos mencionados en la normativa, siempre tendrá una base más sólida y será más fiable a la hora de tomar decisiones de gestión medioambiental relacionadas con el proyecto.

La norma ISO-14040:2006 "Gestión ambiental. Evaluación del ciclo de vida. Principios y marco", "describe los principios y el marco para la evaluación del ACV, que incluye: la definición de la meta y el alcance del ACV, la fase de análisis del inventario del ciclo de vida, la fase de la evaluación del impacto del ciclo de vida y la fase de interpretación de los resultados, así como la preparación del informe y el proceso de revisión." Aunque, también se nos advierte de que "no describe la técnica de ACV en detalle, ni especifica metodologías para las fases individuales de ACV." Como vemos,

esta norma abarca la metodología del ACV de una forma global, dejando claro el concepto de un ACV y guiándonos en los pasos que debemos seguir. Se podría decir que establece los principios generales de lo que debería ser un ACV.

Para profundizar más en la metodología ACV, existen normas complementarias a la ISO-14040. En 2006, se realizó una revisión técnica de la normativa relacionada con el Análisis del ciclo de vida. Antes de 2006, para cada uno de los pasos definidos en la metodología, existía una norma que proponía una forma de trabajar apropiada.

Tras la revisión, se creó la primera edición de la Norma ISO-14044, que junto con la segunda versión de la ISO-14040, anula las normas anteriores específicas para cada paso del ACV (ISO-14041:1998, ISO-14042:2000 e ISO-14043:2000). Estas normas obsoletas han dado lugar a informes técnicos que se presentan como ejemplos de aplicación de cada uno de los pasos del ACV.

Esta reciente norma ISO 14044:2006 "Gestión Ambiental. Evaluación del ciclo de vida. Requisitos y directrices" ofrece directrices más concretas sobre cómo aplicar la metodología explicada a grandes rasgos en la ISO 14040.

5.3 Metodología de un ACV

5.3.1 Definición de objetivos y alcance

En esta etapa se deben definir el objeto final del estudio y el alcance de este, marcando adecuadamente la frontera dentro de la que se enmarca el proceso que se quiere estudiar. Dentro de la metodología ACV existen tres enfoques habituales para definir el alcance del estudio:

- *Cradle to grave (de la cuna a la tumba)*: este tipo de ACV considera todas las entradas y salidas del proceso a lo largo de todo su ciclo de vida, desde la extracción de las materias primas, a la deposición de los residuos.
- *Cradle to gate (de la cuna a la puerta)*: es un análisis intermedio del ciclo de vida del producto, ya que solo considera las entradas y salidas del proceso hasta la distribución, sin tener en cuenta la generación de residuos ni el uso del producto.
- *Cradle to cradle (de la cuna a la cuna)*: este tipo de ACV tiene en cuenta la recuperación de los residuos para ser utilizados de nuevo como materias primas. Es el más completo de todos los métodos y actualmente se utiliza como certificación, identificando los productos y procesos respetuosos con el medio ambiente. Con este ejemplo podemos ver la importancia del análisis del ciclo de vida en la sociedad actual.



*Figura 13: Logotipo del certificado "Cradle to Cradle"
(Fuente: Cradle to Cradle Products Innovation Institute, 2018)*

5.3.2 Análisis del inventario

Consiste en la recogida de todos los datos posibles relacionados con el escenario que se quiere plantear para identificar las entradas y salidas de materia y energía del sistema, así como de cada uno de los procesos que componen el sistema. Los flujos deben ser elementales, es decir, las entradas y salidas directas al medio natural, sin ningún otro proceso intermedio.

Los recursos que entran al sistema pueden ser de dos clases, los asociados a la producción de componentes tecnológicos (maquinaria, edificios, equipos, utensilios, etc) y los recursos intrínsecos (agua, aire, recursos abióticos, ecosistema y demás asociados al lugar de producción). Las salidas del sistema en forma de emisiones pueden proceder tanto de la producción de los componentes tecnológicos como del uso de estos.

Para la cuantificación de los flujos de masas y energía se debe tener información que permita el cálculo de las entradas y salidas con relevancia ambiental de cada uno de los procesos que componen el ciclo de vida.

Para la cuantificación de los flujos indirectos se pueden utilizar numerosas bases de datos disponibles a través de entidades y organizaciones o a través del propio software utilizado para el análisis.

5.3.3 Evaluación del impacto

Esta es una de las etapas fundamentales del ACV, en ella se cuantifican y evalúan los resultados, transformando los datos recogidos en el inventario, en datos de carácter ambiental. Para ello se utilizan las categorías de impacto que representan estos datos de una manera cuantificable, utilizando un indicador de categoría de impacto específico para cada categoría.

Todas las entradas y salidas del inventario del ciclo de vida pueden clasificarse en diferentes categorías de impacto, dependiendo de cuál sea el impacto que tengan en el medio ambiente. Si una sustancia contribuye a varias categorías de impacto, debe ser tenida en cuenta en todas ellas. Existen multitud de categorías de impacto, y la elección de unas u otras dependerá del objeto de estudio. En total existen 18 categorías diferentes de impacto, cada una de ellas con su propio indicador.

Según la SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry), las categorías de impacto a evaluar en un ACV se pueden englobar en tres grupos: consumo de recursos naturales (R), impactos al ecosistema (E) y daños a la salud (S). Todas estas categorías también se pueden clasificar en dos grandes grupos: consumo de recursos y consecuencias de este consumo, en la que estarían englobadas los impactos al ecosistema y los daños a la salud.

Además, las categorías de impacto pueden clasificarse según el alcance del impacto. En esta clasificación los efectos pueden ser globales (G), regionales (R) o locales (L). Prácticamente todas las categorías tienen un impacto global, ya que aunque se originen en un área en concreto, sus efectos acaban extendiéndose hasta tener un impacto en todo el planeta. La excepción son el uso del suelo, ruidos y olores y la conservación de recursos naturales y especies, cuyos efectos solo se consideran a nivel local.

A continuación se definen las categorías utilizadas más habitualmente en los análisis, así como sus aspectos metodológicos, ordenadas según el nivel de confianza que aportan cada una de ellas. Aunque en un principio para este estudio se hayan elegido sólo algunas categorías, conviene conocer y hacer un pequeño resumen de todas ellas.

CALENTAMIENTO GLOBAL (GWP)

- Factor de caracterización: GWP (Global Warming Potential)
- Unidades: kg CO₂ eq.
- Principales elementos que lo causan: CO₂, CH₄, N₂O y CFCs

Se define como el impacto de las emisiones causadas por el hombre en la absorción de la radiación térmica por la atmósfera, lo que causa un aumento de la temperatura en toda la superficie terrestre. Popularmente conocemos este efecto como "efecto invernadero". Al producirse un incremento de ciertos gases en la atmósfera (CO₂, CH₄, N₂O y CFCs) parte de la radiación, en lugar de retornar fuera de la Tierra en forma de radiación de infrarrojo térmico, es absorbida por ellos, lo que provoca el incremento de temperatura de forma generalizada.

REDUCCIÓN DE LA CAPA DE OZONO (ODP)

- Factor de caracterización: ODP (Ozone Depletion Potential)
- Unidades: kg CFC-11 eq.
- Principales elementos que lo causan: Cloruros y bromuros procedentes de CFCs

Se produce como consecuencia de la emisión a la atmósfera de cloruros y bromuros que, al reaccionar en presencia de las nubes en las capas altas de la atmósfera (estratosfera) y bajo la acción de los rayos ultravioletas, causan la descomposición del ozono. Estas capas altas de la atmósfera, que son las que contienen ozono, protegen de las radiaciones ultravioletas del sol por lo que, al quedar dañadas, se producen deterioros en los sistemas naturales, así como daños humanos.

Ana Claudia Marchite Osta

PARTÍCULAS INORGÁNICAS QUE AFECTAN A LA RESPIRACIÓN (PMR)

- Factor de caracterización: Particulate Matter Respiratory (PMR)
- Unidades: kg PM_{2.5} eq.
- Principales elementos que lo causan: partículas secundarias formadas a partir del procesado químico de un gas (NO_x, SO₂, COV, NH₃)

La contaminación atmosférica a causa de material en forma de partículas provoca la alteración de su composición natural, afectando al clima, los ecosistemas y la salud humana. Las partículas se clasifican en función de su diámetro, factor limitante para la menor o mayor penetración en las vías respiratorias. Esta categoría de impacto se centra en las de diámetro inferior a 2,5 micras, que pueden causar efectos más severos sobre la salud al depositarse en la parte más profunda del sistema respiratorio. Además, al ser partículas más pequeñas y ligeras permanecen mayor tiempo en el aire, pudiendo desplazarse largas distancias.

ACIDIFICACIÓN (AP)

- Factor de caracterización: AP (Acidification Potential)
- Unidades: kg SO₂ eq.
- Principales elementos que lo causan: Óxidos de azufre y nitrógeno

Se produce como consecuencia del regreso a la superficie de la tierra de óxidos de azufre y nitrógeno en forma de ácidos, por ello la tierra y el agua pierden su capacidad neutralizante. El efecto más común de éste impacto es la deforestación de los bosques. Popularmente conocemos este fenómeno como "lluvia ácida".

FORMACIÓN DE OXIDANTES FOTOQUÍMICOS (POCP)

- Factor de caracterización: POCP (Photo-oxidant Characterization Potential)
- Unidades: kg C₂H₄ eq.
- Principales elementos que lo causan: NO_x y HCs

La emisión a la atmósfera de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno, provoca que reaccionen con el oxígeno en presencia de radiación ultravioleta, produciendo oxidantes fotoquímicos. Conocemos popularmente este fenómeno como "smog fotoquímico". Este tipo de contaminación se manifiesta sobre todo en las grandes ciudades de países altamente industrializados.

EUTROFIZACIÓN (EP)

- Factor de caracterización: EP (Eutrophication Potential)
- Unidades: kg (PO₄)₃₋ eq.
- Principales elementos que lo causan: Exceso de nitrógeno y fósforo

Cuando en un ecosistema acuático se produce una acumulación de materia orgánica y mineral, el ritmo de crecimiento de las plantas que habitan en él se dispara, debido al exceso de nutrientes, lo que lleva a un agotamiento de los niveles de oxígeno. Los principales nutrientes de los medios acuáticos y terrestres son el nitrógeno y el

fósforo. Éstos se utilizan en numerosos fertilizantes de suelos de cultivo, detergentes, etc, que viajan a los medios acuáticos, donde se genera un exceso de nutrientes que acaba con la fauna marina.

AGOTAMIENTO DE RECURSOS ABIÓTICOS (ADP)

- Factor de caracterización: ADP (Abiotic Depletion Potential)
- Unidades: kg Sb eq.

En esta categoría se incluyen los efectos producidos por la merma de los recursos naturales proporcionados por el medio ambiente. Las causas de esta disminución son varias: crecimiento de la población, mala gestión de estos recursos a lo largo de los años, consumo cada vez más individualizado, etc.

TOXICIDAD HUMANA, MARINA Y TERRESTRE (HTP, ATP, TTP)

- Factores de caracterización: HTP (Human Toxicity Potential), ATP (Aquatic Toxicity Potential), TTP (Terrestrial Toxicity Potential)
- Unidades: kg 1,4-DB eq.

En esta categoría se agrupan los efectos sobre los humanos y los ecosistemas acuáticos y terrestres de las sustancias tóxicas que se encuentran en el ambiente. El nivel de toxicidad depende de varios factores: de la sustancia, la cantidad de ella, el tiempo de exposición, etc.

Hay que tener en cuenta que es esta categoría el alcance suele ser global, ya que normalmente el contaminante emitido no suele permanecer en el lugar en el que es emitido, si no que a través de medio terrestres, aéreos o acuáticos se desplaza y alcanza otros lugares y medios que también serán contaminados. Por ello se engloban en una misma categoría la toxicidad humana, marina y terrestre.

CONSUMO DE MATERIAS PRIMAS Y DE RECURSOS ENERGÉTICOS

En este impacto el factor de caracterización es la cantidad consumida de cada uno de los recursos, y las unidades en que se mide son las toneladas. Como su propio nombre indica, nos da información sobre el impacto que tiene el consumo de materias primas y recursos energéticos.

5.3.4 Interpretación de los resultados

En este apartado se escogen los tipos de impactos que se ajustan al estudio y se identifican los puntos más significativos basados en los resultados del apartado anterior. Con estos datos se sacarán las conclusiones del estudio, junto con las limitaciones y recomendaciones.

En los últimos años se han desarrollado numerosos programas para facilitar el cálculo del ACV, y que la evaluación del impacto y la interpretación de los resultados sean más sencillos. Estos software incorporan bases de datos, que pueden variar en extensión y calidad de los datos dependiendo del programa utilizado. En ellos se

introducen los datos que componen el inventario y el software realiza los cálculos para obtener los resultados de las categorías de impacto ambiental deseadas.

6. ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA: DESARROLLO Y APLICACIÓN

Como ya hemos comentado, se ha realizado el análisis del ciclo de vida de una central de ciclo combinado con combustión de gas natural con transportadores sólidos de oxígeno, con diferentes escenarios, variando el transportador de oxígeno utilizado y el tiempo de vida de éste.

Para seguir esta metodología correctamente utilizando GaBi, conviene conocer el funcionamiento de este software de ACV, para reconocer los puntos más importantes y familiarizarnos con su terminología.

GaBi calcula los impactos potenciales de un sistema basado en planes. Un plan representa el sistema o escenario que se quiere estudiar con sus límites, y está compuesto por los procesos reales que tienen lugar en la producción del producto final. Para representar los intercambios de materia y energía que tienen lugar entre los procesos o entre los sistemas, se utilizan los flujos. Estos flujos son la información más importante para el software, ya que están caracterizados por la masa, energía y costos, con sus respectivos valores. Los flujos contienen la información que utiliza GaBi para conocer en que medida un flujo contribuye a las diferentes categorías de impacto.

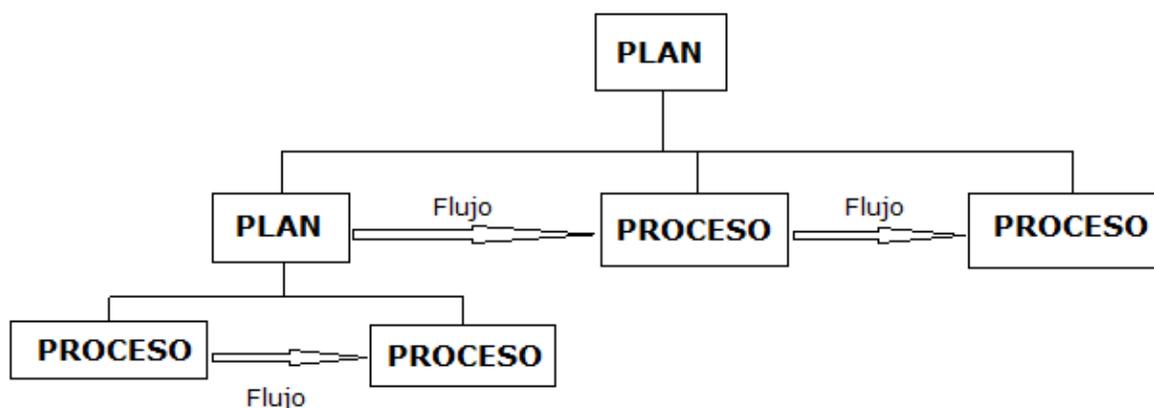


Figura 14: Estructura de un plan creado en GaBi

Para este proyecto se ha creado un plan para cada una de las centrales a estudiar. La mayoría de procesos y flujos que componen cada uno de los planes se han extraído de la extensa base de datos de GaBi, otros se han creado expresamente para este trabajo. En cambio, para algunos procesos más complejos, que prácticamente son un proceso productivo en sí, se ha optado por crear un plan específico, y posteriormente incluirlo en el plan principal.

A continuación se detallan los pasos seguidos en la realización de este estudio siguiendo la metodología del análisis del ciclo de vida explicada anteriormente.

6.1 Definición de objetivos y alcance

Se pretende establecer las características del ACV, así como los límites y condiciones que determinan cada uno de los planes de estudio. También se definirán los conceptos necesarios para el correcto seguimiento de la metodología.

6.1.1 Objetivo del estudio

El objetivo de este estudio es el de realizar un análisis medioambiental de los sistemas de generación de energía mediante la combustión de gas natural que utilizan un sistema CLC con transportadores de oxígeno para reducir las emisiones de CO₂. Los transportadores utilizados para la evaluación mediambiental serán dos, el primero de ellos basado en níquel y otro basado en hierro. Se quiere comprobar, debido al carácter tóxico del níquel, en que condiciones el Fe₂O₃ es comparable al NiO desde el punto de vista medioambiental. Para conocer estos resultados la herramienta más adecuada es el Análisis del ciclo de vida.

6.1.2 Alcance del estudio

Para poder realizar una comparación correcta entre los diferentes escenarios se deben establecer unas condiciones iniciales iguales para todos ellos. Por esto se ha establecido para las dos centrales de producción los siguientes límites de estudio:

La producción de electricidad de las centrales se realizará durante 25 años consecutivos, en los que la producción total será de 500 MW. El alcance del estudio se hará "de la cuna a la cuna", ya que se tendrá en cuenta el impacto ambiental desde la producción de las materias primas hasta la generación de residuos, además de la recuperación de un gran porcentaje del transportador. Los límites geográficos se reducen a nivel nacional, por los que todos los datos que se utilicen a partir de ahora se calcularán para una central ubicada en España.

De esta forma los resultados obtenidos será estudiados en base a una misma unidad funcional.

Los planes principales propuestos para el estudio serán tres:

- Una central de generación de electricidad convencional con combustión de gas natural
- Una central CLC en la que se utiliza un transportador de oxígeno con base de Níquel (un 18% de total del transportador), cuyo soporte será alúmina
- Una central CLC en la que se utiliza un transportador de oxígeno con base de Hierro (un 20% del total del transportador), cuyo soporte será alúmina

Tras la realización del diagrama de flujos de estos tres planes principales, se

generarán para cada uno de ellos varios planes secundarios, en los que variará el tiempo de vida del transportador, y en base a ello, se modificarán los flujos necesarios (cantidad de materias primas, energía, etc) para que la unidad funcional de estudio siga siendo la misma.

6.2 Inventario del ciclo de vida

En este apartado realizaremos un análisis de toda la información relacionada con el proceso que se ha estudiado, ya que debemos tener claro cada uno de los valores de los flujos que componen el proceso de producción y de dónde se han obtenido cada uno de estos datos utilizados

El procedimiento recomendado para realizar el análisis del inventario incluye varias etapas, entre las que se incluyen la construcción de un diagrama de flujo compuesto por las entradas (materias primas y fuentes de energía) y salidas (productos finales e intermedios) del sistema, recolección de los datos y cálculos de balances (de materia y energía) y establecer la calidad de los datos.

6.2.1 Procedimiento de recopilación de datos

Lo primero que tenemos que saber en este apartado es qué datos necesitamos para llevar a cabo nuestro ACV, para ello debemos construir un diagrama de flujo para cada uno de los planes, teniendo de esta forma una visión general de los flujos de entrada y salida de cada uno de los procesos que componen el ciclo de vida.

Posteriormente iremos recabando los datos necesarios para cada uno de esos flujos. En nuestro caso, al haber estado trabajando con una organización como el CSIC, muchos de los datos de partida, sobre todo los relacionados con el CLC y los transportadores, se nos han facilitado desde allí. Durante sus investigaciones previas han estado recopilando y contrastando diferentes valores sobre las cantidades de los transportadores necesarias, vida media de los transportadores, capacidad de la central térmica, etc. Otros valores se han calculado expresamente para este trabajo, utilizando los datos que previamente se tenían. Más adelante se indicarán exactamente cuáles han sido estos datos, y cómo se han obtenido.

Para otros datos del ciclo de vida completo de la unidad CLC, relacionados con la producción de diferentes materias primas, energía, transporte, etc. hemos recurrido al software GaBi, que incorpora una de las mayores bases de datos que existen en el mercado, lo que nos ayuda a conocer valores que de otra manera sería complicado calcular, y por supuesto, serían menos exactos. También en GaBi, encontramos bases de datos específicas de cada país o región, lo que hace más precisos todavía los datos obtenidos. Además de la base de datos de GaBi, creada por PE INTERNACIONAL y que contiene más de 7000 perfiles de inventario, incorpora bases de datos adicionales como EcoInvent y algunas públicas como ILCD-ELCD o US LCI, etc.

En las tablas que se mostrarán al final de todo este apartado, se resume toda esta información. Encontramos el tipo de dato, la cantidad, la unidad en la que se mide y la fuente de la que se ha extraído o en su defecto, la base de datos. Los datos se muestran cronológicamente siguiendo el ciclo de vida del proceso, desde la obtención de las materias primas hasta a la gestión de los residuos. Para los valores obtenidos mediante investigación y cálculos, se desarrollarán a continuación los balances de materia y energía y sus correspondientes cálculos de los diferentes componentes del ciclo de vida.

6.2.2 Recopilación de datos

Para la obtención de los datos se ha realizado en primer lugar un diagrama en el que se muestra el proceso de producción de la energía mediante la unidad CLC de forma esquemática. Este proceso es válido para los dos planes, en los que únicamente se modificará en proceso de producción de materias primas, dependiendo del transportador utilizado, y los valores y composición de los fujos.

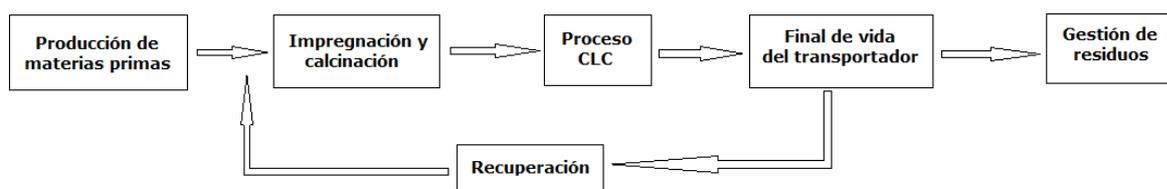


Figura 15: Diagrama de flujo de un proceso CLC

Como se ha comentado anteriormente, algunos de los valores de los flujos se nos han proporcionado a través del CSIC, quienes, a través de investigaciones previas sobre esta materia, han considerado que esos datos son los más apropiados y los que mejores resultados han dado para continuar con la investigación. Los datos de partida proporcionados, relacionados con la cantidad de transportador necesario, para una central que producirá 500 MWe durante 25 años son los siguientes:

Tabla 2: Datos de partida del transportador

	Vida media (h)	Kg/MW	Kg/MWh	Cantidad necesaria* (kg)
Ni18	10000	200	0,02	2,00E+06
Fe20	1100	630	0,57	5,73E+07

*Cantidad total necesaria de transportador para estar 25 años produciendo 500 MW.

Como vemos, la cantidad total de transportador necesaria a lo largo de 25 años se calcula en función de las horas de vida media del transportador utilizado y de la cantidad de este necesaria para producir 1 MW de electricidad. Si en los planes

secundarios variamos esta vida media del transportador, la cantidad total necesaria también variará.

Otro dato proporcionado es la eficacia de cada una de las centrales de combustión de gas natural. Sabemos que una central convencional de gas natural tiene una eficacia del 0,566, por lo que para producir 500 MWe necesito 883,39 Mwt. De la misma forma podemos calcular la cantidad de energía necesaria para la producción de 500 Mwe en las centrales CLC, sabiendo la eficacia de cada una de ellas.

Tabla 3: Eficacia de las centrales de combustión de gas natural

	Eficacia	Mwt para producir 500 MWe
Convencional Gas Natural	0,566	883,39 MWt
CLC Ni 18	0,52	961,54 MWt
CLC Fe 20	0,52	961,54 MWt

Con estos datos iniciales que se nos proporcionaron, ya podemos proceder al cálculo de todos los flujos que componen el proceso de producción de energía.

6.2.2.1 Balances de materia y energía del Plan 1: Central convencional con combustión de gas natural

El primer plan corresponde a una central convencional, en la que se genera electricidad durante 25 años mediante la combustión de gas natural. El diagrama de flujos correspondiente lo podemos ver en la siguiente imagen.

Central convencional 25 años

Diagrama proceso GaBi:Magnitudes de referencia
Se muestran los nombres de los procesos básicos.



Figura 16: Diagrama de flujo de un proceso convencional

En una central convencional, para producir 500 Mwe durante los 25 años de funcionamiento de la central necesitaremos, en términos eléctricos, un total de 1e8 Mwh, para producir la cantidad requerida de electricidad durante 25 años, suponiendo una media de 8000 horas de trabajo anuales. Como vemos en la imagen, esta cantidad de electricidad es equivalente, en términos de energía, con 3,6e11 MJ.

$$500 \times 25 \times 8000 = 1e8 \text{ Mwh}$$

6.2.2.2 Balances de materia y energía del Plan 2: CLC con Ni18 como transportador de oxígeno

En este segundo escenario, el transportador de oxígeno está compuesto por una parte activa formada por un óxido metálico con base de níquel (NiO) y el soporte es alúmina (Al₂O₃). El diagrama de flujos obtenido, con las magnitudes de referencia de cada unos de ellos, lo podemos ver en la siguiente imagen, y a continuación, los cálculos de todos los flujos necesarios para realizarlo.

