



ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACION. SANTANDER

NAZIOARTEKO BIKAINTASUN CAMPUSA CAMPUS DE

EXCELENCIA

INTERNACIONAL

ANÁLISIS DE LA HUELLA DE CARBONO DE LA CAPTURA Y UTILIZACION DEL CO₂ EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO

TRABAJO FIN DE MASTER (TFM)

MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERIA QUIMICA POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA Y LA UNIVERSIDAD DELPAÍS VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

Alumno: Rafael Santamaría Ruiz

Fecha: 22/09/2022

Firma:

Directores: Clara Casado Coterillo Marta Rumayor Villamil Curso Académico: 2021/2022

Índice

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. EL CAMBIO CLIMÁTICO	1
1.2. EL SECTOR ELECTROINTENSIVO DEL CEMENTO	3
1.3. DESCARBONIZACIÓN DE LA INDUSTRIA DEL CEMENTO	4
1.4. CAPTURA Y USO DEL CO ₂	5
1.5. TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE GASES EN POSTCOMBUSTIÓN	8
1.5.1. Tecnología de absorción con monoetanolamina	8
1.5.2. Tecnología de separación con membranas selectivas	10
1.6. TECNOLOGÍAS DE CONVERSIÓN	14
1.6.1. Conversión del CO ₂ : reducción electroquímica del CO ₂	14
1.7. ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA	16
1.8. HUELLA DE CARBONO	17
1.9. OBJETIVOS	18
2. METODOLOGÍA	20
2.1 ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA	20
2.1.1. Definición de objetivo, alcance y unidad funcional	20
2.1.2 Límites del sistema	21
2.1.3. Evaluación del impacto del ciclo de vida: análisis de huella de carbono	30
3. RESULTADOS	32
3.1. EVALUACIÓN DE LA CAPTURA DE CO2 CON UN SISTEMA DE MEMBRANAS FRENTE AL SISTEMA COMERCIAL DE CAPTURA CON AMINAS	32
3.2. INTEGRACIÓN DE LAS ETAPAS DE CAPTURA Y UTILIZACIÓN DE CO EN UNA CEMENTERA	D ₂ 35
4. CONCLUSIONES	44
5. BIBLIOGRAFIA	46

6. ANEXO	51
----------	----

Índice de figuras

Figura 1. Aumento de la concentración de CO ₂ en la atmósfera desde 1960 hasta 2020 (Trevor, 2021)
Figura 2. Diagrama de flujo de una cementera 4
Figura 3. Procesos de captura, uso y almacenamiento de CO ₂ (Cuéllar-Franca y Azapagic, 2014)
Figura 4. Diagrama de la economía del metanol
Figura 5. Diagrama de un sistema de captura de CO ₂ con aminas9
Figura 6. Esquema del transporte de gases a través de una membrana semipermeable (Russo y cols. 2021)
Figura 7. Diagrama de flujo de la captura con membranas multietapa (Xu y cols, 2018).
Figura 8. Esquema de módulos de membranas más comunes en separación de gases: de izquierda a derecha y de abajo arriba: en espiral, fibras huecas (tubulares), de placas y marcos y de una carcasa envelope
Figura 9. Esquema de una celda de RE 15
Figura 10. Tipos de alcances que puede tener un ACV 18
Figura 11. Límites del sistema (entradas en verde; salidas en rojo)
Figura 12. Esquema del corte transversal de la membrana PolyActive (Rahman y cols, 2018)
Figura 13. Estructura del módulo envelope y marcos del sistema de captura (Brinkmann y cols., 2013)
Figura 14. Estructura molecular del quitosano (a), el titanosilicato microporoso ETS-10 (b) y el líquido iónico [emim][Ac] (c) utilizados en la fabricación de la membrana ETS- 10/IL-CS (Arce, 2013)
Figura 15. Comparación de la HC entre la absorción con MEA y la captura con membranas alimentadas con energía solar y eólica
Figura 16. Importancia relativa de los materiales que conforman la membrana a la HC.
Figura 17. Aporte relativo a la HC de 1 t de cemento producido en una cementera convencional desglosada por impactos (Caso Base)
Figura 18. Comparación de la HC entre los cuatro casos mencionados en la Tabla 12 y la cementera convencional (Base) en el Statu Quo

Figura 19. HC de los casos 1 y 2 a lo largo del tiempo	. 39
Figura 20. HC de los casos 3 y 4 a lo largo del tiempo	. 40

Índice de Tablas

Tabla 1. Producción energética global desde 2012 hasta 2040. 2
Tabla 2. Equilibrio de reacciones que se producen en la absorción del CO2 por la monoetanolamina. 9
Tabla 3. Equilibrio de reacciones que se producen en la desorción del CO ₂ 10
Tabla 4. Algunas membranas comercializadas para separación de gases. 12
Tabla 5. Productos que se obtienen mediante la RE 15
Tabla 6. Reacciones químicas que se producen en la RE del CO ₂ a MeOH 16
Tabla 7. Inventario de las entradas y salidas de una cementera (Schorcht y cols, 2013).
Tabla 8. Características de la corriente de gases de salida de una cementera del noroeste de Europa. 23
Tabla 9. Parámetros de la ecuación 2 para el cálculo de la energía de agitación. 25
Tabla 10. Parámetros de la RE de CO2 en el escenario actual y escenarios prospectivos2030 y 2050 (Rumayor y cols, 2021).28
Tabla 11. Casos comparados en este estudio según la procedencia de la energía 30
Tabla 12. Impacto asociado a cada etapa. 31
Tabla 13. Huella de carbono en kgCO ₂ eq/t _{cement} o de la destilación para cada uno de los casos observados a lo largo del tiempo
Tabla 14. Recopilación bibliográfica

MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERIA QUIMICA POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA Y LA UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

RESUMEN DEL TRABAJO FIN DE MÁSTER

TÍTULO	Análisis de la huella de carbono de la captura y utilización del CO ₂ en la industria del cemento.			
AUTOR	Rafael Santamaría Ruiz			
DIRECTOR/CODIRECTOR Clara Casado Coterillo FECHA 22				
	Marta Rumayor Villamil			

PLABRAS CLAVE

Análisis de ciclo de vida, huella de carbono, captura y utilización de CO_2 , separación con membranas, fabricación de la membrana, reducción electroquímica a metanol.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las actividades humanas están cambiando la concentración de gases de la atmosfera, esto está propiciando un cambio climático a escala global. Una de las industrias con una importante contribución a la emisión de gases de efecto invernadero es la del cemento, con un 5,8% de las emisiones de CO_2 antropocéntricas. Para reducir las emisiones de la industria cementera no bastaría con sustituir el combustible que alimenta el proceso, el 50% de las emisiones de CO_2 están asociadas al proceso de calcinación. Al calcinar la caliza para formar cemento, se emite CO_2 . Para evitar que este CO_2 pase a la atmósfera es necesario capturarlo.

En este trabajo se ha evaluado la huella de carbono (HC) de un proceso de captura y utilización de CO_2 empleando la herramienta de Análisis de Ciclo de Vida (ACV). En el proceso analizado, el CO_2 que se captura de la cementera, es transformado en metanol en una etapa de reducción electroquímica (RE). Como subproductos se obtienen hidrógeno y oxígeno, que son comprimidos para su venta. El metanol sintetizado en la celda de RE se purifica en una etapa de destilación hasta el 99,7% en pesopara que se pueda comercializar.

Sin embargo, actualmente, el método de captura implantado en la industria es la absorción con monoetanolamina (MEA), que presenta conocidas desventajas como el consumo energético de la regeneración, y la corrosividad y toxicidad de los disolventes. Debido a los avances de la tecnología de membranas, en este trabajo se plantea evaluar los beneficios de esta alternativa para obtener una eficiencia de la captura de CO₂ del 90%. En el caso base, se ha estudiado la captura de CO₂ con membranas de distinto nivel de desarrollo en la actualidad. Por un lado, se han estudiado las membranas comerciales PolyActiveTM Por otro lado, se ha estudiado una membrana mixta (MMM) desarrollada en el grupo de investigación, compuesta del biopolímero de fuentes renovables quitosano (CS) como matriz continua, el líquido iónico acetato de 1-etil-3-metilimidazolio [emim][Ac], sin toxicidad conocida y gran afinidad por el CO₂, y un titanosilicato ETS-10, con estructura jerárquica micro-meso porosa que le otorga gran capacidad de adsorción de CO₂, y sin necesidad de complejas moléculas orgánicas en su preparación, que hemos denominado ETS-10/IL-CS MMM. En este trabajo se ha evaluado el funcionamiento de ambas membranas en la captura de CO₂, integrando la etapa de fabricación de la membrana la HC de la captura y considerando un sistema completamente electrificado, considerando tanto un origen eólico como solar de la energía renovable suministrada. El CO_2 recuperado se suministra al reactor electroquímico para la conversión a metanol, en que además se ha evaluado la diferencia en la huella de carbono de esta etapa entre la utilización de gas natural para la obtención del calor necesario para la destilación y el uso de una bomba de calor eléctrica alimentada también con energía renovable, contemplando también dos tipos, en uno será energía solar y en el otro eólica.

