

Central térmica de ciclo combinado con captura de CO₂ post-combustión

NGCC power plant with CO₂ post-combustion capture

Pablo S. Belzunce^{*1}, Javier Francesconi², Fabiana Gennari³ y María Laura Rodríguez¹

¹Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-UNSL-CONICET), Almirante Brown 1450, 5700 San Luis, Argentina.

²Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Alimentos (CIDTA), UTN-FRRo, Estanislao Zeballos 1341 -S2000BQA, Rosario, Argentina.

³Centro Atómico Bariloche (CNEA) y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.

psbelzunce@unsl.edu.ar

CientiFICA Nº1 Año: 2024 pp. 89 – 105

Historial del Artículo Recibido: 16/04/2024 Enviado revisión: 18/04/2024 Aceptado: 29/04/2024

Área temática: Medio Ambiente

Palabras Claves: captura de CO₂, CTCC, recirculación

de gases de escape, integración energética.

Keywords: CO₂ capture, NGCC, EGR, energy integration.

Resumen: La generación de electricidad a partir de gas natural es una fuente de energía clave a nivel mundial, pero plantea desafíos ambientales debido a las emisiones de CO2 que contribuyen al cambio climático. La captura de CO2 post combustión, especialmente con sorbentes sólidos como Li4SiO4, resulta prometedora para mitigar estas emisiones. Este estudio teórico propone la recirculación parcial del gas de escape de una planta termoeléctrica de ciclo combinado de triple presión de 420 MW y su acondicionamiento previo al proceso de captura de CO2 mediante Li4SiO4, como absorbente sólido. Se analizan las penalizaciones energéticas, la eficiencia de la captura y el consumo específico de captura de CO2. Los resultados indican una penalización energética del 8%, comparable a la reportada para absorción con solventes, una tecnología costosa, corrosiva y tóxica. Presenta altos rendimientos de captura de CO2 (91%) y bajo consumo específico de captura de CO2 (0.67 GJ/t CO₂). La recirculación del gas de escape en la central térmica reduce el volumen de gas y aumenta la concentración de CO2, mejorando la eficiencia de la absorción, a su vez reduce el trabajo de compresión, el tamaño de los equipos y el consumo de energía. La integración energética a través del análisis pinch point predice ahorros significativos, con hasta un 29% de reducción en las necesidades de enfriamiento auxiliar y un 72% en las necesidades de calentamiento auxiliar. En la unidad de captura se aplica con éxito una estrategia de coldshot que garantiza un buen contacto gas-sólido, necesario para templar eficazmente el lecho y lograr la isotermicidad de la etapa de adsorción.

Abstract: Electricity generation from natural gas is a key energy source worldwide, but carriages environmental challenges due to CO₂ emissions that contribute to climate change. Post-combustion CO₂ capture, especially with solid sorbents such as Li₄SiO₄, holds promise for mitigating these emissions. This theoretical study proposes the partial recirculation of the exhaust gas from a 420 MW triple-pressure combined cycle thermal power plant and its conditioning before the CO₂ capture process using Li₄SiO₄ as a solid sorbent. Energy penalties, capture efficiency and specific CO₂ capture consumption are analyzed. The results indicate an energy penalty of 8%, comparable to that reported for solvent absorption, a costly, corrosive and toxic technology. It presents high CO₂ capture yields (91%) and low specific CO_2 capture consumption (0.67 GJ/tCO₂). Exhaust gas recirculation in the thermal power plant reduces gas volume and increases CO₂ concentration, improving absorption efficiency, reducing compression work, equipment size and energy consumption. Energy integration through pinch point analysis predicts significant savings, with up to 29% reduction in auxiliary cooling requirements and 72% reduction in auxiliary heating requirements. A cold-shot strategy is successfully applied in the capture unit that ensures good gas-solid contact necessary to effectively temper the bed and achieve isothermicity of the adsorption stage.



INTRODUCCIÓN

La magnitud, velocidad e intensidad del cambio climático están aumentando. Según el informe publicado por el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático de las Naciones Unidas [1], podría superarse un umbral crítico de +1.5 °C de calentamiento global hacia alrededor de 2030, con consecuencias irreversibles e inéditas como el aumento del nivel del mar, olas de calor, inundaciones y otros eventos extremos. Sin embargo, una reducción significativa y sostenida de las emisiones de dióxido de carbono podría mitigar el impacto del cambio climático según el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático [2].

Durante el período de 2010 a 2019, a pesar de que la tasa de crecimiento de las emisiones globales de gases de efecto invernadero (GEI) fue menor que en la década anterior (2000-2009: 2.1% por año), situándose en 1.3% por año, las emisiones netas acumulativas de dióxido de carbono y las emisiones netas antrópicas de GEI continuaron aumentando [2].

La captura, utilización y almacenamiento de carbono (CCUS por sus siglas en inglés) es una tecnología promisoria y un pilar clave de los esfuerzos para alcanzar emisiones netas cero para 2050, desempeñando un papel central junto con otras soluciones como la energía renovable, la reforestación, la electrificación, el hidrógeno, la bioenergía sostenible y la eficiencia energética [3].El CCUS ayuda a mitigar el cambio climático capturando las emisiones de dióxido de carbono antes de que puedan llegar a la atmósfera en sectores clave donde las emisiones de CO₂ no pueden evitarse (parte crítica de los objetivos del cero "neto") o eliminando las emisiones históricas de la atmósfera. Una transición más rápida hacia emisiones netas cero aumenta la necesidad de CCUS, que representa casi el 15% de la reducción acumulativa de emisiones en el escenario de desarrollo sostenible.

Alrededor de 40 instalaciones comerciales de CCUS capturan actualmente más de 45 Mt de CO₂ por año [4]. A pesar de los pocos proyectos en operación hasta la fecha, sería necesario capturar 10 mil millones de toneladas de CO₂ para frenar el calentamiento global, lo que requeriría el desarrollo de alrededor de 2000 plantas de captura de carbono [5]. Actualmente, el 65% de la capacidad de captura de CO₂ en funcionamiento se encuentra en plantas de procesamiento de gas natural [4].

El reciente aumento en la generación de energía eléctrica mediante gas natural debido a un aumento en la demanda de electricidad, así como la instalación de nuevas plantas y el aumento de la capacidad en plantas existentes para reemplazar la generación de energía mediante carbón más emisora [6], indican que las centrales térmicas alimentadas a gas natural seguirán operando durante décadas. Otro factor en el cambio hacia las plantas de gas natural radica en el menor aumento de precio del gas natural debido a su creciente suministro [7], así como a sus menores emisiones de carbono en comparación con otros combustibles fósiles, su fácil almacenamiento y suministro a través de gasoductos o licuefacción, su mayor versatilidad (las plantas de energía de gas pueden encenderse y apagarse rápidamente), y por garantizar un suministro de energía de respaldo para las energías renovables [8].