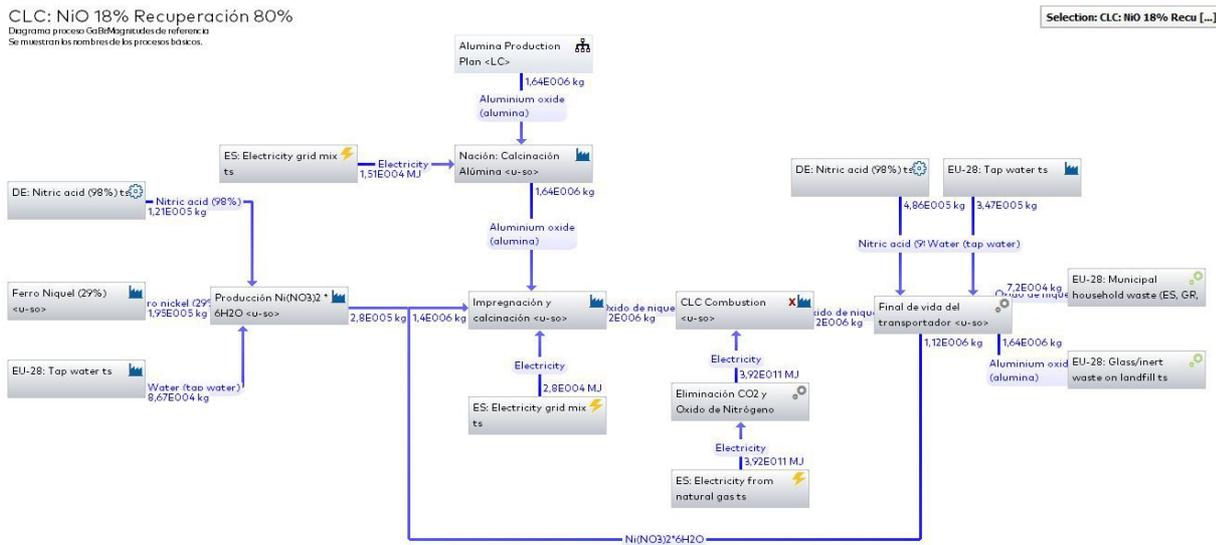


Figura 17: Diagrama de flujo de un proceso CLC con transportador NiO

- *Energías en forma de gas natural y electricidad:*

El cálculo de la energía necesaria en la combustión se realiza de la misma forma que en el proceso de la central convencional, aunque teniendo en cuenta que el rendimiento de esta central CLC es menor, del orden de 52,2 %. Por lo que, en este caso, para producir 500 Mwe durante 25 años, la cantidad total de gas natural que hay que utilizar es mayor, debido al menor rendimiento de la central:

$$500 \times 0,52 = 961,54 \text{ MWt}$$

Para la producción de electricidad serán necesarios 961,54 Mwt de gas natural, que en términos eléctricos, para un funcionamiento durante 25 años, teniendo en cuenta una media de 8000 horas de trabajo anuales, será de 1,09e8 Mwh, equivalentes a 3,95e11 MJ de energía.

Para tener en cuenta los impactos medioambientales de la generación de energía con la tecnología CLC, se ha creado un proceso intermedio, que simula la eliminación del CO₂ y otros derivados del nitrógeno. De esta forma, en el resultado final, sólo se tendrán en cuenta los impactos producidos por la extracción y el transporte del gas natural, pero no los derivados de su combustión.

Ana Claudia Marchite Osta

En el caso de la energía necesaria para la combustión del transportador y de la alúmina, se han calculado las cantidades mediante el calor específico y la cantidad de materia de cada uno de los compuestos. Para el caso de la calcinación del transportador harán falta 2,8E4 MJ y para la alúmina 1,51E4 MJ.

En cuanto a las materias primas, en este proceso se parte de una cantidad total de transportador (NiO+Al₂O₃) de 2000000 kg, necesaria para producir electricidad durante 25 años. De esta cantidad el 18% es NiO y el 82% alúmina. Al final del CLC se puede recuperar un 80% de NiO, que irá directamente al principio del proceso, por lo que, para calcular las materias primas necesarias en origen, primero deberemos partir de la cantidad total recuperada.

- *Final de vida del transportador:*

Por lo tanto, de los 2000000 kg de transportador, el 82% que corresponde a la alúmina irá al vertedero de residuos inertes, lo que equivale una cantidad de 1,64e6 kg de Al₂O₃.

$$2e6 \times 0,82 = 1,64e6 \text{ kg}$$

Del total del transportador, queda una cantidad de NiO igual a 3,6e5 kg. De esta cantidad, recuperamos un 80% para devolverlo al proceso, por lo que 2,88e5 kg de NiO se recuperan al final de vida del transportador, y se vuelven a introducir en el proceso en forma de materias primas.

$$3,6e5 \times 0,8 = 2,88e5 \text{ kg}$$

El resto de NiO va al al vertedero municipal, una cantidad de 72000 kg, que corresponde a un 20% del total.

- *NiO recuperado:*

Para poder recuperar el NiO hace falta introducirlo en el proceso en forma de Ni(NO₃)₂ * 6H₂O, por ello necesitamos añadirle agua y ácido nítrico. Partiendo de la siguiente fórmula, calcularemos la cantidad total necesaria de agua y ácido nítrico para la recuperación del transportador:



Con estas relaciones mol a mol y los pesos moleculares de cada uno de los elementos podemos calcular las cantidades necesarias de agua y ácido nítrico para recuperar 2,88e5 kg de NiO.

Como sabemos por la fórmula anterior, para recuperar de 1 mol de NiO (74,4 g) se necesitan 2 moles de HNO₃ (126 g), luego para 2,88e5 kg de NiO calculamos que harán falta 4,857e5 kg de HNO₃.

$$2,88e5 \times 126 / 74,4 = 4,857e5 \text{ kg}$$

De la misma forma calculamos la cantidad necesaria de agua, sabiendo que para 1

mol de NiO se necesitan 5 moles de H₂O, por lo que necesitamos 3,469e5 kg de agua.
 $2,88 \times 90 / 74,4 = 3,469e5 \text{ kg}$

Sumando todos los compuestos, obtenemos una cantidad total recuperada de 1,120e6 kg de Ni(NO₃)₂ * 6H₂O.

También necesito saber la cantidad total inicial necesaria de Ni(NO₃)₂ * 6H₂O para llegar a tener 2e6 kg de transportador. (de los cuales sólo 3,6e5 kg son de NiO, el resto es alúmina, cuya cantidad necesaria se calculará a continuación). El cálculo se realiza de la misma forma, partiendo de la fórmula:



Anteriormente hemos calculado que para recuperar 2,88e5 kg de NiO, se necesitaba 1,12e6 kg de Ni(NO₃)₂ * 6H₂O, luego para obtener un total de 3,6e5 kg de NiO se necesitarán 1,4e6 kg de Ni(NO₃)₂ * 6H₂O.

- *Materias primas iniciales necesarias:*

De los cálculos anteriores sabemos dos cosas, que tenemos una cantidad total necesaria de 1,4e6 kg de Ni(NO₃)₂ * 6H₂O y que de esa cantidad, 1,12e6 kg se obtienen del proceso de recuperación. Por lo que se necesitan 2,8e5 kg de Ni(NO₃)₂ * 6H₂O iniciales.

Las materias primas necesarias para la fabricación del transportador son:

- Ferro-níquel
- Ácido nítrico
- Agua

De nuevo, calculamos las cantidades necesarias mediante la fórmula:



Para calcular la cantidad necesaria de ferro-níquel necesito saber la cantidad de níquel. Para obtener 1 mol de Ni(NO₃)₂ * 6H₂O necesito 1 mol de NiO y en 1 mol de NiO (74,7g) tenemos 58,7g de Ni.

En el ferro-níquel la cantidad de níquel es de un 29%, por lo que se necesitarán: $58,7 / 29 = 202,41\text{g}$ de ferro-níquel para tener 58,7g de Ni. Luego, para obtener una cantidad de 72e3 kg de NiO presentes en el transportador, se necesitan 1,95e5 kg de ferro-níquel.

De la misma forma, utilizando las relaciones molares y los pesos moleculares, obtengo que necesito 2 moles de HNO₃ (126g), que equivalen a una cantidad de 1,21e5 kg y 5 moles de H₂O (90g), que equivalen a 8,67e4 kg.

- *Alúmina necesaria:*

Como sabemos que el transportador está compuesto en un 82% de alúmina, la cantidad necesaria para tener un total de 2e6 kg de transportador será de 1,64e6 kg

Ana Claudia Marchite Osta

de Al_2O_3

$$2e6 \times 0,82 = 1,64e6 \text{ kg}$$

Para poder simular la producción de alúmina de la forma más aproximada a la realidad, se han tenido que crear los procesos necesarios para la extracción de materias primas y producción, utilizando los datos recogidos en el Environmental profile report (2018) de la European Aluminium Association. En la imagen que aparece a continuación, se muestra el diagrama de flujos correspondiente.

Alumina Production Plan
Diagrama proceso GaBi/Magnitudes de referencia
Se muestran los nombres de los procesos básicos.

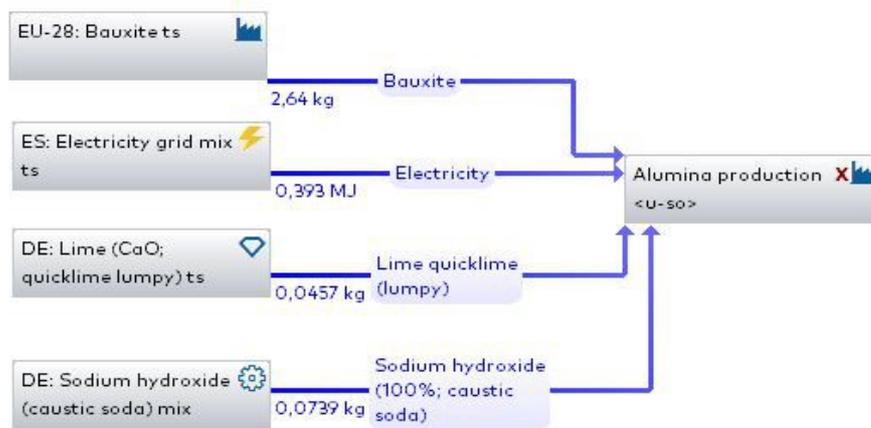


Figura 18: Diagrama de flujo del proceso de producción de alúmina

6.2.2.3 Balances de materia y energía del Plan 3: CLC con Fe₂O₃ como transportador de oxígeno

En el segundo escenario, el que el transportador de oxígeno está compuesto por una parte activa formada por un óxido metálico con base de hierro (FeO) y el soporte es alúmina (Al₂O₃). Al igual que antes, el diagrama de flujos obtenido, con las magnitudes de referencia de cada uno de ellos, lo podemos ver en la siguiente imagen, y a continuación, los cálculos de todos los flujos necesarios para realizarlo.

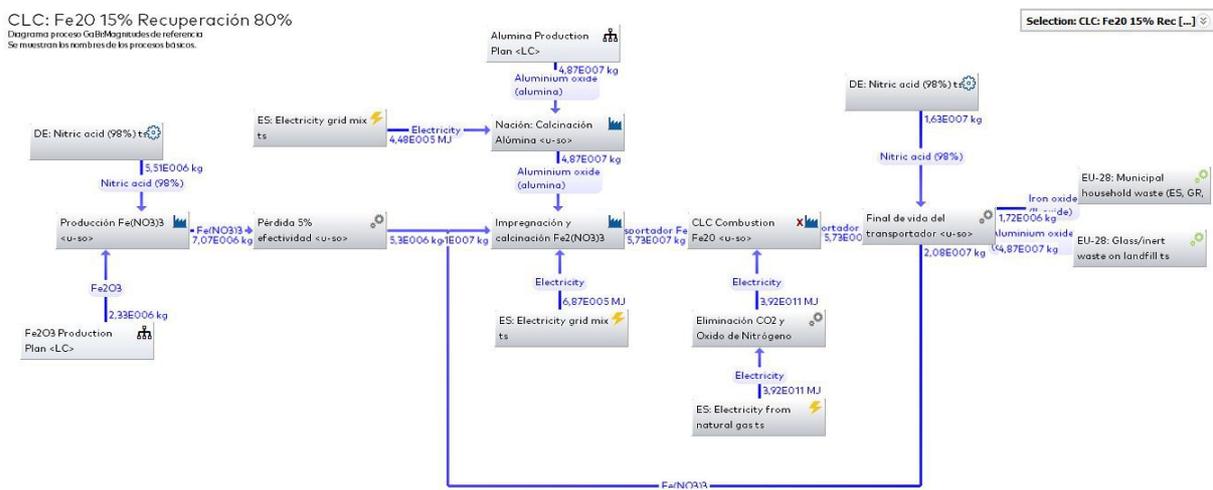


Figura 19: Diagrama de flujo de un proceso CLC con transportador Fe₂O₃

- *Energías en forma de gas natural y electricidad:*

El cálculo de la energía necesaria en la combustión se calcula de la misma forma que en el proceso anterior, aunque teniendo en cuenta que el rendimiento de esta central CLC es menor, de un 45 %. Por lo que, en este caso, para producir 500 Mwe durante 25 años, la cantidad total de gas natural que hay que utilizar es mayor, debido al menor rendimiento de la central:

$$500 \times 0,45 = 1111,11 \text{ Mwt}$$

Para la producción de electricidad serán necesarios 1111,11 Mwt de gas natural, que en términos eléctricos, para un funcionamiento durante 25 años, teniendo en cuenta una media de 8000 horas de trabajo anuales, será de 1,23e8 Mwh, equivalentes a 4,43e11 MJ de energía.