RESULTADOS

Se ha comparado el método convencional de captura de CO₂, la absorción con MEA, con la separación con membranas, tanto comerciales como en etapas iniciales de su desarrollo. La absorción con MEA presenta una HC de 182,65 kg CO₂eq/tCO₂ capturado cuando funciona con energía solar y 119,57 kg CO₂eq/tCO₂ capturado cuando funciona con energía eólica. La separación con membranas PolyActive tiene un impacto de 123,09 kg CO₂eq/tCO₂ capturado cuando es alimentado por energía solar y 104,31 kg CO₂eq/tCO₂ capturado cuando es alimentado por energía eólica. En el caso de la membrana de origen natural, la MMM ETS-10/IL-CS, da lugar a una HC de 212,84 kg CO₂eq/tCO₂ capturado si es alimentada por energía eólica.

Comparando los resultados de la captura con membranas PolyActive con la absorción con MEA, desde el punto de vista de la huella de carbono, se puede ver que las membranas evitan 59,55 kg de CO₂eq/tCO₂ capturada cuando el proceso es alimentado por energía solar y de 15,26 kg de CO₂eq/tCO₂ capturada cuando el proceso es alimentado por energía de origen eólico. Al comparar la PolyActive con la nueva membrana de componentes renovables se puede ver que aún le queda mucho para ser competitiva en este aspecto. La membrana PolyActive tiene una HC de 6,72 kgCO₂eq/m² de membrana, mientras que la ETS-10/IL/CS presenta una HC de 78,56 kgCO₂eq/m² de membrana, en el caso base del *Status Quo*.

Una vez evaluados los distintos métodos de captura y comprobando que la separación con las membranas Polyactive es la que menor HC otorga en la etapa de captura, se ha evaluado la HC del proceso integrado de captura y utilización electroquímica de CO₂, tanto de las distintas etapas como del sistema global. El sistema está formado por la etapa de captura, la RE, la compresión de los subproductos y la destilación del producto de la RE (metanol).

Observando la HC del sistema integrado, no solo la etapa de captura se puede observar que la mayor parte de la huella de carbono proviene de la etapa de destilación para purificar el producto. Esto es debido a que hay que aumentar la pureza del metanol del 0,1% al 99,7%. El principal punto crítico de la HC del sistema integrado es la purificación del producto mediante destilación, por eso se han evaluado a continuación tres escenarios distintos, el presente (*status quo*), el 2030 y el 2050 en donde se asume que la eficiencia faradaica y la concentración de metanol podrían aumentar en 2050 hasta 90% y 40% en peso, respectivamente. A continuación, se muestra una tabla de HC del proceso en el presente (*status quo*) y ambos escenarios prospectivos (2030 y 2050) en relación con el desarrollo de la RE en los próximos años.

	666			
	Gas natural	Gas natural	Bomba de calor	Bomba de calor
	E. Eólica	E. Solar	E. Eólica	E. Solar
Status Quo	16741	17346	715	5409
2030	763	1286	86	782
2050	544	986	85	644

 Tabla 1. Huella de carbono de 1 t de cemento en el proceso integrado con una planta

 CUC

CONCLUSIONES

Se ha evaluado por etapas un sistema integrado de CUC en la industria del cemento, estudiando la etapa de captura mediante tecnología de membranas e incluyendo la fabricación de dos membranas en distinto nivel de desarrollo en el *Status Quo*, en comparación con la tecnología de captura convencional, absorción con MEA, para obtener un CO_2 al 90% que se alimenta a un reactor electroquímico para conversión a metanol. Debido a que la tecnología de RE de CO_2 es emergente y las tasas de producción de metanol son bajas, la etapa con más impacto en la huella de carbono es la purificación del metanol.

Por tanto, los puntos clave de la planta CUC evaluada en el sistema se encuentran no solo en el desarrollo de la tecnología de membranas más limpias sino principalmente en la etapa de conversión de CO₂. En este sentido el desarrollo tecnológico debe dirigirse al aumento de la concentración de metanol, tanto mediante el desarrollo del proceso electroquímico como mediante el estudio de sistemas alternativos de purificación, como por ejemplo procesos híbridos de destilación y pervaporación.

BIBLIOGRAFÍA

- Brinkmann, T., Pohlmann, J., Withalm, U., Wind, J., & Wolff, T. Theoretical and Experimental Investigations of Flat Sheet Membrane Module Types for High Capacity Gas Separation Applications. Chemie Ingenieur Technik, 85(8), 1210-1220. (2013).
- Rumayor, M., Fernández-González, J., Domínguez-Ramos, A. Irabien, A., Deep Decarbonization of the Cement Sector: A Prospective Environmental Assessment of CO₂ Recycling to Methanol. ACS Sustainable Chemistry & amp; Engineering, 10(1), pp.267-278. (2021).

MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERIA QUIMICA POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA Y LA UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

	RESUMEN DEL TRABAJO FIN DE MASTER		
TÍTULO	Carbon footprint analysis of CO ₂ capture and utilizat industry	tion in t	the cement
AUTOR Rafael Santamaría Ruiz			
DIRECTOR/CODIRECTOR	Clara Casado Coterillo Marta Rumavor Villamil	FECHA	22/09/2022

KEYWORDS

Life Cycle Assessment, carbon footprint, CO₂ capture and utilization, membrane separation, membrane fabrication, CO₂ chemical reduction to methanol.

SCOPE

Human activities are changing the concentration of gases in the atmosphere, increasing the climate change. One of the industries with the highest contribution to greenhouse gas emission is cement sector, with 5.8% of anthropocentric CO_2 emissions. In order to reduce emissions from the cement industry, replacing fuel that feeds the process would not be enough as 50% of CO_2 emissions are associated with the calcination process. When limestone is calcined to produce cement, CO_2 is emitted. In order to avoid CO_2 emissions, it should be captured.

In this work, the carbon footprint (CF) of a CO_2 capture and utilization process (CCU) has been evaluated using the Life Cycle Assessment (LCA) tool. In the proposed system, CO_2 is captured from the cement plant and then, it is converted into methanol in an electrochemical reduction (ER) stage. Hydrogen and oxygen are obtained as by-products, which are compressed for commercialization. The methanol synthesized in the ER cell is purified through distillation up to 99.7% wt. and commercialized.

The capture technology that is currently implemented in the industry is absorption with monoethanolamine (MEA). This process has some disadvantages such as the energy consumption of regeneration, corrosiveness and toxicity of the solvents. Due to advances in membrane technology, this paper aims to evaluate the benefits of this powerful alternative to obtain a CO₂ capture efficiency of 90%. CO₂ capture by two membranes found at different stages of development has been included. On one hand, commercial PolyActiveTM membrane. On the other hand, a mixed membrane (MMM) developed in the research group. This novel membrane is composed by the renewable biopolymer from chitosan (CS), which is used as a continuous matrix, by the ionic liquid acetate 1-ethyl-3-methylimidazolium [emim][Ac], with no known toxicity and great affinity for CO₂, and by ETS-10 titanosilicate, with a hierarchical micro-mesoporous structure that gives it a high capacity for adsorption of CO₂. ETS-10 titanosilicate do not need for complex organic molecules in its preparation. We have named this membrane ETS-10/IL-CS MMM. In this work, the operation of both membranes in the capture of CO_2 has been compared, integrating the production stage of the membrane with the CF of the capture and considering a fully electrified system, analyzing the influence of both wind and solar renewable energy. The recovered CO_2 is fed to the electrochemical reactor for conversion to methanol and purified. The CF of this stage has been analyzed considering the use of natural gas to obtain the heat necessary for distillation as well as the use of an electric heat pump powered by renewable energy (solar and wind).