Los sistemas de captura de CO₂ en procesos de post-combustión se basan principalmente en ciclos de absorción/desorción química. La post-combustión con aminas como MEA o MDEA, y la tecnología de bucle químico son las más comúnmente aplicadas [9-10]. Aunque la tecnología basada en aminas se considera la más cercana al mercado [11], presenta varias desventajas, incluida (1) baja capacidad de carga de CO₂; (2) alta velocidad de corrosión del equipo; (3) degradación ante la presencia de SO₂, NO₂ y O₂ en los gases de combustión que induce una alta tasa de reposición del absorbente; (4) alto consumo de energía durante la regeneración del absorbente a alta temperatura; (5) gran volumen de absorbedor [12-13].

Como alternativa, los procesos de captura basados en sólidos se consideran ventajosos en comparación con los procesos convencionales basados en solventes porque exhiben mayores cargas de CO₂ (10-20% en peso de CO₂) y tienen bajas capacidades caloríficas (aproximadamente 1.5 kJ/kg-K contra aproximadamente 4.0 kJ/kg-K para soluciones alcano-aminas acuosas [14]), un punto clave en la reducción del consumo de energía de regeneración.

Aunque se han propuesto numerosos sorbentes hasta la fecha: sorbentes químicos (basados en aminas, óxidos metálicos inorgánicos porosos, como metales alcalinos o alcalinotérreos, impregnados con aminas, entre otros) y adsorbentes físicos (carbón activado, zeolitas, sílice mesoporosa ordenada y MOFs), aún se necesita desarrollar sorbentes de CO₂ con alta capacidad de captura [15].

En los últimos años, se ha estudiado el uso de sorbentes de óxido de litio como aceptores de CO₂ a alta temperatura, en el rango de 450-700 °C. Particularmente, el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄) se considera un material prometedor, sobre el que se han realizado varios estudios experimentales [16-17] y teóricos [18-19].

El ortosilicato de litio muestra una alta capacidad de captura de CO₂ (hasta un 36.7% en peso), así como una temperatura de regeneración cercana a 700 °C más baja que la de otros absorbentes sólidos, además de una alta estabilidad cíclica y térmica [20], lo que deriva en ahorros energéticos y factibilidad tecnológica.

Cuando el Li₄SiO₄ se expone a un flujo de CO₂ a una temperatura adecuada y presiones parciales de CO₂ mayores que las del equilibrio gas-sólido, el sorbente captura CO₂ para formar carbonato de litio y metasilicato de litio siguiendo una reacción química reversible exotérmica como se indica a continuación.

$$Li_4SiO_4 (s) + CO_2 (g) \leftrightarrows Li_2SiO_3 (s) + Li_2CO_3 (s)$$
(1)

A pesar de su potencial para capturar CO₂ del gas de escape (*flue gas*) de las plantas de energía de ciclo combinado, se deben superar varios desafíos relacionados con el proceso de captura: 1) Necesidad de intensificar el proceso, esto es, minimizar el número de equipos maximizando la capacidad de captura de CO₂ bajo condiciones realistas de operación (altos caudales del gas de escape con baja concentración de CO₂); 2) Minimizar la carga energética de regeneración térmica para reducir el uso de combustible adicional; 3) Integración energética del proceso considerando intercambio de calor indirecto (convencional) y estrategias de *quenching* o enfriamiento por mezcla con fluidos a menor temperatura.

En un trabajo previo, se obtuvieron resultados prometedores de absorción reactiva de CO_2 llevada a cabo en un lecho fijo operando a 550 °C y 10 bar (pCO_2 = 0.7 bar) [21]. Bajo estas condiciones, se logra una alta capacidad de captura de CO_2 , así como un aumento en los tiempos de funcionamiento de la columna, ya que tanto la cinética como la termodinámica de absorción de CO_2 están favorecidas [16, 22]. La desorción de CO_2 , por otro lado, es un proceso reversible endotérmico que tiene lugar a altas temperaturas (aproximadamente 700-720 °C en el caso del Li₄SiO₄) y baja presión. El calor necesario para llevar a cabo esta etapa suele ser proporcionado por calentamiento directo por medio de gases calientes producidos en la combustión de gas natural con oxígeno puro en una cámara de combustión auxiliar [26].

Para superar las limitaciones del proceso y mejorar las condiciones operativas del gas de escape para la captura de CO₂ aguas abajo, se han propuesto algunas alternativas como la recirculación de gases de escape (EGR) en la planta de ciclo combinado. Las ventajas de la recirculación de gases de escape han sido ampliamente investigadas, no solo teóricamente [23], sino también experimentalmente [24]. En la literatura, el porcentaje propuesto de recirculación de gases de escape hacia la turbina de gas (GT) varía entre el 20% y el 50%, y se ha demostrado que el impacto del cambio en la composición del gas en la turbomáquina es insignificante [24]. Por encima del 50%, la recirculación de gases de escape está limitada por efectos relacionados con la estabilidad de la llama y la oxidación incompleta a CO.

El objetivo de este trabajo es evaluar las penalizaciones energéticas, los requisitos de calentamiento y enfriamiento, y la eficiencia del proceso de una CTCC sin captura de CO_2 , y una planta que implementa reciclo de los gases de escape y captura de CO_2 post-combustión. Se pretende a su vez analizar las posibilidades de integración energética del proceso, a través del análisis *pinch* de la planta de captura de CO_2 para una planta de energía térmica de ciclo combinado de triple presión.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO, METODOLOGÍA Y MODELO PROPUESTO

Para las simulaciones, se selecciona una central térmica de ciclo combinado (CTCC) de triple presión con una capacidad instalada de 420 MW [25]. En primer lugar, se considera un caso base correspondiente a la CTCC sin captura de CO₂. Luego, se presentan resultados de una CTCC con captura de CO₂ en la que se ha implementado una estrategia de recirculación de los gases de escape. Finalmente, se realiza un análisis de integración energética de la planta de captura de CO₂. Se evalúan la eficiencia energética y las penalizaciones eléctricas, los requisitos de calentamiento y enfriamiento, y la eficiencia de captura de CO₂. El proceso de captura de CO₂ se lleva a cabo en columnas de lecho fijo rellenas con el absorbente sólido. Allí, las etapas de absorción/desorción tienen lugar de manera cíclica y en paralelo en varias columnas que funcionan en estado no estacionario. Se proporcionan más detalles operativos en las siguientes secciones.

Descripción de la planta de energía, condiciones de operación y validación del modelo.

La planta de energía CTCC de triple presión se esquematiza de manera compacta en la Figura 1. Consiste en un compresor (C), una cámara de combustión (CC) y una turbina de gas (GT) (ciclo de Brayton), bombas de agua de alta, media y baja presión (HPP, IPP y LPP), turbinas de vapor de alta, media y baja presión (HPST, IPST, LPST) y un condensador de vapor (SC) (ciclo de Rankine). Finalmente, un generador de vapor



mediante recuperación de calor (HRSG) permite el acoplamiento térmico de los ciclos de Brayton y de Rankine, donde, en un esquema de contracorriente, los gases de escape que salen de la turbina de gas liberan calor al agua que ingresa a diferentes niveles de presión en cada ciclo de vapor. El movimiento de los fluidos calientes (gases de combustión del ciclo de Brayton o vapor de los ciclos de Rankine) son enviados a las turbinas donde mueven las paletas y hacen girar el eje del rotor de un generador de energía eléctrica (G).