Y, al igual que en el plan anterior, para tener en cuenta los impactos

Ana Claudia Marchite Osta

medioambientales de la generación de energía con la tecnología CLC, se ha creado un proceso intermedio, que simula la eliminación del CO₂ y otros derivados del nitrógeno. De esta forma, en el resultado final, sólo se tendrán en cuenta los impactos producidos por la extracción y el transporte del gas natural, pero no los derivados de su combustión.

En el caso de la energía necesaria para la combustión del transportador y de la alúmina, de nuevo se han calculado las cantidades mediante el calor específico y la cantidad de materia de cada uno de los compuestos. Para el caso de la calcinación del transportador harán falta 6,87E5 MJ y para la alúmina 4,48E5 MJ.

En cuanto a las materias primas, en este proceso se parte de una cantidad total de transportador (Fe₂O₃+Al₂O₃) de 5,73e7 kg, necesaria para producir electricidad durante 25 años. De esta cantidad el 15% es Fe₂O₃ y el 85% alúmina. Al final del CLC se puede recuperar un 80% de Fe₂O₃, que irá directamente al principio del proceso, por lo que, para calcular las materias primas necesarias en origen, primero deberemos partir de la cantidad total recuperada.

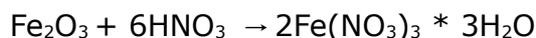
- *Final de vida del transportador:*

Por lo tanto, de los 2000000 kg de transportador, el 85% que corresponde a la alúmina irá al vertedero de residuos inertes: $5,73e7 \times 0,85 = 4,87e7$ kg de Al₂O₃ es la cantidad total de Al₂O₃ que acaba en el vertedero de residuos inertes.

Nos queda una cantidad de Fe₂O₃ = 8,59e6 kg. De esta, recuperamos un 80% : $8,59e6 \times 0,8 = 6,87e6$ kg de Fe₂O₃ se devuelven al proceso en forma de materias primas. El resto, correspondiente a un 20% del total, va al al vertedero municipal. Una cantidad de Fe₂O₃ igual a 1,72e6 kg

- *Fe₂O₃ recuperado:*

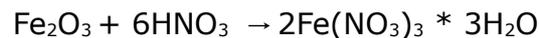
Para poder recuperar el Fe₂O₃ hace falta introducirlo en el proceso en forma de Fe(NO₃)₃ por ello necesitamos añadirle ácido nítrico, partiendo de la siguiente fórmula:



Con estas relaciones mol a mol y los pesos moleculares de cada uno de los elementos podemos calcular la cantidad necesaria de ácido nítrico necesaria para recuperar 6,87e6 kg de Fe₂O₃. Sabemos que para de 1 mol de Fe₂O₃ (159,7g) se necesitan 6 moles de HNO₃ (378 g), luego para 6,87e6 kg de Fe₂O₃: $6,87e6 \times 378 / 159,7 = 1,63e7$ kg de HNO₃ serán necesarios.

De la misma forma calculamos la cantidad total recuperada de Fe(NO₃)₃, sabiendo que con 1 mol de Fe₂O₃ obtengo 2 moles de Fe(NO₃)₃ por lo que tendré una cantidad total recuperada de 2,08e7 kg de 2Fe(NO₃)₃

También necesito saber la cantidad total inicial necesaria de 2Fe(NO₃)₃ para llegar a tener 5,73e7 kg de transportador. (de los cuales sólo 8,59e6 kg son de Fe₂O₃, el resto es alúmina, cuya cantidad necesaria se calculará a continuación). El cálculo se realiza de la misma forma, partiendo de la fórmula:



Anteriormente hemos calculado que de la recuperación de 6,87e6 kg de Fe_2O_3 , se obtenían 2,08e7 kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, luego para obtener un total de 8,59e6 kg de Fe_3O_2 se necesitarán 2,61e7 kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

De los cálculos anteriores sabemos quee tenemos una cantidad total necesaria de 2,61e7 kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y que de esa cantidad, 2,08e7 kg se obtienen del proceso de recuperación. Por lo que se necesitan 5,23e6 kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ iniciales.

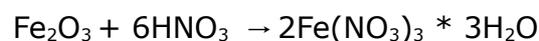
Aunque debemos tener en cuenta que en el procesado del $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ existe una pérdida de efectividad del 5%, por lo que la cantidad necesaria será un 5% superior: 6,98e6 kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

- *Materias primas iniciales necesarias:*

Las materias primas necesarias son:

- Fe_2O_3
- Ácido nítrico

De nuevo, sabiendo que tengo 2 moles de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (483,7g), que equivalen a 6,97e6 kg, calculamos las cantidades necesarias mediante la fórmula:



Utilizando las relaciones molares y los pesos moleculares obtengo que necesito 6 moles de HNO_3 (378g), que equivalen a una cantidad de 5,44e6 kg y 1 mol de Fe_2O_3 (159,7g), que equivale a 2,3e6 kg. Con ello obtengo 3 moles de H_2O (54g), que equivalen a 7,8e5 kg.

- *Alúmina necesaria:*

Como sabemos que el transportador está compuesto en un 85% de alúmina, la cantidad necesaria para tener un total de 5,73e7 kg de transportador será de 4,87e7 kg de Al_2O_3 . La producción de la alúmina en este plan se ha simulado de la misma forma que en el escenario anterior.

En este plan, además de el proceso principal, se ha simulado el proceso de producción de una de las materias primas, el Fe_2O_3 , ya que en la base de datos de GaBi no se ha encontrado una aproximación al proceso de fabricación que cumpliera con las características que se querían para este trabajo. La simulación del proceso es la que se muestra a continuación:

Fe₂O₃ Production Plan
 Diagrama proceso GaBiMagnitudes de referencia
 Se muestran los nombres de los procesos básicos.

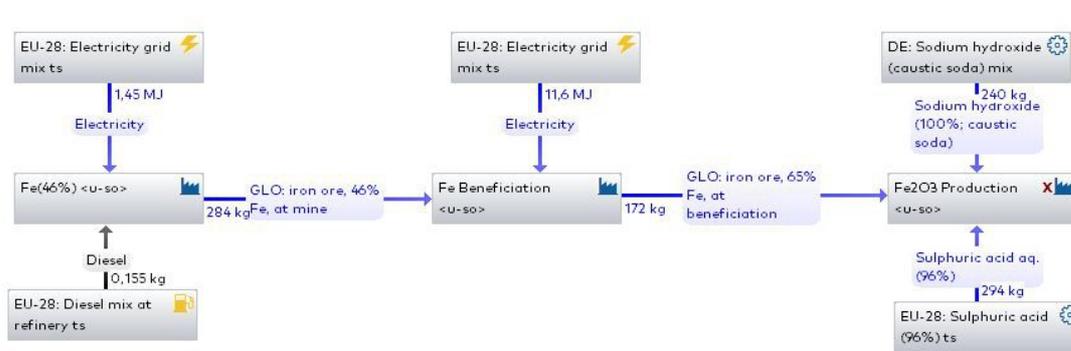


Figura 20: Diagrama de flujo del proceso de fabricación del Fe₂O₃

Llegados a este punto, ya tenemos cuantificados los flujos principales de materia y energía de los sistemas, pero la cuantificación de los flujos intrínsecos a cada proceso productivo que compone el sistema se efectuará mediante bases de datos disponibles en el software utilizado.

6.2.3 Análisis del inventario

Una vez recopilada toda la información relacionada con los flujos y procesos, podemos realizar el análisis del inventario, que consiste en una lista en la que se cuantifican todos estos flujos entrantes y salientes del sistema y se muestra la base de datos de la que se extraerá la información necesaria para la evaluación de los impactos. Una vez se ha compilado la tabla de inventario se podrán clasificar cada una de las descargas en categorías de impacto ambiental y se caracterizarán a través de sus impactos potenciales. De esta forma podremos comparar los diferentes escenarios en función de su impacto ambiental.

6.2.3.1 Análisis del inventario del Plan 1: Central convencional con combustión de gas natural

Tabla 4: Inventario de central convencional con combustión de gas natural

E/S	Parámetro	Cantidad	Unidad	Fuente
Entrada	Electricity from natural gas	3,60E+11	MJ	ES ts

6.2.3.2 Análisis del inventario del Plan 2: CLC con Ni18 como transportador de oxígeno

Tabla 5: Inventario de producción de $Ni(NO_3)_2 * 6H_2O$

E/S	Parámetro	Cantidad	Unidad	Fuente
Entrada	Ácido nítrico 98%	1,21E+05	kg	DE ts
Entrada	Ferro-níquel 29%	1,95E+05	kg	
Entrada	Tap water	8,67E+04	kg	EU-28 ts
Salida	$Ni(NO_3)_2 * 6H_2O$	2,80E+05	kg	

Tabla 6: Inventario del plan de producción de Alúmina

E/S	Parámetro	Cantidad	Unidad	Fuente
Entrada	Bauxita	2,64	kg	EU-28 ts
Entrada	Electricity grid mix	0,393	MJ	ES ts
Entrada	CaO	0,0457	kg	DE ts
Entrada	Hidróxido de sodio 100%	0,0739	kg	DE ts
Salida	Alúmina	1	kg	

Tabla 7: Inventario del proceso de calcinación de Alúmina

E/S	Parámetro	Cantidad	Unidad	Fuente
Entrada	Alúmina	1,64E+06	kg	
Entrada	Electricity grid mix	1,51E+04	MJ	ES ts
Salida	Alúmina	1,64E+06	kg	

Tabla 8: Inventario del proceso de impregnación y calcinación

E/S	Parámetro	Cantidad	Unidad	Fuente
Entrada	Alúmina	1,64E+06	kg	
Entrada	Electricity grid mix	2,80E+04	MJ	ES ts
Entrada	$Ni(NO_3)_2 * 6H_2O$	2,80E+05	kg	
Salida	Óxido de níquel	2,00E+06	kg	

Tabla 9: Inventario del proceso CLC con recuperación del 80% del transportador

E/S	Parámetro	Cantidad	Unidad	Fuente
Entrada	Óxido de níquel	2,00E+06	kg	
Entrada	Electricity from natural gas	3,92E+11	MJ	ES ts
Entrada	Ácido nítrico 98%	4,86E+05	kg	DE ts

Entrada	Tap water	3,47E+05	kg	EU-28 ts
Salida	Óxido de níquel (Municipal household waste)	7,20E+04	kg	EU-28 ts
Salida	Alúmina (Glass/inert waste on landfill)	1,64E+06	kg	EU-28 ts

6.2.3.3 Análisis del inventario del Plan 3: CLC con Fe₂O₃ como transportador de oxígeno

- PLAN DE PRODUCCIÓN DE Fe₂O₃:

Tabla 10: Inventario del proceso de producción del Fe (46%)

E/S	Parámetro	Cantidad	Unidad	Fuente
Entrada	Electricity grid mix	1,45	MJ	EU-28 ts
Entrada	Diesel mix at refinery	0,16	kg	EU-28 ts
Salida	GLO:iron ore 46% Fe, at mine	284	kg	

Tabla 11: Inventario del procesamiento de Fe

E/S	Parámetro	Cantidad	Unidad	Fuente
Entrada	GLO:iron ore 46% Fe, at mine	284	kg	
Entrada	Electricity grid mix	11,6	MJ	EU-28 ts
Salida	GLO:iron ore 65% Fe, at mine	172	kg	

Tabla 12: Inventario del proceso de producción del Fe₂O₃

E/S	Parámetro	Cantidad	Unidad	Fuente
Entrada	GLO:iron ore 65% Fe, at mine	172	kg	
Entrada	Hidróxido de sodio 100%	240	kg	DE ts
Entrada	Ácido sulfúrico 96%	294	kg	EU-28 ts
Salida	Fe ₂ O ₃	160	kg	

- PLAN CLC CON TRANSPORTADOR Fe₂O₃:

Tabla 13: Inventario del proceso de producción del Fe₂(NO₃)₃

E/S	Parámetro	Cantidad	Unidad	Fuente
Entrada	Ácido nítrico 98%	5,44E+06	kg	DE ts
Entrada	Fe ₂ O ₃	2,30E+06	kg	
Salida	Fe(NO ₃) ₃	5,30E+06	kg	

Tabla 14: Inventario del plan de producción de Alúmina

E/S	Parámetro	Cantidad	Unidad	Fuente
Entrada	Bauxita	2,64	kg	EU-28 ts
Entrada	Electricity grid mix	0,393	MJ	ES ts
Entrada	CaO	0,0457	kg	DE ts
Entrada	Hidróxido de sodio 100%	0,0739	kg	DE ts
Salida	Alúmina	1	kg	

Tabla 15: Inventario del proceso de calcinación de Alúmina

E/S	Parámetro	Cantidad	Unidad	Fuente
Entrada	Alúmina	4,87E+07	kg	
Entrada	Electricity grid mix	4,48E+05	MJ	ES ts
Salida	Alúmina	4,87E+07	kg	

Tabla 16: Inventario del proceso de impregnación y calcinación

E/S	Parámetro	Cantidad	Unidad	Fuente
Entrada	Alúmina	4,87E+07	kg	
Entrada	Electricity grid mix	6,87E+05	MJ	ES ts
Entrada	$Fe(NO_3)_3$	5,30E+06	kg	
Salida	Fe_2O_3	5,73E+07	kg	

Tabla 17: Inventario del proceso CLC con recuperación del 80% del transportador

E/S	Parámetro	Cantidad	Unidad	Fuente
Entrada	Fe_2O_3	5,73E+07	kg	
Entrada	Electricity from natural gas	4,43E+11	MJ	ES ts
Entrada	Ácido nítrico 98%	1,63E+07	kg	DE ts
Salida	Fe_2O_3 (Municipal household waste)	1,72E+06	kg	EU-28 ts
Salida	Alúmina (Glass/inert waste on landfill)	4,87E+07	kg	EU-28 ts

6.3 Evaluación del impacto

Como hemos visto anteriormente, en la metodología del ACV existen multitud de categorías de impacto. A la hora de realizar un estudio sobre el impacto ambiental, conviene escoger las categorías de las que vayamos a extraer más datos significativos para nuestra investigación.

En este trabajo se van a utilizar las 14 categorías de impacto recogidas en el Manual del Sistema internacional de datos de referencia sobre ciclos de vida (ILCD) de la Plataforma Europea de Análisis del ciclo de vida, consideradas como las más significativas para este tipo de estudios ambientales. Para el último punto de estudio, en el que nos centramos en el tiempo de vida de los transportadores, se estudiará únicamente la categoría de impacto GWP, que recoge el impacto ambiental producido por las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

En la tabla a continuación se muestra un resumen de los aspectos metodológicos de todas estas categorías, que serán los que se utilizarán de ahora en adelante en la interpretación de los resultados obtenidos.

Tabla 18: Principales categorías de impacto de ILCD

Categoría de impacto	Factor de caracterización	Unidad
Calentamiento Global	GWP	kg CO ₂ eq.
Reducción de la capa de Ozono	ODP	kg CFC-11 eq.
Partículas inorgánicas que afectan a la respiración	PMR	kg PM _{2.5} eq.
Agotamiento de recursos abióticos	ADP	kg Sb eq.
Acidificación	AP	Mole of H ⁺ eq.
Ecotoxicidad	ECO TOX	CTUe
Eutrofización acuática, agua dulce	EP freshwater	kg P eq.
Eutrofización acuática, marina	EP marine	kg N eq.
Eutrofización terrestre	EP terrestrial	Mole of N eq.
Toxicidad humana, con efectos cancerígenos	Human tox (cancer)	CUTh
Toxicidad humana, sin efectos cancerígenos	Human tox (non-cancer)	CTUh
Radiación iónica	Ionising radiation	kBq U ₂₃₅ eq.
Formación de oxidantes fotoquímicos	POCP	kg NMVOC eq.
Uso del agua	Water	m ³ eq.

Sin la utilización de un software de análisis del ciclo de vida, la evaluación del impacto se realizaría de forma manual, asignando a cada entrada y salida del sistema (tablas del apartado de análisis del inventario) una o varias categorías de impacto relacionadas. Mediante el valor del factor de caracterización, se haría una ponderación de todas ellas, obteniendo un valor para cada impacto, y pudiendo así analizar los resultados. Todo ello con los posibles errores de cálculo o de correcta asignación a

cada una de las categorías de impacto.

En cambio, el software de análisis del ciclo de vida GaBi permite utilizar las metodologías de evaluación del impacto más importantes y actualizadas, como ILCD 2011 Midpoint, CML 2013, ReCiPe 1.08, IPCC y Traci 2.1., para la obtención de los valores de cada uno de los factores de caracterización.

6.4 Interpretación de los resultados

Una vez realizados los balances de materia y energía, de analizar el inventario y de simular cada uno de los escenarios mediante el software de análisis del ciclo de vida GaBi, podemos proceder a extraer toda la información que nos reporta este software relacionada con los impactos ambientales que nos interesan. La información extraída estará enfocada al desarrollo de tres bloques.

En primer lugar se realizará una comparación entre los tres planes a nivel de impactos ambientales. De esta forma podremos comprobar si efectivamente los impactos ambientales de las centrales con transportadores de oxígeno son menores que los de una central convencional.

También se quiere conocer qué punto de cada uno de los procesos produce un mayor impacto ambiental. Con esta información podremos saber en qué subproceso del proceso global de generación de electricidad se puede insistir a la hora de tomar medidas para reducir el impacto ambiental.

Por último se realizará una comparación entre los dos planes que utilizan tecnología CLC, variando la velocidad de atrición del transportador, para conocer en qué condiciones el Fe₂O₃ puede sustituir al níquel sin causar un impacto ambiental mayor que este. En este caso nos centraremos en estudiar uno de los impactos ambientales que más preocupa en las centrales de generación de energía, el GWP.

6.4.1 Comparación entre central convencional y centrales CLC

Para poder realizar esta comparación entre los tres planes propuestos debemos tener en cuenta todos los impactos ambientales generados. Para ello se han extraído los valores correspondientes a cada una de las 14 categorías de impacto explicadas anteriormente. Los resultados obtenidos para cada uno de los escenarios junto con su factor de caracterización y sus unidades, se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 19: Resultados para cada una de las categorías de impacto

Indicadores	Convencional	CLC NiO	CLC Fe2O3
GWP (kg CO2 eq.)	4,5165E+10	9,2656E+09	9,3220E+09
ODP (kg CFC-11 eq.)	4,8510E-06	5,7737E-06	2,6117E-05
PMR (kg PM2.5 eq.)	3,1603E+06	3,2950E+06	3,2996E+06
ADP (kg Sb eq.)	9,6126E+03	1,0510E+04	1,1748E+04
AP (Mole of H+ eq.)	4,0429E+07	2,9034E+07	2,9126E+07
ECO TOX (CTUe)	2,1674E+08	2,3602E+08	2,3733E+08
EP freshwater (kg P eq.)	9,5946E+02	1,0557E+03	1,3555E+03
EP marine (kg N eq.)	1,3106E+07	6,3722E+06	6,4029E+06
EP terrestrial (Mole of N eq.)	1,4505E+08	7,1657E+07	7,1906E+07
Human tox (cancer) (CUTh)	7,7218	8,4091	8,4606
Human tox (non-cancer) (CTUh)	26,5247	28,9093	29,7420
Ionising radiation (kBq U235 eq.)	1,9300E+07	2,1072E+07	2,2708E+07
POCP (kg NMVOC eq.)	4,2682E+07	2,6222E+07	2,6286E+07
Water (m3 eq.)	3,1368E+09	3,4157E+09	3,4168E+09

Si realizamos una comparación de algunas de las categorías de impacto, el resultado con una diferencia más notable entre los diferentes planes que encontramos, es el impacto relacionado con las emisiones de CO2. Además es el impacto cuyos valores son más grandes. Como era de esperar, las centrales que utilizan tecnología CLC tienen un impacto GWP mucho menor, en torno a un 20% del CO2 emitido por la central convencional. Esto es debido a que el principal objetivo de una unidad CLC es el de poder separar y almacenar el CO2 resultante de la combustión mediante la adición de oxígeno, y de esta manera evitar emitirlo a la atmósfera.

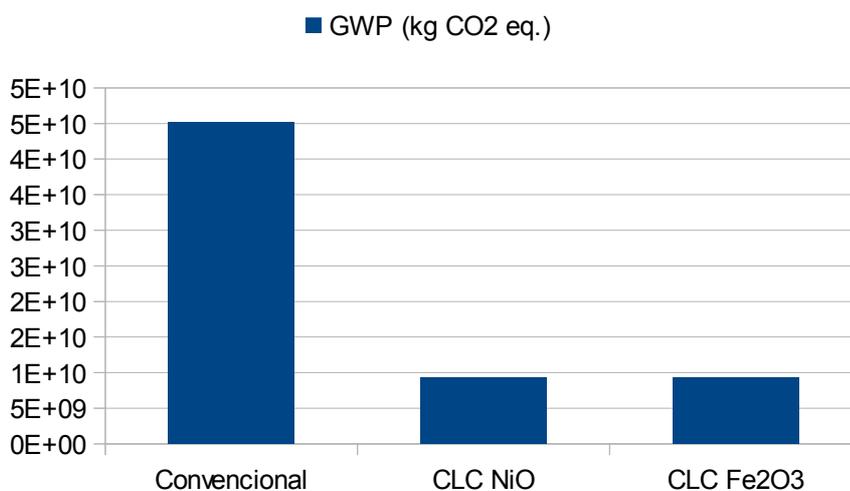


Figura 21: Comparación del impacto ambiental GWP entre centrales

Otra categoría con valores altos es la que refleja el consumo de agua. En el caso de las centrales CLC ese consumo es ligeramente superior, debido a la extracción de materias primas y procesos adicionales necesarios para la producción de los transportadores. Aunque, como podemos ver en la gráfica que se muestra a continuación, la diferencia entre el consumo de agua de una central convencional y una central CLC es mínima, considerando que este corresponde al funcionamiento de las centrales durante 25 años.

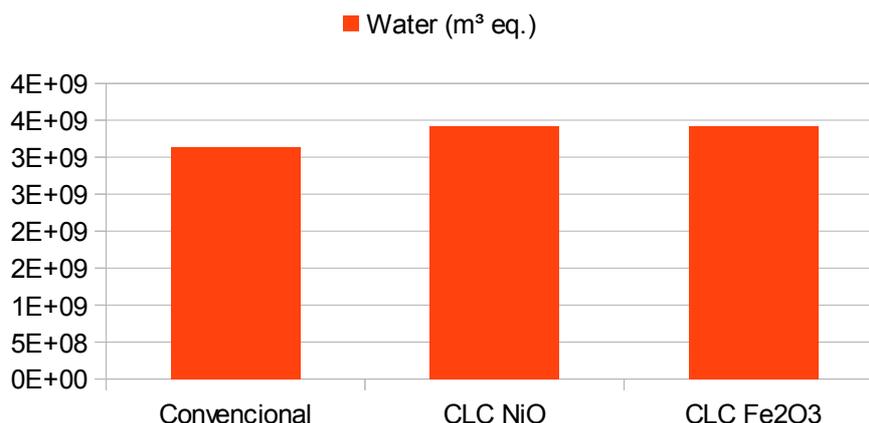


Figura 22: Comparación del impacto ambiental producido por el consumo de agua entre centrales

En el caso de la categoría de impacto que refleja el agotamiento de los recursos abióticos (ADP), nos encontramos también que los impactos de la central convencional son ligeramente inferiores a los de las centrales CLC. Esto se debe a que en estas centrales se necesita de una materia prima extra para producir los transportadores de oxígeno, por lo que la cantidad total de recursos necesarios es mayor. Además, la cantidad total de gas natural para la combustión en las centrales CLC es mayor, debido a la menor eficacia de este tipo de tecnología.