RESULTS

The conventional CO₂ capture technology, which is based on absorption with MEA, has been compared with membrane separation. As previously mentioned, two membranes have been analyzed: i) a commercial membrane; and iii) a membrane in early stage of development. The absorption with MEA involves a CF of 182.65 kg CO₂eq/tCO₂ captured using solar energy and 119.57 kg CO₂eq/tCO₂ captured using wind energy. PolyActive membrane separation has an impact of 123.09 kg CO₂eq/tCO₂ captured when powered by solar energy and 104.31 kg CO₂eq/tCO₂ captured when powered by wind energy. In the case of the renewable membrane, the MMM ETS-10/IL-CS, a CF of 212.84 kg CO₂eq/tCO₂ captured was obtained using solar energy and 194.05 kg CO₂eq/tCO₂ captured using wind energy.

The comparison of the results of the capture through PolyActive membranes and absorption with MEA, indicated that the membranes can avoid 59.55 kg of CO_2eq/tCO_2 captured when the process is powered by solar energy and 15.26 kg of CO_2eq/tCO_2 captured when the process is powered by wind energy. When comparing the PolyActive with the novel renewable membrane, the results indicate that it still no competitive. The PolyActive membrane has a CF of 6.72 kgCO₂eq/m² of membrane, while the ETS-10/IL/CS has a CF of 78.56 kgCO₂eq/m² of membrane, in the status quo scenario.

After the evaluation of the results of the separation stage, Polyactive membranes provides the lowest capture stage CF. Therefore, we evaluated the CF of the integrated process that includes capture and electrochemical reduction (ER) conversion of CO_2 . The system analyzed consists of the capture stage, the ER, the compression of the by-products and the distillation of the ER product (methanol).

The CF results of the integrated system indicate that most of the CF comes from the distillation stage to purify the product. This is because the purity of methanol has to be increased from 0.1% to 99.7% in the baseline (*Status Quo*). Therefore, purification of the product through distillation is the challenge of the integrated CCU system. For this reason three different scenarios have been evaluated, the present (*Status Quo*), 2030 and 2050. We have assumed that faradaic efficiency and methanol concentration could increase up to 90% and 40wt. by 2050, respectively. Table 1 shows the CF of the process system in the present (*Status Quo*) and both prospective scenarios (2030 and 2050) in relation to the prospective scenarios of the ER expected in the coming years.

	Natura Gas Wind	Natural gas Solar	Heating pump Wind	Heating pump Solar
Status Quo	16741	17346	715	5409
2030	763	1286	86	782
2050	544	986	85	644

Table 1. Carbon footprint of 1 t of cement produced within	n the integrated CCU process
--	------------------------------

CONCLUSIONS

An integrated CCU plant in the cement industry has been evaluated in this study. It has been analyzed the capture stage including the manufacture of two membranes at different stages of development in the *Status Quo* scenario. The results have been compared to those obtained assuming the conventional capture technology, which is the absorption with MEA. Both technologies capture 90% of CO_2 that is fed to an electrochemical reactor for conversion to methanol. Because CO_2 ER technology is emerging and

methanol production rates are currently low, the stage with the most carbon footprint impact is methanol purification.

Therefore, the challenges of the CCU plant evaluated in this study are not only the development of cleaner membrane technology, but mainly the CO_2 conversion stage. In this sense, technological development should be focused on increasing the concentration of methanol, both through the development of the ER process and through the study of alternative purification systems, such as hybrid distillation and/or pervaporation processes.

REFERENCES

- Brinkmann, T., Pohlmann, J., Withalm, U., Wind, J., & Wolff, T. Theoretical and Experimental Investigations of Flat Sheet Membrane Module Types for High Capacity Gas Separation Applications. Chemie Ingenieur Technik, 85(8), 1210-1220. (2013).
- Rumayor, M., Fernández-González, J., Domínguez-Ramos, A. Irabien, A., Deep Decarbonization of the Cement Sector: A Prospective Environmental Assessment of CO2 Recycling to Methanol. ACS Sustainable Chemistry & amp; Engineering, 10(1), pp.267-278. (2021).

1. INTRODUCCIÓN 1.1. EL CAMBIO CLIMÁTICO

Las actividades humanas están alterando las concentraciones atmosféricas, importantes desde el punto de vista radiativo. Están aumentando la concentración de los gases de efecto invernadero (GEI) y con estos aumenta el efecto del cambio climático. Se ha evidenciado a través de varios estudios que el clima está cambiando a escala global como resultado de las acciones humanas. Las pruebas del cambio climático se derivan de las observaciones que se han realizado en la atmósfera, la tierra, los océanos y la criosfera. Las observaciones in situ y los registros de los núcleos de hielo muestran que las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄) y el óxido de nitrógeno (N₂O) han aumentado en los últimos siglos (IPCC, 2013).

La concentración de estos gases se ha incrementado desde el inicio de la revolución industrial. El CO₂ ha aumentado un 47%, mientras que el CH₄ y el N₂O han aumentado en un 158% y un 43% respectivamente. Este aumento de GEI en la atmosfera ha provocado una subida de 1 °C en la temperatura global del planeta. Se estima que las emisiones antropogénicas de CO₂ deberán reducirse en un 50% para que la media mundial de temperatura ni supere los 2,8 °C en 2050 (Trevor, 2021). A continuación, se muestra un gráfico del aumento de la concentración del CO₂ en la atmosfera y del aumento de la temperatura global. El acuerdo climático de París comprometió al mundo a limitar el calentamiento global muy por debajo de 2°C y a mantenerlo lo más cerca posible de 1,5 °C por encima de los niveles preindustriales. También recomienda alcanzar las emisiones netas de CO₂ en todo el mundo para 2050. Dado que la industria representó alrededor del 28% de las emisiones de gases de efecto invernadero en 2014 es necesario descarbonizarla. (de Pee, 2018; ETC, 2018; Olah y cols, 2011).



Figura 1. Aumento de la concentración de CO_2 en la atmósfera desde 1960 hasta 2020 (*Trevor*, 2021).

El constante aumento de los niveles de GEI, es en gran parte debido a la quema de combustibles fósiles para la producción de energía y al crecimiento de la población

global. Actualmente solo cerca del 26% de las fuentes de energía utilizadas para generar electricidad son renovables. A continuación, se muestra una tabla en la que se puede apreciar el origen de la producción eléctrica a escala global desde el 2012 hasta las previsiones que hay para 2040 (Trevor, 2021).

	2012	2020	2030	2040
Producción energía eléctrica según origen (%)				n (%)
Petróleo	4,92	3,35	2,01	1,54
Nuclear	10,85	11,86	12,81	12,36
Renovables	21,94	26,72	28,15	29,20
Gas Natural	22,40	20,23	24,22	27,74
Carbón	39,89	37,85	32,81	29,17
Pro	oducción e	nergía eléctr	rica (10 ¹² kW	ſh)
	21,56	25,71	30,84	36,41

Tabla 1. Producción energética global desde 2012 hasta 2040.

Como ya se ha mencionado, la población mundial está en pleno crecimiento, con ella también aumenta la demanda de electricidad. Se puede ver en la Tabla 1 como la demanda energética ha aumentado desde 2012 hasta 2020, y se prevé que siga creciendo en el futuro.

Por el momento, la mayor fuente de energía sigue siendo el carbón. Como se observa en la Tabla 1, casi un 40% de la energía global proviene de este combustible fósil y no se espera que las energías renovables superen a esta fuente de energía hasta, por lo menos, el 2040. Por tanto, se puede deducir que es posible descarbonizar la producción de energía eléctrica global, aunque aún queden varias décadas para ello.

Por otro lado, el transporte podría tener más problemas para reducir la dependencia de combustibles fósiles. Es posible que en el futuro todo el transporte terrestre pueda ser impulsado por hidrógeno o electricidad, pero el transporte pesado (aéreo o marítimo) tendrá más dificultadas para dejar de depender de los combustibles fósiles. Pese a esto, en las últimas décadas los desarrollos tecnológicos para la descarbonización del sector de la energía, residencial y transporte han sido numerosos reduciendo sus costes de manera importante (Trevor, 2011).