Figura 1. Diagrama de flujo de la central de térmica de gas natural de ciclo combinado de triple presión.

En la Tabla 1 se relacionan las condiciones de operación de la central térmica reportadas por Liu & Karimi (2018) [25] y las obtenidas en las presentes simulaciones. Del análisis comparativo se puede concluir que el modelo reproduce satisfactoriamente las condiciones de operación alcanzadas en las diferentes etapas del proceso.

Variable	Liu & Karimi (2018) [25]	Este trabajo	Unidades
Flujo másico de entrada de aire	635	635	kg/s
Flujo másico de gas natural	14.74	14.74	kg/s
Relación de compresión	15.4	15.4	
Eficiencia isoentrópica del compresor	88	88	%
Temperatura de entrada de los gases en la turbina	1328	1328	°C
Temperatura de salida de los gases en la turbina	615	615	°C
Presiones de entrada de las turbinas de vapor HP/IP/LP	98.8/24.0/4.0	98.8/24.0/4.0	bar
Temperaturas del vapor en las turbinas de vapor HP/IP/LP	565/297/295	565/397/295	°C
Eficiencia de las turbinas de vapor HP/IP/LP	87.0/91.0/89.0	87.0/91.0/89.0	%
Potencia neta generada	393	420.3	MW
Eficiencia de la planta, η	56.14%	57.03%	%

Tabla 1. Resultados de la validación de la central térmica de ciclo combinado de triple presión.

Descripción de la tecnología de captura de CO2

Las condiciones operativas requeridas en la etapa de captura de CO_2 son tales que favorezcan tanto la cinética de la absorción reactiva de CO_2 como la termodinámica del proceso. La absorción reactiva de CO_2 sobre Li₄SiO₄ se produce a temperaturas cercanas a 550 °C [26]. Dado que el proceso de absorción procede con disminución en el número de moles en la fase gaseosa (véase Ec. 1), se ve favorecido por el aumento de la presión. La Figura 2 muestra la curva de equilibrio de la reacción gas-sólido entre CO_2 y Li₄SiO₄ [16]. A la temperatura de reacción (550 °C) el valor de la presión parcial de equilibrio del CO₂ es de 0.071 bar ($pCO_{2,eq}$ = 0.071 bar, véase el punto negro de la Figura 2). Debido a que los gases de combustión salen de la central térmica a presión atmosférica (P = 1.01 bar), la presión parcial de CO₂ (pCO_2) en esta corriente es cercana a 0.04 bar (véase el punto rojo en la Figura 2) y la absorción reactiva de CO₂ no se ve favorecida



termodinámicamente a 550 °C. Es necesario aumentar la presión parcial de CO₂ para que el proceso de absorción química sea posible. Con este objetivo se propone, por un lado, la recirculación parcial de los gases de escape, así como una etapa de acondicionamiento de los gases de combustión (pretratamiento), que incluye la presurización y el calentamiento de la corriente de gases de combustión hasta 10.13 bares y 550 °C, respectivamente.



Figura 2.Curva de equilibrio de reacción gas-sólido entre CO₂ Li₄SiO₄ [16]. Presión parcial de equilibrio de CO₂ a 550 °C (●), presión parcial de dióxido de carbono en los gases de escape, (●) presión parcial de CO₂ luego de recirculación y compresión a 10 atm y temperatura, 550 °C (●), presión parcial de CO₂ en condiciones de desorción 1atm, 750 °C, (●).

Tal como se muestra en la Figura 3, luego de un enfriamiento inicial (HE1) y deshidratación en un separador de gas líquido (GLS) de la corriente de gases de combustión, se recircula el 40% de los gases de combustión hacia la entrada del compresor de aire de la turbina de gas de la CTCC.



Figura 3. Diagrama de flujo simplificado de una central térmica de ciclo combinado de gas natural a triple presión con recirculación de los gases de combustión a la turbina de gas.



El gas de escape a la salida de la CTCC ve disminuido su caudal en un 40% así como modificada su composición debido a la recirculación implementada. La Figura 4 muestra el diagrama de flujo de la planta de captura de CO₂, que incluye las etapas de acondicionamiento del gas de escape, los ciclos de absorción/desorción de CO₂ y las etapas de post-tratamiento del gas de escape descarbonizado y del flujo de CO₂ de alta pureza. Como se muestra, el flujo de gas de escape ingresa a un sistema de compresión con enfriamiento intermedio de tres etapas. Cada etapa de enfriamiento (HE1 a HE3) está seguida por una unidad de separación de agua condensada (GC). El tren de compresión aumenta la presión del gas de 1.01 bar a 10.13 bar. Se requiere un calentamiento final (HE4) para alcanzar la temperatura de absorción (550 °C).

El proceso de absorción/desorción reactiva de CO_2 está esquematizado en la Figura 4 como dos etapas encerradas en líneas punteadas, que representan la absorción/desorción cíclicas y paralelas que tienen lugar en varias columnas que funcionan en estado no estacionario. Se considera que el flujo de gas de escape descarbonizado que sale de la etapa de absorción y el flujo de CO_2 de alta pureza que sale de la etapa de desorción están en condiciones de equilibrio. El calor removido en la etapa de absorción para lograr una condición de operación isotérmica se representa mediante el flujo de energía Q_{Abs} .

La condición de operación de desorción se establece en 750 °C y 1.01 bar (ver punto verde en la Fig. 2). En estas condiciones, el proceso de desorción de CO₂ (regeneración del reactivo sólido) se encuentra cinética y termodinámicamente favorecido.

La energía requerida para elevar la temperatura del sólido carbonatado (después de la absorción) hasta la temperatura de regeneración del absorbente sólido (750 °C) y para proveer calor al proceso de desorción de CO_2 (endotérmico) se suministra mediante la combustión con oxígeno puro (metano + O_2) en una cámara de combustión auxiliar (CCox). Una unidad de separación de aire convencional (ASU) proporciona O_2 puro con un consumo estimado de 200 kWh/t de O_2 [26]. La temperatura se modera diluyendo el flujo de oxígeno puro con una fracción del flujo de CO_2 de alta pureza que sale del regenerador para lograr un 35% de O_2 (en base molar) en el flujo de alimentación del combustor [26]. Después de la absorción/desorción reactiva de CO_2 , el gas de escape descarbonizado se descomprime en una turbina (RT) que recupera parcialmente la energía utilizada en la compresión. Finalmente, el flujo de CO_2 de alta pureza separado ingresa a un sistema de compresión de cuatro etapas con enfriamiento intermedio donde se deshidrata y comprime hasta alcanzar 110 bar de presión para su posterior utilización o almacenamiento.

Se detallan a continuación las hipótesis adoptadas en las simulaciones y se discuten los resultados obtenidos.