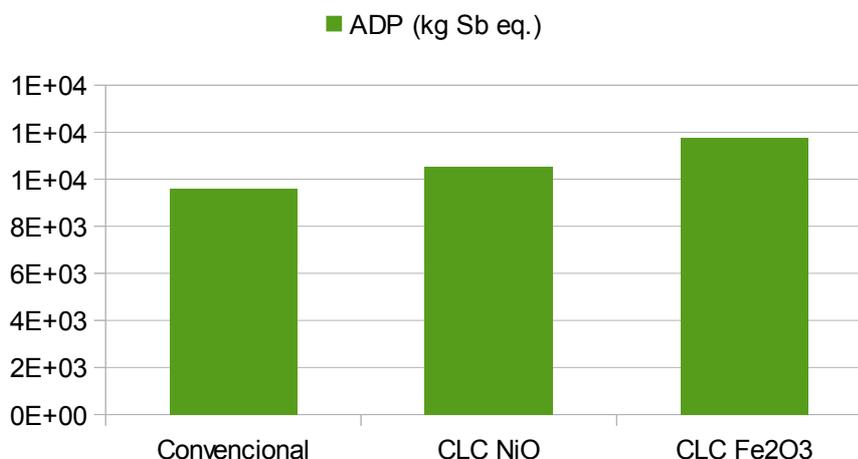


Figura 23: Comparación del impacto ambiental ADP entre centrales

La razón de que la central que utiliza hierro como transportador tenga un mayor impacto que la que utiliza níquel es la misma, la producción de la materia prima. Como se ha comentado, este primer estudio se ha realizado en unas condiciones en que el transportador con base de hierro tiene una velocidad de atrición mayor, por lo que el tiempo de vida de este es inferior. Por ello, al tener que estar aportando más cantidad de transportador durante el proceso CLC, la merma de recursos naturales es mayor.

Como hemos podido ver, algunas categorías de impacto son mayores en la central convencional, pero otras muestran valores inferiores en este tipo de centrales, en comparación con las que utilizan la tecnología CLC. Para poder realizar un análisis adecuado de esta comparación, se debe tener en cuenta la contribución de cada uno de los indicadores al total, en cada una de las tres centrales. En la gráfica que se muestra a continuación se puede ver de forma más clara esta distribución de cada uno de los impactos, comparando el porcentaje de impacto al que equivale cada central en las 14 categorías.

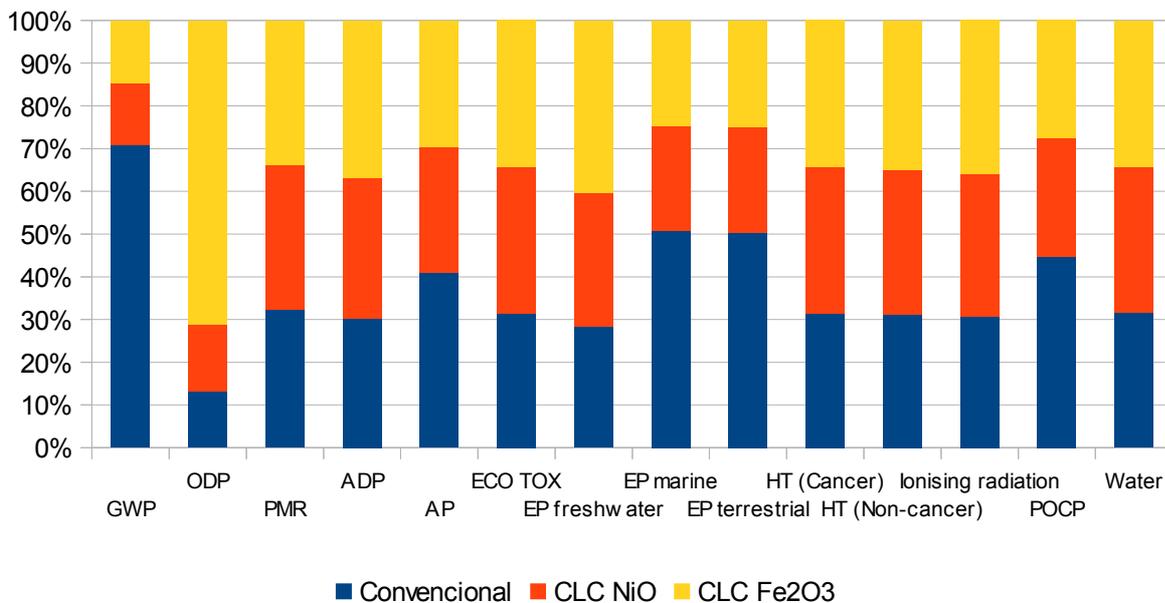


Figura 24: Comparación del impacto ambiental de los 14 indicadores entre centrales

Si tenemos en cuenta todos los indicadores ambientales, la central convencional es la que genera un impacto ambiental, debido en gran medida a la cantidad de emisiones de CO2 que produce. Como vemos, este impacto GWP, junto con el consumo de agua, es el que más trascendencia tiene a la hora de realizar un estudio ambiental de este tipo. Por ello, conviene centrarse en reducir las emisiones de CO2, si se quiere reducir el impacto ambiental de una central de generación de energía de una manera significativa.

6.4.2 Comparación entre procesos de centrales CLC

Una vez que tenemos claro que las centrales CLC tienen un menor impacto ambiental, debemos analizar más a fondo donde se producen esos impactos en este tipo de centrales y por qué, así como en que aspectos debemos incidir para reducir más si cabe su impacto ambiental.

En este apartado nos centraremos en analizar la contribución de cada uno de los procesos a las 14 categorías de impacto. Para ello se han agrupado los procesos en tres aspectos principales: la producción del transportador, que incluye la extracción y procesamiento de las materias primas, el proceso de extracción y transporte del gas natural necesario para la combustión, y el final de vida de los transportadores. Conviene saber en que punto se producen mayores impactos, para saber en que punto del proceso tomar las medidas necesarias para reducir esos impactos. El software de análisis del ciclo de vida GaBi, nos muestra estos datos en los que podemos ver la cantidad de un tipo de impacto generado en cada proceso, en cada una de las simulaciones.

6.4.2.1 CLC con NiO como transportador de oxígeno

En la tabla que se muestra a continuación podemos ver el valor de las categorías de impacto para cada uno de los procesos que conforman la producción de electricidad por combustión de gas natural, utilizando níquel como transportador de oxígeno.

Tabla 20: Resultados para cada uno de los procesos del CLC con NiO

Indicadores	Producción del transportador	Extracción de gas natural	Final de vida transportador
GWP (kg CO ₂ eq.)	1,4668E+06	9,2641E+09	7,3305E+04
ODP (kg CFC-11 eq.)	4,8482E-07	5,2822E-06	6,7357E-09
PMR (kg PM _{2.5} eq.)	5,6098E+01	3,2949E+06	1,2631E+01
ADP (kg Sb eq.)	4,2488E+01	1,0467E+04	1,3788E-02
AP (Mole of H ⁺ eq.)	1,4571E+03	2,9033E+07	2,0843E+02
ECO TOX (CTUe)	1,4109E+04	2,3601E+08	5,1009E+03
EP freshwater (kg P eq.)	2,0814E+00	1,0447E+03	8,9006E+00
EP marine (kg N eq.)	1,2744E+07	6,3714E+06	6,1148E+01
EP terrestrial (Mole of N eq.)	6,5285E+07	6,3714E+06	6,2062E+02
Human tox (cancer) (CUTh)	0,0008	8,4100	5,38E-005
Human tox (non-cancer) (CTUh)	0,0080	28,8800	0,0200
Ionising radiation (kBq U235 eq.)	3,6399E+04	2,1035E+07	5,9163E+02
POCP (kg NMVOC eq.)	1,4103E+03	2,6221E+07	1,8819E+02
Water (m ³ eq.)	2,5420E+04	3,4157E+09	4,9770E+02

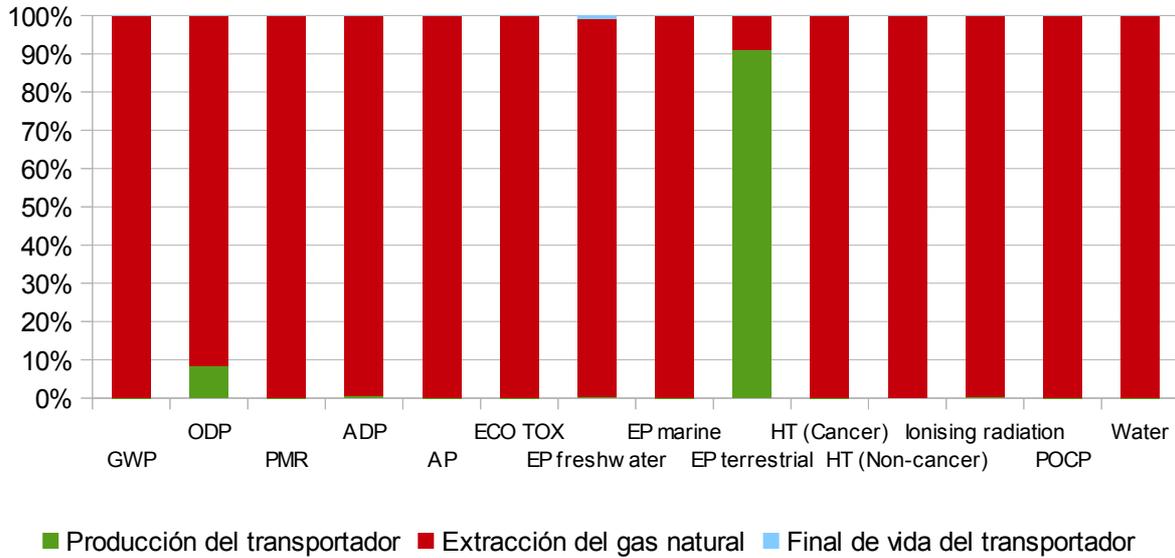


Figura 25: Comparación del impacto ambiental de los 14 indicadores entre procesos del CLC con NiO

En la gráfica se pueden observar muy bien las contribuciones de cada uno de los procesos. Como vemos, el proceso que más porcentaje de contribución tiene a prácticamente todos los indicadores es el de la extracción del gas natural. A continuación se analizan algunas de las categorías más destacables.

En cuanto a los impactos producidos por las emisiones de CO₂, podemos comprobar que el proceso más relevante, con una contribución de prácticamente el 100% para este indicador, es el relacionado con la extracción y transporte del gas natural necesario para la producción de energía. Como ya hemos comentado antes, se ha creado un proceso en los planes de las centrales CLC que simula la eliminación del CO₂ y derivados del nitrógeno que se produce en la unidad CLC, por ello en este valor no se refleja la combustión del gas natural. El valor del proceso de eliminación del CO₂ de la combustión no contraresta totalmente el impacto de las emisiones producidas en la extracción y transporte del gas natural, pero es muy cercano, por ello el valor total de este indicador GWP es muy inferior al que tendría el proceso sin esta etapa de eliminación de CO₂ propia de las centrales CLC. Es lo que ocurre en el caso de las centrales convencionales.

En el caso de los indicadores PMR y ADP, podemos ver que ocurre lo mismo. Comprobamos que el proceso que más impacto tiene sobre el total vuelve a ser de nuevo la extracción del gas natural. En el caso de la categoría PMR, que refleja la concentración de partículas susceptibles de ser respiradas en el ambiente, el proceso de combustión genera una emisión de este tipo de partículas al aire, que están íntimamente ligadas a este indicador. Por ello también observamos que el proceso de eliminación de CO₂ y derivados del N, favorece la disminución del valor total del indicador PMR.

En la categoría de impacto ODP, prácticamente el total del impacto viene de la extracción de gas natural, el resto de procesos tienen un valor muy inferior. Si

volvemos a los datos, la contribución de este proceso es de 1,0467E+04 kg Sb eq. de un total de impacto ADP de 1,051E+04 kg Sb eq. Otro de los procesos con una contribución superior al resto, aunque tan inferior al de la combustión que no se refleja en la gráfica, es el de la producción de alúmina. La gran aportación de estos dos procesos al total de esta categoría se debe a la gran cantidad de materia prima necesaria, de gas natural en el caso de la combustión, y de bauxita, principal elemento para la producción de alúmina.

En el caso de la categoría ODP, que cuantifica el impacto producido por la descomposición del ozono debido a las emisiones a la atmósfera de cloruros y bromuros. De nuevo vemos que la extracción del gas natural es el proceso que mayor contribución tiene en el total del impacto, seguido por la producción de materias primas, en este caso concreto, de alúmina. Si desglosamos este proceso para poder ver de donde viene el impacto en la producción de alúmina, nos encontramos los valores más altos en la electricidad necesaria para la calcinación y en la la producción de hidróxido de sodio necesario para la extracción de alúmina a partir de la bauxita. El impacto producido por la producción de hidróxido de sodio viene generado por las emisiones de cloruros producidas durante la electrólisis de agua salada mediante la que se fabrica este compuesto.

Por último cabe destacar la categoría de eutrofización terrestre, cuyo impacto está causado en gran parte por el proceso de producción de las materias primas. Esta categoría refleja la acumulación de materia orgánica y mineral en los medios terrestres, siendo el níquel uno de los principales elementos causantes de la eutrofización. Por ello nos encontramos en este caso unos valores tan altos de impacto relacionados con el proceso de producción del transportador.

6.4.2.2 CLC con Fe₂O₃ como transportador de oxígeno

A continuación se muestra una tabla con los valores de los impactos de cada indicador para cada uno de los procesos que componen la producción de electricidad mediante la combustión de gas natural, utilizando como transportador de oxígeno de la unidad CLC Fe₂O₃.