1.2. EL SECTOR ELECTROINTENSIVO DEL CEMENTO

El sector electrointensivo es aquel conformado por industrias para las que la electricidad es su factor principal en su proceso. Estas actividades suelen pertenecer a la industria básica, la encargada de la transformación de las materias primas en productos intermedios que serán empleados posteriormente para la producción de bienes y productos finales. Estas actividades requieren grandes inversiones de capital, mayor mano de obra y energía que otros sectores industriales, tienen tiempos de vida extensos (50 años) y suelen ser procesos muy integrados, por lo que cualquier cambio en alguna parte del proceso tiene consecuencias económicas significativas. Existen múltiples actividades consideradas electrointensivas, entre ellas se pueden encontrar el sector metalúrgico, el químico, el siderúrgico, el cementero y el de gases industriales entre otros.

Para el sector electrointensivo el precio del suministro eléctrico es clave, ya que puede llegar a ser hasta el 50% de los gastos que tienen sus industrias. En España, para poder ser considerada una industria electrointensiva, el consumo energético de dicha empresa debe ser mayor que 1 GWh/año. Al presentar unos consumos eléctricos tan elevados, estas industrias tienen una gran huella de carbono (HC) asociada a la electricidad que necesitan para su funcionamiento. En España hay un plan, el Plan Nacional Integrado de Energía y Clima 2021-2030, cuya finalidad es la instalación de nueva generación eléctrica renovable, que abaratará el suministro eléctrico, algo vital para estas industrias, y reducirá la HC asociada a la electricidad que consumen. (AEGE, 2022; BOE, 2018; BOE, 2020)

Una de las principales fuentes de emisión de CO_2 a escala global es la producción de cemento, con un 5,8% de las emisiones de CO_2 antropocéntricas. La producción mundial de cemento ha aumentado desde 1950, multiplicando su valor por 50 y se espera que siga aumentando hasta la década de 2030. Actualmente, la producción de cemento ronda las 4,4 Gt anuales (Garside, 2022). Todo esto convierte a la industria del cemento en un sector clave para la reducción de emisiones de GEIs. El 50% de las emisiones de CO_2 de esta industria proviene de la reacción de calcinación de la piedra caliza, un 40% de la combustión de combustibles, un 5% el transporte y el 5% restante proviene de la electricidad empleada en el funcionamiento de la planta. En definitiva, para producir una tonelada de cemento se emiten entre 0,7 y 1,1 toneladas de CO_2 (Schorcht, 2013; Schakel y cols, 2018).

En la Figura 2 se muestra un esquema de las etapas básicas de producción del cemento. El primer paso para la producción del cemento es la trituración y molienda de las materias primas hasta un polvo fino, la principal materia prima es piedra caliza. Este polvo ingresa a un precalentado y luego al horno rotatorio. Los combustibles se queman al inicio del horno rotatorio, donde se alcanza una temperatura de 2000°C. Los materiales alcanzan los 1500°C y se produce la reacción de calcinación, esta reacción se inicia a partir de los 900°C. En la reacción de calcinación la caliza (CaCO₃) se libera CO₂ y se forma oxido de calcio. La producción de cemento puede ser húmeda o seca, según el contenido de agua que tenga. El proceso húmedo permite mayor control de la química y es mejor cuando se dispone de materias primas húmedas. No obstante, tiene mayores requerimientos energéticos debido a la necesidad de evaporar el agua antes de calentar las materias primas a la temperatura necesaria para la calcinación. El proceso seco evita la evaporación del agua por lo que consume mucha menos energía. A continuación, se muestra un diagrama básico de una cementera (Bosoaga y cols, 2009).



Figura 2. Diagrama de flujo de una cementera.

Las cementeras son grandes fuentes de emisión de CO_2 , con una alta concentración de CO_2 en sus gases de combustión de alrededor del 14-33%, esta alta concentración de CO_2 en los gases de postcombustión ofrece una oportunidad para la captura de CO_2 .

1.3. DESCARBONIZACIÓN DE LA INDUSTRIA DEL CEMENTO

El cemento se utiliza para hacer hormigón, un material ligado al bienestar social y económico, cuya producción se espera que aumente en las próximas décadas entre un 12-23% (IEA, 2018). Actualmente, uno de los mayores desafíos en la transición hacía una economía baja en carbono es descarbonizar la industria del cemento. El sector industrial produce alrededor de una cuarta parte del PIB y el empleo mundial, y la fabricación de materiales y bienes está unido al incremento demográfico. En 2018, el sector de la industria emitió 8,5 Gt de CO₂ directo (IEA, 2022). Las estrategias de descarbonización propuestas a corto plazo (2030) incluyen la mejora de la eficiencia energética junto con la disminución del ratio clinker/cemento (IEA, 2018). Sin embargo, estas no serán suficientes para cumplir los objetivos de descarbonización fijados para 2050. Como se mencionó anteriormente, hay que tener en cuenta que un 50% de sus emisiones se derivan de las materias primas (caliza), por lo que estas solo se podrán eliminar con cambios en el proceso. El 40% de las emisiones proceden de la combustión de fósiles para generar calor a alta temperatura. Para eliminar estas emisiones se han propuesto estrategias que incluyen el cambio de combustibles o la electrificación. Estas estrategias implicarán grandes modificaciones en los hornos. Utilizando una mezcla de combustible compuesto por un 50% de H₂ y un 50% de biomasa en el horno y un 83,3% de biomasa con un 16,7% de plasma en el calcinador se podría suprimir las emisiones de CO₂ asociadas a los combustibles (Mineral Products Association, 2019). En tercer lugar, los procesos industriales están muy integrados, por lo que cualquier cambio en una parte de un proceso debe ir acompañado de cambios en otras partes de este. Pese a que existen dificultades para descarbonizar la industria, técnicamente es viable. Una combinación de distintas tecnologías de descarbonización podría acercar las emisiones de la industria a cero como mejoras en eficiencia energética, usando hidrogeno como combustible y con la captura, utilización y/o almacenamiento de CO₂ (de Pee, 2018) (ETC, 2018).

Se ha estimado que eliminando los combustibles fósiles del proceso solo se reduciría un 30% las emisiones de CO₂, ya que el 70% se consideran emisiones directas de proceso, es decir, de la reacción que da lugar al clinker (IEA, 2018). Según la agencia internacional de la energía, la estrategia de descarbonización basada en la captura y uso del CO₂ se

puede eliminar casi el 50% de las emisiones de este sector. Esta estrategia se aplicable a otras industrias que al igual que la del cemento, no pueden evitar tener emisiones de CO_2 incluyendo las de endulzamiento de biogás, la producción de amoníaco y la producción de óxido de etileno. Hay varios métodos para llevar a cabo esta estrategia postcombustión, en este trabajo se compararán uno de los más desarrollados, como es la captura mediante absorción química con aminas y otro método con un gran potencial como es la tecnología de membranas.

1.4. CAPTURA Y USO DEL CO2

La captura, utilización y almacenamiento de CO₂ (CUC) constituye una de las principales estrategias de mitigación de las emisiones de CO₂ de industrias, que como la del cemento, son difíciles de descarbonizar (Hills y cols, 2016). Hoy en día, la captura de CO₂ en el sector del cemento está cerca de la demostración comercial, hay plantas de captura de CO₂ con aminas a escala piloto como la de Baimashan de Anhui Conch en China, capaz de capturar el 3% del CO₂ emitido. En la fábrica de Norcem, en Brevik, Noruega, se espera una planta de aminas que capture el 50% de las emisiones de esta fábrica. Tras la captura se licuará el gas y se almacenará en el subsuelo. También en la planta de Brevik se ha probado la captura con membranas en planta piloto consiguiéndose una pureza en la corriente de CO₂ del 70%. Dalmia Cement, en la India, ha declarado su intención de construir una planta de CUC a gran escala con una capacidad de 0,5 millones de toneladas de CO₂ al año (Plaza y cols, 2020; GCCSI, 2021; Gassnova, 2021).

No existe una única estrategia de CUC, debido a la diversidad de los procesos industriales que generan emisiones de CO₂, como se refleja en la Figura 3.



Figura 3. Procesos de captura, uso y almacenamiento de CO₂ (Cuéllar-Franca y Azapagic, 2014)

La captura postcombustión implica la separación del CO₂ de los flujos de gases residuales, después de la conversión de la fuente de carbono en CO₂. Los métodos habituales de captura postcombustión incluyen la absorción en disolventes, la adsorción mediante sorbentes sólidos, membranas y separación criogénica, así como la adsorción por presión y vacío.