Figura 4. Diagrama de flujo del proceso de captura de CO₂: acondicionamiento inicial de gases de combustión, absorción/desorción reactiva de CO₂ y acondicionamiento final del CO₂.



Hipótesis del modelo

Las simulaciones se realizan utilizando el software de código abierto DWSIM [28]. Se selecciona el paquete termodinámico *Peng Robinson* [29] para el cálculo de las propiedades del gas de escape, y se selecciona el paquete termodinámico *Steam Tables* [30] para el cálculo de propiedades de las corrientes de agua y vapor.

Se consideran los siguientes supuestos:

- La planta de energía CTCC y las estrategias implementadas operan bajo condiciones de estado estacionario.

- Se asume que la combustión de gas natural tanto en la cámara principal como en la cámara auxiliar (CC y CCox) es completa adicionalmente el gas natural se considera como metano puro.

- La energía térmica total producida por la combustión en la cámara principal (737.0 MW_{th}) se utiliza como base comparativa entre una central térmica sin captura de CO₂ y otra en la que se implementa el proceso de captura de CO₂.

- Se asume que el proceso de absorción de CO₂ ocurre bajo condiciones isotérmicas e isobáricas, a 550 °C y 10.13 bar, respectivamente.

- Se asume que el proceso de desorción de CO₂ ocurre bajo condiciones isobáricas y adiabáticas con temperatura de salida de 750 °C y presión de 1.13 bar, respectivamente.

- Se considera que las caídas de presión en tuberías y equipos son despreciables (excepto en turbinas y compresores).

- Se asume que los flujos de salida de la etapa de absorción están en equilibrio para la temperatura de reacción.

- Las etapas de absorción y desorción de CO₂ se simulan en estado estacionario utilizando modelos de equilibrio. Cada etapa es una representación global de la operación no estacionaria cíclica y paralela de los lechos fijos que la componen.

- El flujo de sólidos recirculados entre el absorbedor y el desorbedor (ver Fig. 4) hace posible el cierre de los balances globales de masa y energía, pero no involucra movimiento de sólidos. El valor teórico del caudal de sólidos (~110 kg/s) se deriva de asumir que la reacción de absorción se produce en una proporción estequiométrica entre CO₂ y Li₄SiO₄ (ver Ec. 1).

Dado que los materiales sólidos (reactivos y productos) involucrados en el proceso de absorción reactiva no se encuentran incluidos originalmente en la base de datos del simulador, se definen como pseudo compuestos y se generan a partir de sus propiedades físicas, lo que permite, junto con la información de CO₂, el cálculo de los calores de absorción y desorción, y los requisitos de enfriamiento y calentamiento de cada etapa. La Tabla 2 enumera las principales propiedades físicas de los sólidos involucrados en los procesos de absorción y desorción, tales como: entalpía y entropía de formación, peso molecular, densidad y capacidad calorífica promedio.

Compuesto	<i>∆H°_f</i> [kJ mol ⁻¹]	ΔS°ŕ [kJ mol⁻¹]	<i>M</i> [g mol ⁻¹]	ρ [kg mol ⁻¹]	Ср _{Аv} [kJ kg ⁻¹ K ⁻¹]
Li4SiO4	-2361.20 [31]	119.88 [31]	119.85	2690	1.80
Li ₂ SiO ₃	-1640.49 [31]	81.52 [31]	89.97	2520	1.75
Li ₂ CO ₃	-1216.04 [32]	90.31 [32]	73.89	2110	2.20

Tabla 2. Propiedades físicas de los sólidos que fueron incluidas.

La capacidad calorífica promedio se obtiene como el promedio integral de la relación capacidad calorífica versus la temperatura reportada en la literatura en el rango de 25-650 °C para cada compuesto considerado

, *Cp* del ortosilicato de litio [33], *Cp* del metasilicato de litio [34] y *Cp* del carbonato de litio [32]). La ley termodinámica de equilibrio gas-sólido se incluye en el simulador como una función empírica entre la presión parcial de CO_2 y la temperatura [18].



DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como primer efecto, la recirculación del flujo de gas de escape provoca un cambio en la composición del flujo alimentado al compresor principal (C) y a la cámara de combustión (CC) de la turbina de gas (GT). La Tabla 3 muestra el caudal másico y la composición del flujo alimentado al compresor principal para el caso en donde no hay reciclo de los gases de escapa (caso base, CTCC), y el caso en donde se recircula el 40%, (CTCC con reciclo). Cuando hay recirculación el flujo de alimentación de aire al compresor es parcialmente reemplazado por CO_2 y vapor, y la relación molar O_2/CH_4 disminuye ligeramente entre el caso base y el de reciclo, lo que conduce a una composición de gas de escape diferente, como se muestra a continuación. En todos los casos, se proporciona un exceso de oxígeno.

Parámetro	стсс	CTCC con reciclo	Unidades
Flujo másico de aire o de aire y gas de escape	635	635	kg/s
Composición molar, CO ₂	0.0	2.8	%
Composición molar, H ₂ O	0.0	2.9	%
Composición molar, O ₂	21.0	15.4	%
Flujo másico de metano	14.7	14.7	kg/s
Relación molar O ₂ /CH ₄	5.0	3.7	mol/mol

Tabla 3. Condiciones de entrada al compresor y la cámara de combustión.

La Tabla 4 enumera las condiciones de operación del flujo de salida de gas de escape de la CTCC para los casos sin reciclo y con reciclo.

Tabla 4. Candisianaa dalu		ulanta da ananuía aim	maniala (OTOO)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Tabla 4. Condiciones del g	gas de escape de la	pianta de energia sin		y con recicio (CICC con recicio).

Parámetro	стсс	CTCC con reciclo	Unidades
Flujo másico de <i>flue gas</i>	649.7	389.8	kg/s
Porcentaje de recirculación	0	40	%
Temperatura de <i>flue gas</i>	161	182	°C
Composición molar, CO ₂	4.01	6.67	%
Composición molar, H₂O	8.01	10.80	%
Composición molar, O ₂	12.14	6.79	%
Flujo másico de CO ₂ en el flue gas	145.5	145.5	t/h

Si se compara, la estrategia con reciclo frente al caso base, el caudal másico que sale de la planta de energía disminuye un 40% y genera un aumento tanto en la concentración molar de CO_2 (6.67%) como de vapor de agua (10.8%). El porcentaje molar de O_2 en esta corriente (6.79%) es menor que el del gas de escape sin reciclo (12.14%) ya que, si bien el oxígeno se introduce en la cámara de combustión en exceso, ingresa en una proporción ligeramente menor, siendo parcialmente reemplazado por los gases de combustión. El flujo másico total de CO_2 en los gases de escape en una CTCC sin captura de CO_2 asciende a 145.5 t/h, y este caudal es liberado a la atmósfera. Por otra parte, si bien el flujo másico de *flue gas* disminuye en la planta con reciclo, el caudal másico de CO_2 que es liberado permanece invariable debido a que la cantidad de combustible alimentado en ambos casos es el mismo. La reducción en el flujo de gas configura una condición de CO_2 resulta incrementada lo cual favorece la etapa de captura, y por otro, la corriente a tratar es menor por lo que requiere un tren de compresión más pequeño, lo que potencialmente conduce a un menor consumo de energía.