Tabla 21: Resultados para cada uno de los procesos del CLC con Fe₂O₃

Indicadores	Producción del transportador	Extracción de gas natural	Final de vida transportador
GWP (kg CO ₂ eq.)	5,6062E+07	9,2641E+09	1,9035E+06
ODP (kg CFC-11 eq.)	2,0639E-05	5,2822E-06	1,9575E-07
PMR (kg PM _{2.5} eq.)	4,2748E+03	3,2949E+06	3,7045E+02
ADP (kg Sb eq.)	1,2802E+03	1,0467E+04	4,0015E-01
AP (Mole of H ⁺ eq.)	8,7381E+04	2,9033E+07	6,1052E+03
ECO TOX (CTUe)	1,2925E+06	2,3601E+08	2,9997E+04
EP freshwater (kg P eq.)	9,4841E+01	1,0447E+03	2,1592E+02
EP marine (kg N eq.)	3,1137E+04	6,3714E+06	3,4389E+02
EP terrestrial (Mole of N eq.)	6,5533E+07	6,3714E+06	1,2223E+03
Human tox (cancer) (CUTh)	0,0438	8,4100	8,64E-003
Human tox (non-cancer) (CTUh)	0,2694	28,8800	0,5900
Ionising radiation (kBq U ₂₃₅ eq.)	1,6720E+06	2,1035E+07	1,7225E+03
POCP (kg NMVOC eq.)	6,0260E+04	2,6221E+07	5,4033E+03
Water (m ³ eq.)	1,1215E+06	3,4157E+09	1,6632E+03

Como podemos ver en las gráfica siguiente, la contribución de cada uno de los procesos para los categorías GWP, PMR y ADP es similar al caso de la central CLC con NiO como transportador. Los valores de los impactos son diferentes, como hemos podido ver en la tabla anterior, pero la proporción del impacto de cada uno de los procesos es muy parecida.

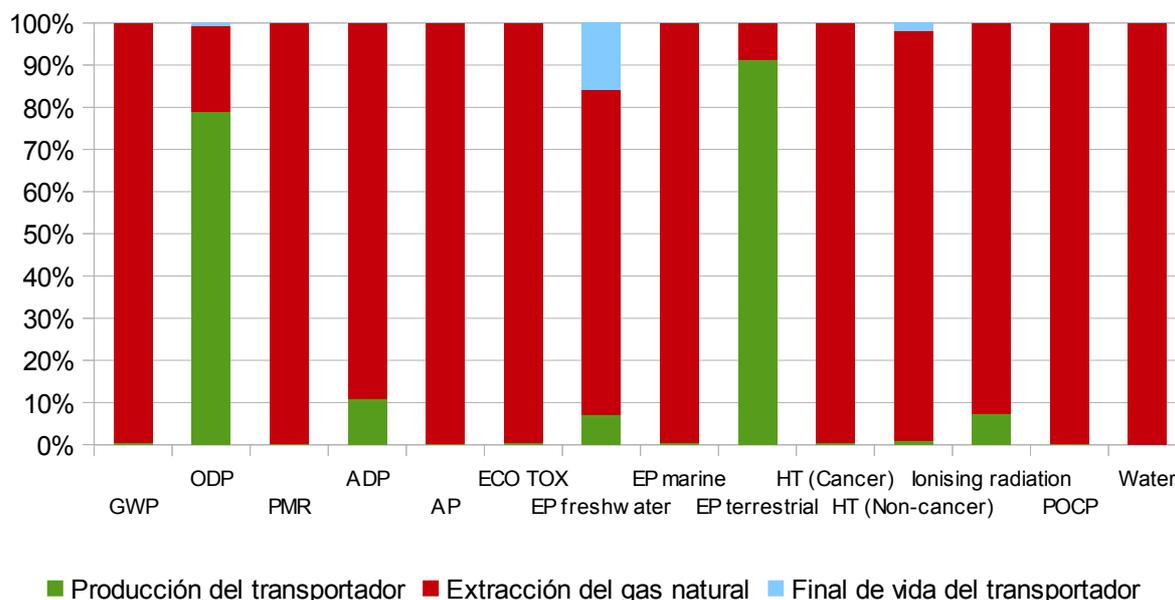


Figura 26: Comparación del impacto ambiental de los 14 indicadores entre procesos del CLC con Fe₂O₃

Estas similitudes se deben a que, en esencia, los dos planes están compuestos por unos procesos muy similares, la única variación es la producción del transportador. Este factor lo vemos muy bien reflejado en la categoría ODP, donde aparecen impactos correspondientes a muchos de los procesos de fabricación de las materias primas del transportador Fe₂O₃. Varios de los procesos relacionados con la producción del transportador contribuyen de manera significativa a este impacto ODP, provocado por la merma de la capa de ozono debido a las emisiones de cloruros y bromuros a la atmósfera. Por orden, los procesos que más impacto producen en esta categoría son: la producción de alúmina, la combustión de gas natural y la producción de Fe₂O₃.

En este segundo escenario la producción de alúmina tiene un impacto ODP mucho mayor que el proceso de extracción de gas natural, cosa que no ocurría en el plan anterior. Esto ocurre por la cantidad de transportador necesario en este CLC. Como ya hemos comentado anteriormente, el Fe₂O₃ utilizado como transportador de oxígeno, tiene una vida media mucho más corta que el NiO, por lo que es necesario ir aportando transportador a la unidad CLC más a menudo. Esto se traduce en una necesidad de producir mayor cantidad de transportador, y por lo tanto, más cantidad de alúmina, con el consiguiente impacto que ello produce.

Para conocer de dónde viene este impacto el caso de la producción de Fe₂O₃, debemos estudiar, de este plan que nosotros mismos hemos creado, cada uno de los procesos que lo componen. Esta categoría de impacto se ve afectada, tal y como pasaba en la producción de alúmina, por el proceso de producción del hidróxido de sodio, y los cloruros que se liberan a la atmósfera durante la electrólisis. Además, el ácido sulfúrico reacciona en las capas altas de la atmósfera produciendo la destrucción de la capa de ozono, por ello el impacto que genera la producción de este compuesto también es considerable.

De nuevo en este plan, cabe destacar también la categoría de eutrofización terrestre, por la mayor contribución al impacto de los procesos de fabricación de las materias primas. Como hemos dicho en el plan anterior, esta categoría refleja la acumulación de materia orgánica y mineral en los medios terrestres, principalmente causada por el níquel, aunque, como vemos en este caso, no es el único elemento que provoca la acumulación excesiva de nutrientes, también lo hacen elementos presentes en la producción de materias primas como el sodio o los sulfuros.

6.4.3 Comparación en función de la vida los transportadores

Una vez conocemos los impactos de cada uno de los planes, así como los de cada uno de los procesos que componen la producción de electricidad utilizando transportadores de oxígeno, nos interesa analizar cómo varían estos impactos en función de una de las características más importantes de un transportador, comentada anteriormente, la velocidad de atrición. Para ello deberemos variar el tiempo de vida de los transportadores, para conocer en qué condiciones se podría sustituir la utilización del transportador basado en níquel por el basado en hierro.

Para llevar a cabo este último punto tenemos dos opciones de proceder. Se pueden generar varias simulaciones en GaBi de cada uno de los planes, variando los valores de los flujos que dependan del transportador, y obtener los impactos ambientales de cada una de las simulaciones. Como los impactos ambientales de los procesos están linealmente relacionados con los valores de los flujos, una forma menos laboriosa de obtener los resultados es extrapolar los valores de los impactos de cada uno de los subprocesos, en función del tiempo de vida del transportador. A menor velocidad de atrición de este, mayor número de horas de vida tiene y, por lo tanto, menor aportación de material virgen habría que realizar al proceso. Todas estas condiciones modifican los flujos relacionados con la producción de materias primas, la recuperación del transportador y la gestión de residuos. Los únicos flujos que no deben variar y, por lo tanto, los impactos ambientales relacionados con ellos serán en todos los casos iguales, son la cantidad total de transportador necesaria para el funcionamiento del proceso CLC durante 25 años, y la energía necesaria en los reactores del CLC.

A continuación se muestra la tabla mediante la que se han obtenido los valores de los impactos de cada uno de los procesos CLC, en función del tiempo de vida del transportador. Como hemos comentado, el impacto producido por la energía necesaria en el proceso CLC no varía en ninguno de los casos, así como el impacto ambiental del proceso de eliminación de CO₂ y derivados del nitrógeno. Los impactos del resto de los flujos que componen el proceso varían en función de la vida del transportador de la misma forma, por lo que se han agrupado para facilitar la realización de los cálculos.

Tabla 22: Resultados de la variación de horas de vida para central con transportador basado en Ni18

Vida del transportador (h)	Electricity from natural gas (kg CO2 eq.)	Eliminación CO2 y Oxido de Nitrógeno (kg CO2 eq.)	Resto de procesos (kg CO2 eq.)	TOTAL NiO (kg CO2 eq.)
100	4,92E+10	-3,99E+10	1,54E+08	9,4181E+09
300	4,92E+10	-3,99E+10	5,13E+07	9,3154E+09
500	4,92E+10	-3,99E+10	3,08E+07	9,2949E+09
800	4,92E+10	-3,99E+10	1,93E+07	9,2833E+09
1100	4,92E+10	-3,99E+10	1,40E+07	9,2781E+09
3000	4,92E+10	-3,99E+10	5,13E+06	9,2692E+09
5000	4,92E+10	-3,99E+10	3,08E+06	9,2671E+09
8000	4,92E+10	-3,99E+10	1,93E+06	9,2660E+09
10000	4,92E+10	-3,99E+10	1,54E+06	9,2656E+09
10500	4,92E+10	-3,99E+10	1,47E+06	9,2655E+09
11000	4,92E+10	-3,99E+10	1,40E+06	9,2655E+09
12000	4,92E+10	-3,99E+10	1,28E+06	9,2653E+09

Tabla 23: Resultados de la variación de horas de vida para central con transportador Fe20

Vida del transportador (h)	Electricity from natural gas (kg CO2 eq.)	Eliminación CO2 y Oxido de Nitrógeno (kg CO2 eq.)	Resto de procesos (kg CO2 eq.)	TOTAL Fe2O3 (kg CO2 eq.)
100	4,92E+10	-3,99E+10	6,38E+08	9,9017E+09
300	4,92E+10	-3,99E+10	2,12E+08	9,4762E+09
500	4,92E+10	-3,99E+10	1,28E+08	9,3916E+09
800	4,92E+10	-3,99E+10	7,97E+07	9,3438E+09
1100	4,92E+10	-3,99E+10	5,80E+07	9,3220E+09
3000	4,92E+10	-3,99E+10	2,09E+07	9,2849E+09
5000	4,92E+10	-3,99E+10	1,28E+07	9,2768E+09
8000	4,92E+10	-3,99E+10	7,97E+06	9,2720E+09
10000	4,92E+10	-3,99E+10	6,38E+06	9,2704E+09
10500	4,92E+10	-3,99E+10	6,09E+06	9,2702E+09
11000	4,92E+10	-3,99E+10	5,80E+06	9,2699E+09
12000	4,92E+10	-3,99E+10	5,22E+06	9,2693E+09

Como vemos en las tablas, los valores totales de impacto ambiental varían muy sutilmente en función de las horas de vida del transportador. Esto se debe a la gran contribución del proceso de combustión de gas natural al impacto GWP, como este no

varía, la variación del impacto ambiental es muy pequeña. Para ver mejor esta progresión se ha realizado una gráfica comparativa entre las dos centrales CLC en la que podemos ver el valor de GWP en función de las horas de vida del transportador utilizado.