La captura preconversión se refiere a la captura del CO_2 generado como coproducto no deseado de una reacción intermedia. Algunos ejemplos son la producción de amoníaco y la gasificación del carbón en las centrales eléctricas. En la producción de amoníaco, el CO_2 que se produce junto con el H₂ durante el reformado con vapor debe ser eliminado antes de que pueda tener lugar la síntesis de amoníaco. En este proceso es común utilizar la absorción con monoetanolamina (MEA).

En el caso de la oxicombustión, el combustible se quema con oxígeno puro para producir gases de combustión con altas concentraciones de CO_2 , libres de nitrógeno y sus compuestos. De este modo se evita la necesidad de productos químicos u otros medios de separación del CO_2 de los de los gases de combustión, una de las desventajas es que el precio del oxígeno y el impacto ambiental, incluidas las emisiones de CO_2 asociadas a su producción son elevados, debido a los procesos de separación del aire, que consumen mucha energía. (Cuéllar-Franca y Azapagic, 2014)

La industria del cemento ha estudiado distintas tecnologías para llevar a cabo la captura de CO₂. Algunas de las tecnologías propuestas son el ciclo de calcio, la licuefacción de CO2 asistida por membranas, la absorción con aminas, la separación con membranas (Bouma, 2016; Janakiram y cols, 2021). El ciclo de calcio se basa en la separación del CO₂ de los gases de combustión mediante el uso de la cal como sorbente eficaz del CO₂ para formar CaCO₃. Los gases de salida de la planta entran a un equipo donde el CO₂ reacciona con CaO para formar CaCO₃, de aquí sale una corriente de gases sin CO₂. Para regenerar el sorbente se mandan estas partículas a otro equipo donde se calcinan, así se regenera el sorbente, y se consigue una corriente de gas pura de CO₂ (Bosoaga y cols, 2009). En la licuefacción asistida por membranas, el sistema de captura consta de dos etapas. La primera de ella es la captura con membranas poliméricas. En esta etapa se eleva la pureza de la corriente de gases. La segunda etapa es la de licuefacción. La separación a baja temperatura es muy adecuada para la purificación de CO₂ a partir de una corriente de gas con una concentración de CO₂ moderada o relativamente alta, de esta etapa se obtiene una corriente de CO2 de alta pureza. Esta etapa consiste en una serie de compresiones y enfriamientos encadenados con la eliminación de agua entre cada una de las etapas de compresión y enfriamiento (Bouma y cols, 2016). De los dos primeros se hablará en más profundidad en la siguiente sección, debido a que la captura con aminas es la captura más estudiada en los análisis de ciclo de vida (ACV) y la separación con membranas es la propuesta en este trabajo.

Tras la captura del CO_2 , este se puede almacenar en el subsuelo, pero esto conlleva ciertos problemas, como las pérdidas de CO_2 o la necesidad de un emplazamiento donde almacenarlo. La otra opción es su uso, se puede hacer un uso directo del CO_2 , convertirlo en otros productos de utilidad o su uso en biocombustibles.

El CO₂ es utilizado de forma directa en varias industrias, como en la industria alimentaria. En la industria de alimentación y bebidas, el CO₂ se utiliza habitualmente como agente carbonatante, conservante, gas de envasado y como disolvente para la extracción de sabores y en el proceso de descafeinado. También tiene aplicaciones en la industria farmacéutica, donde el CO_2 puede utilizarse como estimulante respiratorio o como intermediario en la síntesis de fármacos. Estos usos requieren un nivel de pureza de CO_2 muy elevado.

Estrategias de usos más novedosas que están alcanzando niveles de madurez a escala piloto se pueden encontrar en la conversión del CO_2 a productos químicos y combustibles. Esto puede lograrse mediante procesos termoquímicos o electroquímicos o fotoquímicos donde la molécula de CO_2 se convierte en precursor de compuestos orgánicos tales como metano, metanol, gas de síntesis, urea y ácido fórmico, entre otros. Además, el CO_2 puede utilizarse como materia prima para producir combustibles (Ramírez-Valencia y cols, 2021).

Otra alternativa emergente es utilizar el CO₂ para cultivar microalgas, que posteriormente se utilizaran para la producción de biocombustibles. Las microalgas tienen la capacidad de fijar el CO₂ directamente a partir de flujos de residuos como los gases de combustión, así como utilizar el nitrógeno del gas como nutriente (Cuéllar-Franca y Azapagic, 2014).

Entre las opciones mencionadas, la más madura tecnológicamente y que podría llegar a ser neutra en carbono, es almacenar el CO₂ bajo tierra. Sin embargo, debido a las desventajas mencionadas anteriormente (coste energético, ubicación y la capacidad de los lugares de almacenamiento) el reciclaje del CO₂ para producir productos químicos y combustibles de valor añadido puede complementar las rutas de la captura y almacenamiento, ofreciendo beneficios adicionales, especialmente cuando las opciones de almacenamiento son limitadas. En este sentido, los beneficios del reciclaje de CO₂ van más allá del potencial de reducción de CO₂ ya que puede dar lugar a una desfosilización sinérgica de productos químicos que cuando se producen a partir de CO₂, evitan el consumo de recursos fósiles en sus procesos convencionales. Hay que tener en cuenta que la mayoría de estos productos de valor añadido basados en el CO₂ competirán en mercados completamente distintos al cemento (ej. ácido fórmico, metanol, etc.) por lo que serán necesarios esfuerzos políticos e incentivos económicos para promover la comercialización conjunta de productos químicos basados en el CO2 y productos básicos descarbonizados. Actualmente, se está investigando la transformación del CO₂ en una amplia gama de productos como ácido fórmico, metano, metanol, etileno, etanol, ácido acético, propanol o formaldehído (Naby y cols, 2020; Von der Assen y cols, 2013).

En este trabajo el producto propuesto es el metanol (MeOH). El MeOH ofrece ciertas ventajas como combustible ecológico. Presenta casi la mitad de la densidad energética de la gasolina, además es un compuesto intermediario vital en la industria química. En comparación con el H₂, uno de los plausibles futuros combustibles que más repercusión mediática tiene, el MeOH posee una mayor densidad energética, puede almacenarse a presión atmosférica y puede utilizarse en los motores de combustión interna o en las pilas de combustible.

Hoy en día, el MeOH comercial se produce a través del gas de síntesis por reformado de vapor. Empleando la transformación electroquímica del CO_2 proveniente de las centrales térmicas actuales y de las industrias emisoras podría hacer este proceso renovable, contribuyendo a paliar el cambio climático y la crisis energética actual. Esto podría convertirse en la economía del MeOH, donde el MeOH sustituye a los combustibles fósiles como vector energético, combustible para el transporte y materia prima para los

hidrocarburos sintéticos y sus productos. Este término fue propuesto por el Premio Nobel Olah y, posteriormente sus colaboradores (Olah, 2005). En esta economía, la energía puede almacenarse en forma de MeOH y el CO₂ se recicla evitando emisiones adicionales, como se puede ver en la siguiente figura (Albo y cols, 2015).



Figura 4. Diagrama de la economía del metanol.

1.5. TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE GASES EN POSTCOMBUSTIÓN

A continuación, se pasarán a explicar las tecnologías de captura de CO₂ consideradas en este trabajo, la tecnología de absorción con aminas y la separación con membranas.

1.5.1. Tecnología de absorción con monoetanolamina

La tecnología de absorción con monoetanolamina (MEA) es el sistema de captura con mayor madurez tecnológica y que se encuentra implantado a escala industrial. Un proceso de absorción con aminas está dividido en dos componentes básicos, un absorbedor y un desorbedor. En la siguiente figura se muestra un diagrama básico de este sistema (Mores y cols, 2011).



Figura 5. Diagrama de un sistema de captura de CO₂ con aminas.

Como se muestra, los gases de combustión, previamente enfriados y limpios de impurezas, reaccionan químicamente en el absorbedor con la solución amínica pobre y luego se emiten a la atmósfera. Las ecuaciones por las que se rige el absorbedor son las siguientes. En ellas se explica el equilibrio entre el CO_2 el agua y la MEA (Zhang y Chen, 2013).

Tabla 2. Equilibrio de reacciones que se producen en la absorción del CO₂ por la monoetanolamina.