A pesar del aumento de concentración en CO₂, las condiciones en el gas aún no son propicias para la absorción a 550 °C ($pCO_2 < pCO_{2,eq}$) y es necesario comprimir los gases de escape si se pretende realizar captura de CO₂. Dado el alto caudal volumétrico del gas de escape y su baja densidad a la temperatura de



salida (*T*= 182 °C), se requiere primeramente un enfriamiento (HE1) para aumentar la densidad del gas y reducir el trabajo de compresión. Se ha seleccionado una temperatura de 40 °C para llevar a cabo el enfriamiento de los gases, empleando agua como refrigerante. Si bien podría adoptarse una nueva temperatura objetivo con el fin de minimizar la energía requerida, este análisis no fue incluido en el presente trabajo.

Como resultado del proceso de acondicionamiento (compresión hasta 10.13 bar con etapas de enfriamiento intermedio, deshidratación y calentamiento final hasta 550 °C), el contenido molar de agua se reduce a 1.91%, lo que aumenta ligeramente la proporción molar de CO_2 (7.34%), dando como resultado una presión parcial de CO_2 de 0.744 bar. En esta condición de operación, la absorción reactiva de CO_2 se encuentra termodinámicamente favorecida (ver círculo azul en la Figura 2).

La Tabla 5 resume los principales parámetros operativos de la CTCC sin captura, así como del caso de la planta con reciclo a la que se ha acoplado el proceso de captura de CO_2 , con todas las etapas que intervienen: acondicionamiento de los gases de escape, etapas de absorción/desorción y acondicionamiento final tanto del gas descontaminado como del flujo de CO_2 de alta pureza. La primera columna muestra los datos para el caso base CTCC sin captura y la siguiente para la planta termoeléctrica con reciclo que tiene acoplado el proceso de captura de CO_2 (CTCC con reciclo y captura).

Parámetro	стсс	CTCC con reciclo y captura	Unidades
Potencia térmica de entrada a turbina de gas	737	737	MW
Potencia térmica adicional para la captura de CO2	-	65.0	MWth
Potencia bruta generada en la planta NGCC	688	693	MW
Potencia utilizada por bombeo y compresión de la planta	268	272	MW
Potencia consumida en el acondicionamiento	-	114	MW
Potencia consumida para la compresión de CO ₂	-	17.0	MW
Potencia consumida por ASU	-	5.7	MW
Potencia recuperada en la turbina de recuperación	-	103	MW
Potencia neta de salida	420	394	MW
Eficiencia neta de la planta	57.0	49.1	%
Emisiones de CO ₂	145.5	13.3	t/h
Porcentaje de CO ₂ capturado	0	90.8	%
Consumo específico por captura de CO ₂	-	0.65	GJ/t CO ₂

Tabla 5. Resultados de simulación para la planta NGCC y para las estrategias de Captura de CO₂ planteada.

La energía térmica (737.0 MW_{th}) obtenida de la combustión de 14.7 kg/s de metano para hacer funcionar la turbina de gas se utiliza como base comparativa para el análisis. Además, las condiciones en la turbina de gas (caudal másico total de salida de gas, temperatura de entrada como las presiones de entrada y salida) y las condiciones de operación en cada turbina de vapor (caudal másico de agua a evaporar, presión, temperatura y eficiencias) permanecen invariantes.

El sistema con reciclo y captura necesita combustible adicional para el proceso de regeneración de la columna mediante combustión con oxígeno puro (1.3 kg/s de gas natural) esta cantidad es la necesaria para afrontar el calor de desorción de la columna. La potencia consumida por la ASU corresponde a la energía requerida para la separación del oxígeno del aire, según la cantidad necesaria para la combustión del combustible extra. La potencia bruta generada por las turbinas de gas y vapor es similar en ambos casos, las ligeras variaciones se deben al cambio en la composición de los gases de entrada a la GT causando diferencias en la temperatura de salida.

La energía neta generada se obtiene como resultado de deducir de la producción bruta de energía los consumos debido al bombeo del flujo de agua en los ciclos de vapor, la compresión de los gases aguas arriba

de la cámara de combustión (ver compresor C en Fig. 3), y la compresión requerida tanto en el pretratamiento de los gases de combustión como en la presurización del flujo de CO₂ de alta pureza.

Como se puede ver en la Tabla 5, el acondicionamiento de los gases de escape es el principal responsable de la reducción de la potencia neta y, por lo tanto, de la eficiencia global de la planta, con una penalización energética de alrededor del 8%. Este valor es comparable a las penalizaciones energéticas reportadas en la literatura para la captura de CO₂ con aminas o adsorbentes sólidos en plantas térmicas, que oscilan entre el 5 y el 12% [12, 15, 28, 29] evitando los inconvenientes propios de esas tecnologías.

La emisión de CO₂ a la atmósfera; correspondiente al caudal de CO₂ en el flujo de venteo libre de CO₂ en condiciones de equilibrio (conversión teórica máxima): $yCO_{2,eq}$ = 0.007, a *P*= 10.13 bar y *T*= 550 °C cuya cantidad es de apenas 13.3 t/h, 10 veces menor que el flujo másico en la corriente de flue gas de la planta sin captura.

Finalmente, la Tabla 5 muestra otro parámetro de interés, el consumo específico de captura de CO₂, es decir, la energía eléctrica requerida por tonelada de CO₂ capturado. El valor calculado es menor que el esperado en una operación práctica (0.72 GJ/tCO₂) [14], pero mayor que el mínimo teórico reportado por algunos autores [14, 35], que oscila entre 0.29 y 0.396 GJ/tCO₂.

Requisitos térmicos del proceso de captura de CO₂

ITA

La Tabla 6 presenta el requerimiento energético (necesidades de calentamiento y enfriamiento) asociado a la planta de captura. Los requerimientos de enfriamiento se refieren al servicio de enfriamiento con agua. Así, mientras la CTCC considerada posee una capacidad de enfriamiento instalada de 231 MW_{th}, utilizada principalmente en la condensación de agua de los ciclos de vapor, el proceso de captura de CO₂ requiere enfriamiento adicional, tanto para condensar la fracción de vapor de los gases de combustión como para reducir la temperatura en los trenes de compresión (antes y después de las etapas de absorción/desorción) lo que supone una capacidad de enfriamiento adicional 1.7 veces la de la CTCC sin captura.

En cuanto a los requisitos de calentamiento, corresponden al calentamiento de los gases de combustión presurizados hasta la temperatura de absorción (550 °C) y al calentamiento de los sólidos carbonatados hasta la temperatura de regeneración (750 °C). Esta energía puede ser potencialmente suministrada mediante el uso de combustible adicional en el proceso. En términos ilustrativos, el requerimiento adicional de calentamiento equivale al 29.2% de la energía térmica bruta de la planta. Dado que las necesidades de refrigeración y calentamiento adicionales son significativas, la integración y optimización energética resulta esencial para reducir los costos operativos.