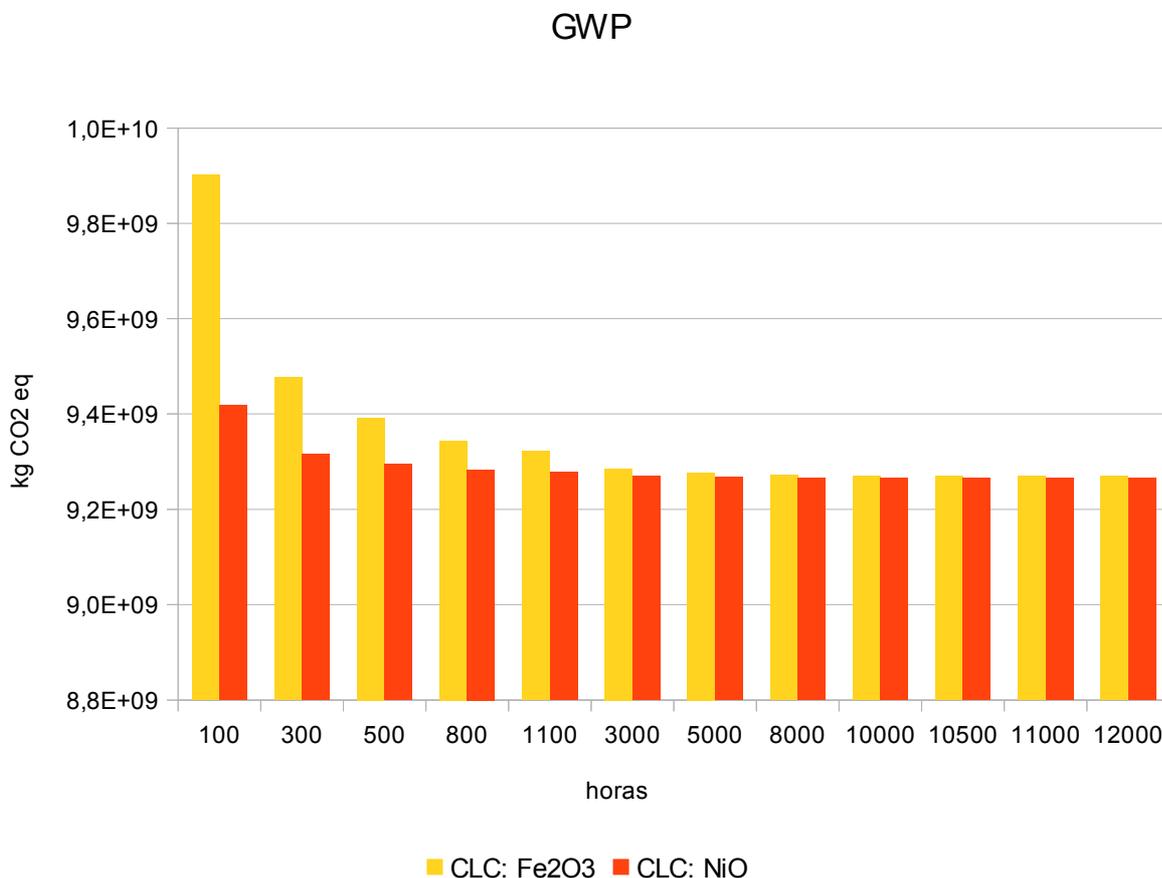


Figura 27: Influencia del tiempo de vida del transportador sobre el GWP

El tiempo de vida del transportador es un parámetro crucial para el impacto GWP, cuyo efecto se muestra en la gráfica anterior. Vemos que en el caso de la central CLC basada en Fe, el valor del impacto es muy dependiente del tiempo de vida, en comparación con la central CLC basada en Ni.

Por debajo de las 5000 horas de vida comprobamos que el valor de GWP aumenta de manera considerable cada vez que se disminuye el tiempo de vida del transportador. Cuando el transportador tiene una velocidad de atrición mayor, se descompone más rápidamente en la unidad CLC y por lo tanto su tiempo de vida es menor, por lo que es necesario ir añadiendo más materia prima. El impacto que genera la producción y el transporte de esta materia prima es el que vemos reflejado en la gráfica, cuando el transportador tiene un tiempo de vida inferior a 5000 horas.

También podemos ver, que en el momento en el que el tiempo de vida excede las 5000 horas de vida, el impacto GWP deja de depender del tiempo de vida del transportador en ambos casos. Lo que quiere decir, que un transportador con este

tiempo de vida sería suficiente para comenzar a notar mejoras en el impacto ambiental de cualquiera de las dos centrales CLC, ya que a partir de este punto, el GWP sigue reduciéndose pero de una forma mucho más sutil.

Por lo tanto, podemos decir que en el momento en que el transportador basado en Fe alcanzará las 5000 horas de vida, podría sustituir al Ni en cuanto a impacto ambiental se refiere, ya que a partir de ese momento, los dos transportadores tienen un impacto GWP muy similar y con una variación en función del tiempo de vida prácticamente nula. Aunque, si queremos encontrar el punto exacto en el que el impacto GWP del Fe se iguala al del Ni, debemos ir hasta las 11000 horas de vida, momento en el que el impacto tiene el mismo valor para los dos transportadores.

7. CONCLUSIONES

A continuación se detallan las conclusiones principales que se pueden sustraer de este trabajo.

- Las centrales CLC tienen un menor impacto ambiental global que las centrales convencionales.

El impacto ambiental provocado por las centrales de combustión de gas natural que utilizan tecnología CLC es muy inferior al de la central convencional. Si bien no todos los indicadores tienen valores menores, el global de todos ellos es significativamente menor en las centrales CLC, siendo el GWP el indicador más beneficiado en este caso. Mientras que en la central convencional genera del orden de 0,8 kg CO₂ eq. por kWh producido, las centrales CLC no llegan a 0,17 0,8 kg CO₂ eq. por kWh producido.

- El proceso que más impacto ambiental genera en una central con tecnología CLC es el propio proceso de extracción y transporte de gas natural.

Además de los impactos producidos por la fabricación y transporte de materias primas, el proceso más impactante de todo el sistema en todos los casos estudiados es el de la utilización de gas natural, independientemente del transportador utilizado. Los valores más altos los encontramos en el indicador GWP, aunque en prácticamente todos los indicadores estudiados, este proceso es el que registra mayores impactos. De las cuatro categorías de impacto, en todas ellas más del 90% de los impactos se producen en el proceso de extracción y transporte de gas natural, siendo en alguna como el PMR, casi el 100% del impacto.

Es por ello, que si se quieren disminuir los impactos en la generación de electricidad mediante este tipo de centrales, y en concreto, las emisiones de CO₂, conviene centrarse en buscar una solución a este proceso de la combustión, tal y como hace la tecnología CLC. Sólo así se obtendrán cambios significativos en los impactos globales del sistema.

- Alcanzando las 5000 horas de vida, el transportador basado en hierro se hace, medioambientalmente hablando, capaz de sustituir al transportador basado en níquel, en el proceso CLC.

Una vez se consigue que el transportador Fe₂O₃ llegue a soportar 5000 horas de vida

Ana Claudia Marchite Osta

en la unidad CLC, las emisiones de CO2 generadas en este escenario, se igualan a los del transportador NiO en las mismas condiciones, por lo que se podría sustituir el transportador basado en níquel por el basado en hierro, mucho menos tóxico para el ecosistema y el ser humano, sin generar un impacto GWP adicional.

- A partir de las 5000 horas de vida de los transportadores basados en níquel y en hierro, la reducción del impacto GWP en función de la vida del transportador es prácticamente nula.

Cuando los transportadores sobrepasan las 5000 horas de vida, la disminución del impacto GWP a medida que aumenta el tiempo de vida de estos, es muy pequeña. Por lo tanto, centrar los esfuerzos en aumentar a partir de ese punto el tiempo de vida del transportador, para reducir el impacto GWP de las centrales CLC, puede no suponer un gran impacto final.

8. BIBLIOGRAFÍA

European Aluminium Association. (2018). *Life-Cycle inventory data for aluminium production and transformation processes in Europe*.

Fan, J., Hong, H., & Jin, H. (2018). *Power Generation Based on Chemical Looping Combustion: Will It Qualify To Reduce Greenhouse Gas Emissions from Life-Cycle Assessment?* ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 6(5), 6730–6737.

C2C Product Certification requirements - Get Certified - Cradle to Cradle Products Innovation Institute. (2018). Retrieved January 16, 2019, from <https://www.c2ccertified.org/get-certified/levels>

Blunden, J., Arndt, D. S., Hartfield, G., Sánchez-Lugo, A., Scambos, T. A., Schreck, C. J., ... Sprain, M. (2017). *American meteorological Society STATE OF THE CLIMATE IN 2017*.

Kel Elkins. (2017). *SVS: Global Temperature Anomalies from 1880 to 2017*. Retrieved March 2, 2019, from <https://svs.gsfc.nasa.gov/4609>

Alarcón Rodríguez, J. M. (2017). *Desarrollo de un nuevo proceso de combustión con captura de CO2 empleando óxidos metálicos*.

Barrie, L., & Braathen, G. (2017). *WMO GREENHOUSE GAS BULLETIN The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2016*.

ICB-CSIC. (2016). *Análisis de ciclo de vida*.

Biblioteca de la Universidad Pública de Navarra. Oficina de Referencia. (2016). *Competencias informacionales: buscar, evaluar y utilizar la información. Trabajo de fin de grado en Ingenierías Industriales, Informática y de Telecomunicación*. Retrieved March 1, 2019, from <https://miaulario.unavarra.es/portal/site/ci-para-ing-tfg>

ICB. (2016). *Captura de CO2. Chemical Looping Combustion (CLC) | Grupos y Líneas de Investigación*. ICB. Retrieved January 4, 2019, from <https://www.icb.csic.es/gi/captura-de-co2-chemical-looping-combustion-clc/>

Pérez Vega, R., Adánez Elorza, J., & Abad Secades, A. (2016). *Captura de CO2 en la combustión de carbón con transportadores sólidos de oxígeno*.

MINISTERIO DE ENERGÍA, TURISMO Y AGENDA DIGITAL, G. D. E. (2016). *La Energía en España 2016*. 28071, Madrid.

Ana Claudia Marchite Osta

European Commission. (2015). *Towards an Integrated Strategic Energy Technology (SET) Plan: Accelerating the European Energy System Transformation*.

de Diego, L. F. (2015). *Estado actual del proceso de combustión con transportadores sólidos de oxígeno: Current status of Chemical Looping Combustion process*. Boletín Del Grupo Español Del Carbón, (. 35), 21–25.

European Commission. (2015). *The revised energy efficiency directive*.

Vázquez Martínez, J. M. (2015). *Análisis y estudio de central de CLC en ciclo combinado*.

European Commission. (2014). *2020 climate & energy package | Climate Action*. Retrieved February 15, 2019, from https://ec.europa.eu/clima/politicas/strategias/2020_en#tab-0-0

US EPA. (2014). *Global Greenhouse Gas Emissions Data | Greenhouse Gas (GHG) Emissions*. Retrieved March 3, 2019, from <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>

ICB (Instituto de Carboquímica). (2012). *Captura de CO2. Chemical Looping Combustion (CLC) | Grupos y Líneas de Investigación | ICB*. Retrieved March 5, 2019, from <https://www.icb.csic.es/gi/captura-de-co2-chemical-looping-combustion-clc/>

Cuadrat Fernández, A., & ICB-CSIC. (2012). *COMBUSTIÓN DE CARBÓN CON CAPTURA DE CO2 USANDO ILMENITA COMO TRANSPORTADOR DE OXÍGENO*.

Global CCS Institute. (2011). *1. CO2 reuse technologies | Global CCS Institute*. Retrieved February 18, 2019, from <https://hub.globalccsinstitute.com/publications/accelerating-uptake-ccs-industrial-use-captured-carbon-dioxide/1-co2-reuse-technologies>

European Commission - Joint Research Centre - Institute for Environment and Sustainability. (2010). *International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook - General guide for Life Cycle Assessment - Detailed guidance*.

Garrain Cordero, D. (2009). *Desarrollo y aplicación de las categorías de impacto ambiental de ruido y uso de suelo*. Universitat Jaume I, Castellón.

BP. (2008). *The BP magazine of technology and innovation*.

Villaflor, G., Morales, G. V, & Velasco, J. (2008). *Variables Significativas del Proceso de Combustión del Gas Natural*. *Información Tecnológica*, 19(4), 57–62.

Feijoo Costa, G., Hospido Quintana, A., Gallego Schmid, A., Rivela Carballal, B., & Moreira Vilar, M. T. (2007). *Análisis de ciclo de vida (II) Metodologías y etapas*. *Ingeniería química*, ISSN 0210-2064, N°. 444, 2007, págs. 114-125. [Ingeniería Química, S.A.].

ISO (International Standard Organization). (2006). *ISO 14040:2006(E). Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework*.

ISO (International Standard Organization). (2006). *ISO 14044:2006(E). Environmental management – Life cycle assessment – Requirements and guidelines*.

Metz, B., & O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. M. (eds. . (2005). *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

ISO (International Standard Organization). (2000). *ISO/TR 14047:2000(E). Illustrative examples on how to apply ISO 14042- Life cycle assessment – Life cycle impact assessment*.

ISO (International Standard Organization). (2000). *ISO/TR14049:2000(E). Environmental management – Life cycle assessment – Examples of application of ISO14041 to goal and scope definition and inventory analysis*.

Ethedde, D. M., Steele, L. P., Langenfelds, R. L., Francey, R. J., Bm'nola, J.-M., & Morgan, V. I. (1996). *Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO₂ over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn*. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH* (Vol. 101).

Cornejo, D., & Marambio, R. (n.d.). *ESQUEMA DE EVALUACIÓN DE OPCIONES REALES EN MERCADOS ELÉCTRICOS*. Retrieved from <http://hrudnick.sitios.ing.uc.cl/alumno06/RealOptions/merc1.html>