Equilibrio de reacciones en el absorbedor $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^ CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+$ $HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CO_3^{-2} + H_3O^+$ MEACOO⁻ + $H_2O \leftrightarrow MEA + HCO_3^-$ MEAH⁺ + $H_2O \leftrightarrow MEA + H_3O^+$

La solución de amina enriquecida en CO_2 que sale del absorbedor se calienta entonces con la solución de amina empobrecida procedente de la unidad regeneradora. En el desorbedor se regenerar la MEA separándola del CO_2 que queda enriquecido. Las reacciones de equilibrio que rigen el desorbedor son las siguientes.

Tabla 3. Equilibrio de reacciones	que se producen e	en la desorción del CO2.
-----------------------------------	-------------------	--------------------------

Equilibrio de reacciones en el desorbedor
$MEA + CO_2 \leftrightarrow MEACOO^- + H_3O +$
$MEACOO^{-} + H_{3}O^{+} \leftrightarrow MEA + CO_{2} + H_{2}O$
$CO_2 + OH$ - \leftrightarrow HCO_3 -
$HCO_3- \leftrightarrow CO_2 + OH-$

El coste total del proceso depende en gran medida del tipo de disolvente, de las características del absorbedor y de los servicios totales de calefacción y refrigeración utilizados. El disolvente debe seleccionarse teniendo en cuenta la energía de enlace químico, la carga de disolvente y las temperaturas de absorción/desorción. La corrosión y la degradación del disolvente son también aspectos críticos que tienen una gran influencia en los costes de funcionamiento y mantenimiento.

Por ejemplo, la concentración de amina está limitada para evitar problemas de corrosión. Esta concentración límite puede aumentarse si se utilizan inhibidores de la corrosión. la concentración de MEA más habitual es 30% en agua. Los índices de absorción de CO_2 dependen principalmente de la superficie del absorbedor. De hecho, la superficie específica y la caída de presión tienen grandes efectos en la eficiencia de absorción de CO_2 , los costes y el uso de energía de todo el proceso de postcombustión. Este tipo de proceso es capaz de obtener una corriente enriquecida de CO_2 hasta en un 90% (Nagy y Mizsey, 2015; Mores y cols, 2011).

1.5.2. Tecnología de separación con membranas selectivas

La separación de gases con sistemas de membranas es una tecnología implantada en la industria. Las primeras aplicaciones de las membranas de separación de gases en la industria son la separación de oxígeno y nitrógeno, el tratamiento de gas natural, la separación del hidrógeno, el ajuste de la proporción de reactivos y la separación de compuestos orgánicos volátiles (Pabby y cols, 2015). En los últimos años, la tecnología de separación por membranas ha recibido cada vez más atención para ser utilizada en la separación de CO₂, presentando hoy en día un TRL 7, esto quiere decir que ya hay prototipos en entornos industriales (Bui y cols, 2018, Technology Readiness Levels, 2020). Esto es debido a que el proceso de membranas es eficiente desde el punto de vista energético, respetuoso con el medio ambiente, modulable y fácil de escalar (Xu y cols, 2018). Además, al contrario que la absorción con aminas, los sistemas de membranas presentan cierta resistencia ante los óxidos de nitrógeno y azufre que se suelen encontrar en los gases de combustión (Han y cols, 2019). Las tecnologías basadas en la absorción con disolventes químicos, como las aminas, presentan elevados gastos energéticos, pérdidas de disolventes y la desactivación de estos, así como los enormes requisitos de equipamiento. Además, la MEA es compuesto tóxico y corrosivo, por lo que prescindir de ella es una gran ventaja (Mores y cols, 2011). Por ello, los procesos de separación con membranas presentan ventajas en cuanto a seguridad tanto humana como ambiental en comparación con la captura con MEA.

Las membranas utilizadas para la separación de gases pueden definirse como barreras semipermeables capaces de separar uno o más gases de una solución de alimentación y de generar una corriente específica de gas rico en el lado del permeado. La fuerza motriz en la separación de gases está representada por la diferencia de presión parcial a través de los dos lados opuestos de la membrana, que implica un gradiente de potencial químico que induce la permeación de las especies a través del material de la membrana (Russo y cols, 2021) En la figura 6 se puede ver un esquema del funcionamiento de una membrana. Como se sabe, el comportamiento de la membrana se caracteriza principalmente por la permeabilidad y la selectividad. La permeabilidad refleja la velocidad de transporte de la molécula de gas en los materiales de la membrana mientras que la selectividad refleja la eficacia de la separación. Estos dos parámetros dependen simplemente de las propiedades intrínsecas de los materiales de la membrana. La permeabilidad es una constante que en este trabajo será utilizada para calcular el área de membranas necesaria. Con la mejora de la selectividad y la permeabilidad de las membranas, la viabilidad del desarrollo del proceso de membranas para la separación de CO_2 ha ido madurando.



Figura 6. Esquema del transporte de gases a través de una membrana semipermeable (Russo y cols. 2021).

Se pueden clasificar distintos tipos de membranas selectivas al CO_2 según su composición. Las membranas cerámicas como las zeolitas o de sílice presentan problemas de reproducibilidad y su fabricación tiene altos costes (Gascón y cols. 2012). Las membranas poliméricas son las más desarrolladas debido a su buena procesabilidad y su coste relativamente bajo. El principal mecanismo de funcionamiento de estas membranas es el de solución-difusión (Wijmans y cols. 1995), donde el componente selectivo se adsorbe en la membrana, se difunde a través de ella y el componente se desorbe desde el otro lado, debido a la baja presión que se mantiene en el lado del permeado. (Bui y cols, 2021; Xie y cols, 2018; Casado-Coterillo, 2014). La permeabilidad y selectividad no son

tan elevadas como en las membranas cerámicas, pero en la separación de grandes volúmenes de gas como los gases de combustión, es más importante tener un flujo elevado y una selectividad moderada, para hacer viable el proceso (Merkel y cols. 2010). Recientemente, han aparecido las membranas de matriz mixta (MMM). Las MMM son materiales heterogéneos formados por la combinación de una matriz continua de polímero orgánico y una fase dispersa de material inorgánico con el objetivo de obtener una mezcla heterogénea bien dispersa de propiedades sinérgicas y superar el equilibrio aceptado entre la permeabilidad y la selectividad de las membranas de gases (Casado-Coterillo y cols, 2014). A continuación, se muestra una tabla de membranas comerciales estudiadas para la separación de CO₂ de otros gases, donde no solo se observa el limitado rango de tipos de polímeros empleados para la separación sino como se empaquetan en módulos para facilitar la escala del proceso y optimizar la relación área/volumen para cada aplicación.

Membrana	Material selectivo	Configuración	Proveedor	
Polyactive®	Silicone rubber	Platos y marcos	GKSS (Alemania)	
PDMS 4060	Polidimetilsiloxano	Plana, Asimétrica	Sulzer GmbH (Alemania)	
Separex	Acetato de celulosa	Enrollado en espiral	UOP	
Polaris ®	Silicone rubber	Enrollado en espiral	MTR (EEUU)	
Permea	Polisulfona	Fibras huecas	Air Products	
Medal	Polimida/poliaramida	Fibras huecas	Air Liquide	
Generon	Policarbonato	Fibras huecas	Messer	

Tabla 4. Algunas membranas comercializadas para separación de gases.

En este trabajo se ha seleccionado la membrana PolyActive, una membrana copolimérica, desarrollada por investigadores del GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH (Alemania). Para alcanzar una pureza de CO_2 en la corriente de salida del 90%, manteniendo bajo el consumo energético es necesario utilizar dos etapas de membranas en serie. En la Figura 7, se muestra un esquema de un sistema de separación con membranas en dos etapas (Xu y cols, 2018).



Figura 7. Diagrama de flujo de la captura con membranas multietapa (Xu y cols, 2018).

Dependiendo del tipo de materiales que se utilicen para la separación por membrana, el módulo puede tener diferentes configuraciones. Las configuraciones típicas para membranas planas, como la seleccionada, son placas y marcos y la configuración *envelope*. Para la separación de gases, las membranas se componen de varias capas consistentes en un polímero selectivo recubriendo varias capas de otros polímeros sobre un soporte macroporoso. Las membranas poliméricas planas son fáciles de preparar, manipular y montar (Pabby y cols, 2015). Esto permite comparar el funcionamiento de membranas de distinto nivel de desarrollo para investigar el potencial en la captura de CO₂ en comparación con las tecnologías convencionales (Giordiano y cols, 2017; Giordiano y cols, 2018).