Requerimientos Térmicos	Descripción	Potencia [MW _{th}]
	Enfriamientos del tren de compresión de gas de escape (HE1-HE3)	239.7
Enfriamiento necesario	Enfriamiento del tren de compresión de la corriente rica en CO ₂ (HE5-HE8)	54.6
	Calor de reacción, Q _{Abs}	66.0
	Enfriamiento del solido calcinado (HE10)	39.6
	Total enfriamiento extra necesario	399.9
	Calentamiento de corriente de escape(HE4)	158.2
Calentamiento necesario	Calentamiento de solidos carbonatados (HE9)	56.9
	Total calentamiento extra necesario	215.2

Tabla 6. Requerimientos de enfriamiento y calentamiento del proceso de captura de CO₂ utilizando ortosilicato de litio.

Integración energética y análisis pinch

Se estudia la integración energética de la planta de captura de CO₂ mediante el método de Linnhoff (o tecnología pinch) [36]. La Tabla 7 enumera los flujos fríos (flujos que deben ser calentados) y los flujos calientes (que deben ser enfriados), disponibles para la integración energética. También se enumeran sus temperaturas iniciales (T1), sus temperaturas objetivo (T2) y las cargas térmicas (calor sensible o calor latente) involucradas en cada etapa (E), que son proporcionales a los flujos másicos.



· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
	Identificación (equipo), descripción	T1 [°C]	T2 [°C]	E [MW]
	HS1 (SC), condensador de vapor de la CTCC	41	40	230.9
	HS2 (HE1), enfriamiento de <i>flue gas</i> , etapa 1	180	40	139.2
	HS3 (HE2), enfriamiento de <i>flue gas</i> , etapa 2	127	40	56.4
	HS4 (HE3), enfriamiento de <i>flue gas</i> , etapa 3	128	40	44.1
	HS5, <i>Q_{Abs}</i> calor de reacción	551	550	66.0
Corrientes calientes	HS6 (HE5), enfriamiento de corriente de CO ₂ de alta pureza, etapa 1	750	40	39.5
	HS7 (HE6), enfriamiento de corriente de CO_2 de alta pureza, etapa 2	140	40	6.1
	HS8 (HE7), enfriamiento de corriente de CO_2 de alta pureza, etapa 3	140	40	4.6
	HS9 (HE8), enfriamiento de corriente de CO_2 de alta pureza, etapa 4	140	40	4.4
	HS10 (HE10), enfriamiento de solidos calcinados	750	550	39.6
	HS11, enfriamiento de venteo libre de CO ₂	269	40	85.7
	HS12, corriente de salida de CO ₂ de alta pureza	154	40	12.5
Corrignton fries	CS1 (HE4), calentamiento de flue gas	162	550	158.2
Comentes mas	CS2 (HE9), calentamiento del solido carbonatado	550	750	56.9

Tabla 7. Corrientes calientes y frías disponibles para la integración energética en la planta de captura de CO2.

Las corrientes HS11 y HS12 podrían tener otro requisito de proceso (otra temperatura objetivo T2 y flujos de calor asociados E), en cualquier caso, sus altas temperaturas, sugieren su uso potencial y fueron incluidas para la integración energética.

Dado que los niveles de temperatura de los flujos calientes (que deben ser enfriados) son más altos que los de los flujos fríos (que deben ser calentados), es posible llevar a cabo la integración energética entre ellos. Las curvas compuestas de flujos calientes y fríos de la Figura 5 permiten identificar una recuperación de calor factible antes de definir la red de intercambiadores de calor. La integración de energía a implementar surge del análisis del punto pinch indicado en la Figura 5. Se adopta una temperatura mínima de aproximación de 5 °C. Para una mejor comprensión, hemos identificado las principales contribuciones de los dispositivos que representan cada flujo indicado en la Tabla 7. La temperatura del flujo más frío (162 °C) y la temperatura del punto de pinch (5 °C) establecen el límite de integración de calor, que se puede lograr con flujos calientes que están a temperaturas superiores a 167 °C (162 °C + 5 °C).



Figura 1. Diagrama de temperatura versus entalpía para la planta de captura indicando las principales etapas (equipos) o corrientes involucradas en cada sección de las curvas compuestas.



El método indica que para la zona resaltada en amarillo en la Figura 5 existe posibilidad de integración energética en la que es posible que algunas corrientes calientes enumeradas en la Tabla 7, que necesitan ser enfriadas, intercambien calor con corrientes frías que necesitan ser calentadas. Las corrientes calientes y frías que podrían integrarse energéticamente han sido resaltadas en la Tabla 7. De esta manera el calor total liberado por la absorción (HS5), una porción de la corriente de CO₂ de alta pureza caliente antes de la primera etapa de compresión (HS6), el calor total liberado por el enfriamiento del sólido calcinado (HS10) y una porción de la corriente de gas de venteo libre de CO₂ caliente (HS11), podrían integrarse con corrientes frías tales como el gas de combustión comprimido (CS1) y una porción de la corriente de sólidos carbonatados (CS2). Debido a que la energía extraída de las corrientes calientes no es suficiente para cubrir el calentamiento del sólido carbonatado, se debe suministrar energía adicional procedente de la combustión con oxígeno.

Cabe destacar que debido a la restricción impuesta por el punto pinch (5 °C), las corrientes que son factibles de integrar pueden enfriarse hasta una temperatura de 167 °C (ver Figura 5), y solo se puede hacer un uso parcial de los flujos calóricos de las corrientes HS6 y HS11. También observe que ni las corrientes HS2, HS3, HS4, HS7, HS8, HS9 ni HS12 pueden integrarse porque están por debajo del nivel térmico que impuso el punto *pinch* (167 °C, ver Figura 5), y aunque HS2 podría integrarse parcialmente, el nivel térmico está solo unos pocos grados por encima del límite de temperatura y la energía involucrada es pequeña.

Las secciones de las curvas compuestas que no se superponen y quedan por fuera de la banda amarilla de la Figura 5, indican que en estas zonas tanto el enfriamiento como el calentamiento deberán llevarse a cabo mediante servicios auxiliares.

Propuesta de Integración

Para lograr un comportamiento casi isotérmico de las unidades de absorción, se propone una estrategia de integración que consiste en precalentar parcialmente la corriente de alimentación (CS1). La porción restante se introduce en puntos intermedios de la etapa de absorción como inyecciones frías (*cold-shots*), con el fin de disminuir por contacto directo la temperatura del gas dentro de las columnas y lograr condiciones isotérmicas que favorecen el equilibrio termodinámico de la reacción de absorción.

La integración energética mediante el intercambio de calor de las corrientes calientes y frías se realiza luego utilizando un intercambiador de calor de múltiples corrientes (MSHE, por sus siglas en inglés). La integración propuesta se muestra en la Figura 6.



Figura 2. Diagrama de flujo del proceso de captura de CO₂ integrado energéticamente.



En la Figura 7, se grafican las potencias necesarias de enfriamiento y calentamiento auxiliares para la planta de captura con y sin integración energética. La integración planteada representa un ahorro de enfriamiento, del 29%. Sin embargo, los requisitos adicionales netos de enfriamiento se mantienen altos 264.2 MW siendo aún un 1.4 veces la capacidad instalada de refrigeración de la CTCC sin captura. Esto se debe principalmente a los enfriamientos intermedios de las compresiones del gas de escape y la corriente de CO₂ de alta pureza. La reducción en los requisitos de calentamiento, por su parte, es de 72%. Esto se debe a que un 41% de la masa de *flue gas* comprimido se inyecta frío en la torre para mantener la temperatura y de este modo no debe ser precalentado. Sin embargo, a pesar del ahorro, las necesidades de calefacción se mantienen altas, representando un 8% de la potencia térmica de la turbina de gas de la central.



Figura 3. Requerimientos térmicos con y sin integración energética.

CONCLUSIONES

En este trabajo se validaron satisfactoriamente los resultados de simulación de una central térmica de ciclo combinado de 420 MW que fue tomado como caso base, se implementó un reciclo de los gases de escape de 40% y un proceso post-combustión de captura de CO_2 realizado en diseños simples, como columnas de lecho fijo con el sólido reactivo, ortosilicato de litio. Se realizó la evaluación de la potencia eléctrica, los requisitos de calentamiento y enfriamiento, y la eficiencia de ambos procesos para su comparación. Finalmente, se realizó un análisis de integración energética de la planta de captura de CO_2 .

Se verifica que la captura de CO₂ por absorción química con sorbentes sólidos es un proceso intensivo en energía, tanto eléctrica como térmica.

En cuanto al rendimiento eléctrico de la planta, el presente trabajo predice una penalización energética de alrededor del 8% asociada con el proceso de captura. Este valor es comparable a las penalizaciones energéticas reportadas en la literatura para la captura de CO₂ con aminas en plantas térmicas, que asciende hasta 12% en algunos casos. La absorción reactiva de CO₂ utilizando sorbentes sólidos evita la mayoría de los inconvenientes de esas tecnologías, como la baja capacidad de carga de CO₂, la alta velocidad de corrosión del equipo, los altos costos de amina, la degradación de la amina que conduce a una alta proporción de reemplazo del absorbente y los problemas ambientales asociados con la disposición final de la amina agotada, etc.



El estudio revela que el rendimiento de captura de CO₂ asciende a 91% con un consumo específico mínimo de captura de CO₂ de 0.67 GJ/t CO₂ que son valores satisfactorios en la operación práctica.

Los requisitos de energía de enfriamiento y calentamiento para el proceso de captura son significativos. La recirculación del gas disminuye el flujo másico de la corriente a tratar y aumenta la concentración de CO₂, lo que resulta en una elevada capacidad de captura y un caudal de CO₂ de alta pureza. Además, se requiere un tren de compresión más pequeño, lo que conduce a reducir el tamaño de los equipos y un menor consumo adicional de energía.

El proceso de captura de CO₂ demanda combustible adicional en la cámara de combustión con oxígeno para la etapa de regeneración, aproximadamente el 8-9% (1.3 kg/s de metano) del requerido como entrada de calor a la planta de ciclo combinado de gas natural.

Una estrategia de inyección fría se aplica con éxito para enfriar el absorbedor con una porción de gas de escape no calentado, asegurando su operación isotérmica y logrando ahorros de energía adicionales.

La propuesta de integración energética sugiere que se pueden lograr ahorros significativos en los servicios auxiliares. Específicamente, se calcula un ahorro del 29% en el enfriamiento y del 72% en el calentamiento.

Los resultados indican que el uso de ortosilicato de litio para la captura de CO₂ es una tecnología técnicamente viable.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación de Argentina, MINCyT (Argentina), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, ANPCyT (Argentina, PICT 2021 - 1270), la Universidad Nacional de San Luis (Argentina, PROICO 14–4318) y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Beca de Posdoctorado RESOL-2023-1018-APN-DIR#CONICET).

REFERENCIAS

- [1] IPCC, (2021): Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2391 pp. DOI:10.1017/9781009157896. https://report.ipcc.ch/ar6/wg1/IPCC_AR6_WGI_FullReport.pdf
- [2] IPCC, (2022): Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, M. Tignor, E.S. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Craig, S. Langsdorf, S. Löschke, V. Möller, A. Okem, B. Rama (eds.)]. Cambridge University Press. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 3056 pp., DOI:10.1017/9781009325844. https://report.ipcc.ch/ar6/wg2/IPCC_AR6_WGII_FullReport.pdf
- [3] International Energy Agency (2020), Energy Technology Perspective 2020, Special Report on Carbon Capture Utilisation and Storage, CCUS in clean energy transitions, IEA, Paris., https://iea.blob.core.windows.net/assets/181b48b4-323f-454d-96fb-0bb1889d96a9/CCUS in clean energy transitions.pdf
- [4] International Energy Agency (2023), Energy System, Traking Carbon capture utilisation and storage, Paris https://www.iea.org/energy-system/carbon-capture-utilisation-and-storage
- [5] Shaw, R.; Mukherjee, S. (2022) The development of carbon capture and storage (CCS) in India: A critical review. Carbon Capture Science & Technology 2, 100036. DOI:10.1016/j.ccst.2022.100036.
- [6] United States Environmental Protection Agency, Power Sector Evolution https://www.epa.gov/powersector/power-sector-evolution
- [7] Nelson, T. O.; Kataria, A.; Mobley, P.; Soukri, M.; Tanthana, J. (2017)



RTI's Solid Sorbent-Based CO2 Capture Process: Technical and Economic Lessons Learned for Application in Coal-fired, NGCC, and Cement Plants. Energy Procedia, 114, 2506-2524,

DOI:10.1016/j.egypro.2017.03.1409.

[8] International Energy Agency, Natural Gas, 2023, IEA Paris

https://www.iea.org/energy-system/fossil-fuels/natural-gas.

- [9] Berstad, D.; Anantharaman, R.; Blom, R.; Jordal, K.; Arstad, B. (2014), NGCC post-combustion CO2 capture with Ca/carbonate looping: Efficiency dependency on sorbent properties, capture unit performance and process configuration, International Journal of Greenhouse Gas Control 24, 43-53. DOI:10.1016/j.ijggc.2014.02.015.
- [10] Cachola, C. da S.; Ciotta, M.; Azevedo dos Santos, A.; Peyerl, D. (2023), Deploying of the carbon capture technologies for CO2 emission mitigation in the industrial sectors. Carbon Capture Science & Technology 7,100102.

DOI:10.1016/j.ccst.2023.100102.

[11] Rochelle, G. T. (2009), Amine Scrubbing for CO2 Capture. Science 325, 1652-1654.