Figura 8. Esquema de módulos de membranas más comunes en separación de gases: de izquierda a derecha y de abajo arriba: en espiral, fibras huecas (tubulares), de placas y marcos y de una carcasa envelope.

Aunque los procesos con membranas se consideran ampliamente como técnicas de separación respetuosas con el medio ambiente, sigue siendo necesario mejorar la sostenibilidad de la tecnología. Los polímeros empleados para la fabricación de las membranas tienen su origen en el petróleo. Se podría mejorar la sostenibilidad de las membranas mediante el uso de materiales de base biológica, como los biopolímeros.

La idea de fabricar membranas a partir de polímeros de fuentes naturales y sostenibles está siendo recientemente explorada. Los biopolímeros sostenibles son producidos en su mayoría por organismos vivos y pueden identificarse como unidades repetitivas monoméricas unidas por enlaces covalentes para formar moléculas orgánicas complejas. Este caso es similar a la producción de biocombustibles con algas, mencionado anteriormente. Se obtendría de organismos vivos recursos de una forma más ecológica. Debido a sus propiedades como la biocompatibilidad, la biodegradabilidad, la compostabilidad, lo que deriva en una buena sostenibilidad medioambiental, los biopolímeros pueden representar una alternativa válida alternativa válida con respecto a los polímeros tradicionales de origen fósil. Sin embargo, no todos los biopolímeros, presentan todas las propiedades mencionadas. Algunos de los biopolímeros estudiados para su utilización en la fabricación de membranas son la celulosa, almidón termoplástico, el quitosano y el poli(ácido láctico) o PLA, entre otros (Russo y cols, 2021). Una membrana de este tipo es la membrana mixta de ETS-10/IL/CS, una membrana de matriz mixta (MMM) cuyo constituyente principal es el quitosano, un biopolímero proveniente de los cascarones de los crustáceos (Casado-Coterillo y cols, 2014).

1.6. TECNOLOGÍAS DE CONVERSIÓN

En este apartado se explicará la conversión del CO₂ capturado en MeOH mediante la reducción electroquímica (RE) de este.

1.6.1. Conversión del CO2: reducción electroquímica del CO2

Últimamente, ha habido mucho interés en la conversión de la molécula de CO₂ a otros compuestos. En este proceso se suministra energía eléctrica para establecer un potencial entre dos electrodos, lo que permite que el CO₂ se transforme en formas reducidas. La reducción electroquímica (RE) del CO₂ presenta varias ventajas, puede realizarse a temperatura y presión atmosférica; se puede utilizar energías renovables para la obtención de la electricidad que necesita; este tipo de sistemas suelen ser modulares, por lo que pueden ampliarse fácilmente; además, son sistemas compactos. (Ganesh, 2016; Jhong y cols, 2013; Alper y Orhan, 2017). Estando este proceso acoplado a una fuente de energía renovable, como la eólica o solar, se podrá producir combustibles y compuestos que sustituyan a los convencionalmente derivados del petróleo. Este proceso está pendiente de mejora, tiene un TRL (Technology Readiness Levels, 2020) menor a 4 para la producción de MeOH mientras que, para otros productos, como el ácido fórmico, se encuentra en TRL 6 (Chauvy y cols 2019)

La conversión del CO_2 a productos se realizan en un reactor como el siguiente, cuenta con un cátodo, donde se produce la reducción del CO_2 y un ánodo en el que se produce la electrolisis del agua y de donde se obtienen los protones y electrones necesarios para

la reducción. A continuación, se muestra un esquema del reactor electroquímico (Zhang y cols, 2017).



Figura 9. Esquema de una celda de RE.

Dependiendo de los catalizadores empleados y del medio de reacción se pueden conseguir distintos productos (Tabla 5) (Oloman y cols, 2008). Las vías de RE más habituales son de dos, cuatro, seis y ocho electrones en fases gaseosas, acuosas y no acuosas. Los principales productos de reducción son CO, HCOOH, el HCHO, el $C_2H_2O_4$, el CH₃OH, el CH₄, el C₂H₄ y el C₂H₅OH.

Reacciones	E ^o [V] ^[a]
$2 \operatorname{CO}_2 + 2\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e}^- \leftrightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{C}_2\mathrm{O}_4$	-0,475
$CO_2 + 2 H^+ + 2e^- \leftrightarrow HCOOH$	-0,199
$\rm CO_2 + 2 \ H^+ + 2e^- \leftrightarrow \rm CO + H_2O$	-0,109
$CO_2 + 4 H^+ + 4e^- \leftrightarrow HCHO + H_2O$	-0,071
$CO_2 + 6 H^+ + 4e^- \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$	+0,030
$CO_2 + 8 H^+ + 8e^- \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	+0,169

Tabla 5.	Productos	que	se	obtienen	mediante	la	RE

[a] Potencial estándar a 298K

En el presente trabajo el CO₂ capturado se transforma en CH₃OH (MeOH). La energía eléctrica suministrada al sistema es consumida por las reacciones de la Tabla 6. En el ánodo se produce la electrolisis del agua, de ella se obtiene los protones y electrones que se usaran en el cátodo y O₂, que es uno de los subproductos. En el cátodo se producen dos reacciones que compiten entre sí, la de reducción del CO₂ a MeOH y la de formación de H₂. En este proceso interesa la formación del MeOH, por lo que en la formación de H₂ se pierde parte de la energía que se suministra. La reacción de reducción es más lenta al

necesitar seis electrones, por lo que se necesitan catalizadores muy activos y selectivos para la reacción. Estos últimos harán que aumente la eficiencia faradaica, que indica que cantidad de la energía empleada se está utilizando para conseguir el producto de interés. (Albo y cols, 2015)

Reacción catódica	Reacción aniónica
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$3\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow 1,5\mathrm{O}_{2} + 6\mathrm{H}^{+} + 6\mathrm{e}^{-}$
Reacción	global
$CO_2 + 2H_2O \rightarrow CI$	H ₃ OH + 1,5O ₂

Tabla 6. Reacciones químicas que se producen en la RE del CO_2 a MeOH.

Aunque la conversión de CO_2 a ácido fórmico mediante reducción electroquímica se encuentra cerca de su aplicación industrial (Chauvy y cols, 2019), la tecnología todavía presenta algunos desafíos. Estos retos incluyen la baja solubilidad de CO_2 , la alta estabilidad química del CO_2 , la baja conductividad del solvente, la reoxidación y la estabilidad del electrodo (Simakov y cols, 2017). En este contexto, la herramienta ACV es una de las herramientas de toma de decisiones más adecuadas para respaldar el desarrollo de tecnologías emergentes, ya que permite incorporar externalidades que tienen implicaciones importantes para la sostenibilidad a largo plazo (Nabil y cols, 2020), así como en la evaluación prospectiva de la implementación de tecnologías emergentes en sectores difíciles de descarbonizar (Rumayor y cols. 2020, Rumayor y cols. 2021; Schreiber y cols, 2009).

1.7. ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA

La herramienta de ACV nace con la creciente conciencia de la protección medioambiental. El ACV se ha convertido en una herramienta reconocida para evaluar las cargas ambientales y los impactos en la salud humana relacionados con el ciclo de vida completo de un proceso, un producto o una actividad. El ACV trata los impactos ambientales potenciales, por ejemplo, la extracción de los materiales o las emisiones y vertidos que se producen durante su producción, a lo largo de todo el ciclo de vida. Esto es, desde la obtención de la materia prima, pasando por la producción, utilización, tratamiento final, reciclado y hasta su fin de vida. Un ACV que tenga en cuenta todas estas etapas se le conoce como de la cuna a la tumba. El ACV ayuda a identificar las oportunidades para mejorar el desempeño ambiental de un proceso o producto, aporta información a quienes toman decisiones en la industria, a la selección de los indicadores de impacto ambiental y, por último, puede ser empleado en el marketing. El procedimiento para realizar un ACV viene definido por las normas ISO 14040:2006 e ISO 14044:2006. La norma ISO 14040:2006 explica los principios y el marco de referencia del ACV. Mientras que la ISO 14044:2006 trata los requisitos y las directrices que debe tener un ACV. En definitiva, estas normas ISO ofrecen el marco de cómo debe

realizarse un ACV, los pasos que debe seguir, y la información que debe contener. Este tipo de estudios debe tener cuatro fases:

- 1. Definición del objetivo y alcance.
- 2. Análisis del inventario.
- 3. Evaluación del impacto ambiental.
- 4. Interpretación.