DOI:10.1126/science.1176731

- [12] Haszeldine, R. S. (2009), Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be? Science 325, 1647-1652. DOI:10.1126/science.1172246
- [13] Han R, Wang Y, Xing S, Pang C, Hao Y, Song C, Liu Q. (2022), Progress in reducing calcination reaction temperature of Calcium-Looping CO2 capture technology: A critical review. Chemical Engineering Journal, 450, Part 2 137952. DOI: 10.1016/j.cej.2022.137952.
- [14] Zijlema, T. G.; Witkamp, G.; van Rosmalen, G. M. (1999), Specific Heats and Enthalpies of Mixing of Amine-H2O and Amine-H2O-NaCl Mixtures J. Chem. Eng. Data, 44, 1335-1337.

DOI: 10.1021/je9900878

[15] Guo, B.; Zhang, J.; Wang, Y.; Qiao, X.; Xiang, J.; Jin, Y. (2023), Study on CO2 adsorption capacity and kinetic mechanism of CO2 adsorbent prepared from fly ash, Energy, 263, B, 125764.

DOI: 10.1016/j.energy.2022.125764.

[16] López Ortiz, A,; Escobedo Bretado, M.A.; Guzmán Velderrain, V. ;Meléndez Zaragoza, M.; Salinas Gutiérrez, J. ;Lardizábal Gutiérrez, D.; Collins-Martínez, V. (2014), Experimental and modeling kinetic study of the CO2 absorption by Li4SiO4, International Journal of Hydrogen Energy 39, 29, 2, 16656-16666

DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.015.

[17] Grasso, M. L.; Arneodo Larochette, P.; Gennari, F. C. (2020), CO2 capture properties of Li4SiO4 after aging in air at room temperature. Journal of CO2 Utilization 38 232-240

DOI: 10.1016/j.jcou.2020.02.002

[18] Salazar Hoyos, L. A.; Faroldi, B. M.; Cornaglia, L. M. (2021), K-doping effect in the kinetics of CO2 capture at high temperature over lithium silicates obtained from rice husks: In situ/operando techniques, Ceramics International 47, 2, 1558-1570.

DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.269.

[19] Tanaka T, Tabata E, Nakagaki T, Mizunuma M, Maruo Y. (2014), Numerical Analysis for CO2 Absorption and Regeneration Behavior in Porous Solid Sorbent by Modified Unreacted-Core Model. J. of Chem. Eng. of Japan 47, 561–568.

DOI:10.1252/jcej.13we310

[20] Chowdhury M.B.I.; Quddus M.R.; de Lasa H.I. (2013), CO2 capture with a novel solid fluidizable sorbent: Thermodynamics and Temperature Programmed Carbonation–Decarbonation. Chem. Eng. J. 232 139– 148.

DOI: 10.1016/j.cej.2013.07.044



- [21] Rodríguez, M.L.; Borio D. (2022) Selective CO2 capture using solid sorbents: theoretical study, World Online Conference on Sustainable Technologies WOCST 2022 eBook of Abstracts, March 21, 2022 Edited by A. Baccioli, A. Basile, A. Bischi, S. Frigo, F. Gallucci, G. Liberati, G. Spazzafumo. CGS, Via G. Garibaldi 26, Pisa, Italy ISBN 9791221008944
- [22] Yan X.; Li Y.; Ma X.; Zhao J.; Wang Z. (2019), Performance of Li4SiO4 Material for CO2 Capture: A Review. Int. J. Mol. Sci. 20(4), 928.

DOI:10.3390/ijms20040928

[23] Bolland, O.; Mathieu, P. (1998), Comparison of two CO2 removal options in combined cycle power plants. Energy Conversion Management 39 (16–18).

DOI: 10.1016/S0196-8904(98)00078-8

[24] ElKady, A.M.; Evulet, A.; Brand, A.; Ursin, T.P.; Lynghjem, A. (2008), Exhaust gas recirculation in DLN Fclass gas turbines for postcombustion CO2 capture. ASME Turbo Expo, Berlin, Germany. GT 2008-51152.

DOI: 10.1115/GT2008-51152

[25] Cormos, C.C., (2021) Techno-economic assessment of calcium and magnesium-based sorbents for postcombustion CO2 capture applied in fossil-fuelled power plants, Fuel 298, 120794.

DOI:10.1016/j.fuel.2021.120794.

[26] Saleh A, Sanchez Fernandez E, Maroto-Valer MM, Garcia S. (2019), Conceptual Design for Integrating Lithium-Based Carbon Capture Looping Systems into Natural Gas Combined Cycle Power Plants. Ind. & Eng. Chem. Res. 58 (32), 14975-14990

DOI: 10.1021/acs.iecr.9b00752

[27] Liu Z.; Karimi I.A. (2018), Simulating combined cycle gas turbine power plants in Aspen HYSYS. Energy Conversion and Management 171, 1213–1225.

DOI: doi:10.3390/ijms20040928

- [28] DWSIM free and open-source CAPE-OPEN compliant, Chemical Process Simulator, Developer: D. Wagner Oliveira de Medeiros. https://dwsim.org
- [29] Peng, D.Y.; Robinson, D.B. (1976), A new two-constant equation of state, Ind. Eng. Chem. Fundam. 15 (1) 59–64.

DOI:10.1021/i160057a011

- [30] Kretzschmar, H.J.; Wagner, W.; (2019), International steam tables, Springer-Verlag, Berlin. DOI: 10.1007/978-3-662-53219-5
- [31] Koroleva, O.N.; Shtenberg, M.V.; Bychinsky, V.A.; Tupitsyn, A.A.; Chudnenko, K.V. (2017), Methods for Calculating and Matching Thermodynamic Properties of Silicate and Borate Compounds. Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. 9, 1. 39–48

DOI: 10.14529/chem170105

[32] National Institute of Standards and Technology (NIST). Lithium carbonate. Libro Web de Química del NIST Base de Datos de Referencia Estándar del NIST Número 69

DOI: 10.18434/T4D303

https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C554132&Mask=2#ref-1

[33] Asou, M.; Terai, Takahashi, T.; Y. (1992), High-temperature enthalpy-increment measurements and derived heat capacity of lithium orthosilicate (Li4SiO4) at temperatures from 300 K to 1000 K. j. Chem. Thermodynamics 24, 273-280

DOI: 10.1016/S0021-9614(05)80067-9

[34] Bennington, Kenneth O. (1976), Thermodynamic properties of two lithium silicates



(Li2SiO3 and Li2Si205) By K. O. Bennington, M. J. Ferrante, and J. M. Stuve, Albany Metallurgy Research Center, Albany, Oreg. [Washington] : Bureau of Mines.

[35] Bains, P.; Psarras, P.; Wilcox, J. (2017), CO2 capture from the industry sector. Progress in Energy and Combustion Science 63 146-172

DOI: 10.1016/j.pecs.2017.07.001

[36] Linnhoff, B.; Townsend, D.; Boland, P.; Hewitt, G.F.; Thomas, B.E.A.; Guy, A.R.; Marsland, R.H. (1985) A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy, Institute of Chemical Engineers, Rugby, UK.