En la primera fase se debe precisar la razón por la que se realiza el trabajo, la unidad funcional a la que va a quedar subordinado el sistema, los límites del sistema y el detalle que se le va a dar. La unidad funcional dependerá de la finalidad del trabajo, en los trabajos en los que se quiere comparar distintos sistemas de captura, la unidad funcional habitual es la t de CO_2 capturada (Giordiano y cols, 2018). Si en los estudios el CO_2 capturado es utilizado para la fabricación de algún producto, la unidad funcional es el producto fabricado, esto facilita la comparación de la HC (Naby y cols, 2020).

La segunda etapa, el análisis de inventario, es un inventario de las entradas y las salidas que tiene el sistema previamente definido. Esto implica una recopilación de datos para conocer la materia y la energía que entra y sale del sistema.

El objetivo de la evaluación del impacto ambiental es evaluar la importancia de los impactos ambientales potenciales utilizando los resultados de la anterior fase. En este proceso se asocia los datos del inventario con las categorías de impacto ambientales y con los indicadores de estas categorías.

La fase final es la de interpretar los resultados conseguidos en el ACV. Una vez procesada la información recopilada en la anterior etapa, se pueden sacar conclusiones acerca del ACV realizado. (AENOR, 2006a; AENOR, 2006b).

1.8. HUELLA DE CARBONO

La HC se ha convertido en un concepto muy utilizado al hablar del cambio climático, de las medidas de reducción de emisiones de carbono y de los orígenes del CO₂. Una definición validad de la HC es la siguiente, la HC es una medida de la cantidad total de CO₂ o de GEI que es causada directa o indirectamente por una actividad o que se acumula a lo largo de la vida de un producto. La unidad de medida de la HC es el kgCO₂eq. Es necesario transformar las emisiones de los distintos GEI al expresar su impacto en función del impacto del CO₂, en forma del potencial de calentamiento global (PCG). La capacidad que tienen los gases de provocar calentamiento global viene dada por sus capacidades radiativas y del tiempo que sus moléculas permanecen en la atmosfera. La transformación de las emisiones a CO₂ equivalente se obtiene multiplicando la masa de gas emitido por su PCG (Tapia y cols, 2013; Wiedmann y Minx, 2017).

Al igual que en el ACV es importante fijar los límites del sistema, estos dependerán de si se está haciendo la HC a un producto o a una empresa. En el caso de un producto, la HC es el PCG medido en kgCO₂eq de un producto concreto a lo largo de su ciclo de vida. Hay que valorar las distintas etapas de la vida del producto, pasando por la obtención de las materias primas, la fabricación del producto, el almacenamiento de este, el consumo

que se hace de él y la gestión del producto cuando ha finalizado su vida útil. Para hacer el cálculo de la HC del ciclo de vida completo de un producto hay que tener en cuenta las emisiones directas e indirectas de todas estas fases, incluido el transporte entre ellas. Esto implica una gran cantidad de recursos, al tener que recopilar una gran cantidad de información y un alto nivel de transparencia y trazabilidad. Dada la complejidad de obtener algunos datos, las metodologías de cálculo de HC de producto nos dan la opción de escoger el alcance del estudio.



Figura 10. Tipos de alcances que puede tener un ACV.

Los alcances habituales de mayor a menor detalle son los siguientes:

- De la cuna a la tumba. Se evalúa el ciclo de vida completo del producto.
- De la cuna a la puerta. Se valora desde que se extraen las materias primas hasta que el producto se fabrica y sale por la puerta de la fábrica. Este es el alcance elegido en este trabajo.
- De la puerta a la puerta. Solo se tiene en cuenta el proceso de fabricación.

La HC corporativa divide las emisiones en tres alcances. Al calcular la HC de esta forma es necesario tener en cuenta por lo menos los dos primeros alcances. A continuación, se explica que implica cada uno de ellos.

- Alcance 1. Son las emisiones directas de la empresa, tanto directas como difusas. Por ejemplo, el uso de combustibles fósiles por vehículos de la compañía.
- Alcance 2. Hace referencia a las emisiones indirectas del uso de energía. Por ejemplo, cuando se utiliza energía eléctrica, que ha sido generada a kilómetros en las plantas de generación.
 Alcance 3. Son también emisiones indirectas. En este caso no son generadas directamente por la compañía, sino que tienen lugar en los proveedores (Agrelo, 2019).

1.9. OBJETIVOS

El objetivo de este Trabajo de Fin de Máster (TFM) es evaluar los beneficios ambientales, en términos de HC, que tendría la integración de una planta de CUC basada en la captura de CO₂ utilizando la tecnología de membranas con la conversión del CO₂ capturado por reducción electroquímica a metanol (MeOH) en una planta de producción de cemento.

Además, se ha comparado la HC de la captura con membranas con la HC que tiene el método convencional de absorción con aminas. Para ello se han seguido los siguientes objetivos parciales:

- Determinar el objetivo y alcance, los límites del sistema y la unidad funcional.
- Realizar un balance de las entradas y salidas de materia y energía de la captura de CO₂ incluyendo la fabricación de los módulos de membranas. La etapa de captura se acoplará con el sistema de transformación del CO₂ mediante reducción electroquímica. Finalmente, se integrará en una planta cementera convencional.
- Determinar el inventario de la producción de la membrana seleccionada y el inventario global integrado en la planta CUC.
- Determinar la HC de la captura con membranas de distinto nivel de desarrollo, comparación con el método convencional de absorción con aminas para obtener una pureza de CO2 del 90%.
- Determinar la HC del sistema global resultante de la integración de la etapa de captura de CO2 con la utilización mediante reducción electroquímica en el marco de una planta cementera.
- Análisis de los puntos críticos del sistema integrado (CUC) y evaluación prospectiva de algunos escenarios de mejora.

2. METODOLOGÍA

Para evaluar el impacto ambiental en términos de la HC de la integración de una planta de captura y utilización de CO_2 (CUC) procedente de una planta de cemento se ha utilizado la herramienta de ACV. Se han seguido las normas ISO 14040 e ISO 14044 (AENOR, 2006a) (AENOR, 2006b). La metodología propuesta incluye: a) el desarrollo de un modelo matemático con los balances de materia y energía; b) la obtención de inventario; c) el análisis de la HC mediante la herramienta ACV.

2.1 ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA

En esta sección se describe la metodología de ACV empleada. El modelo matemático describe: i) la síntesis de membranas de absorción de CO_2 para su uso posterior en la etapa de captura a la salida de una planta cementera; ii) la unidad de utilización de CO_2 ; iii) una unidad de purificación; y iv) una unidad de compresión para los subproductos gaseosos (H₂ y O₂). En la unidad de utilización, el CO₂ capturado se convierte mediante la tecnología de RE de CO₂ a MeOH que posteriormente se purifica hasta su concentración comercial mediante destilación.

2.1.1. Definición de objetivo, alcance y unidad funcional

El objetivo de este trabajo es evaluar el impacto ambiental, en términos de HC, de la integración de un proceso de captura con membranas y utilización de CO_2 en una planta cementera. Como novedad, se incluye el análisis del impacto de la fabricación de la membrana PolyActive en la unidad de captura de CO_2 , ya que en la mayoría de los trabajos previos se considera que o bien, el CO_2 entra a la unidad de conversión libre de cargas (Müller y cols, 2020) o se considera el impacto de la captura mediante absorción con MEA (Nabil y cols, 2020). Además, se ha comparado la HC de la etapa de separación con membranas con el método habitual, la absorción con aminas.

Por definición, el ACV trata los impactos ambientales a lo largo de ciclo de vida de un producto desde la adquisición de la materia prima, hasta el fin de su vida, pasando por la producción, su uso y su tratamiento final. (AENOR, 2006a). El uso de los productos y subproductos, así como su fin de vida se consideran fuera del alcance de este trabajo, que se centra en un ACV del tipo de la cuna a la puerta. Asimismo, este trabajo se ha centrado únicamente la categoría de impacto de HC, ya que es la categoría principal que nos indica la viabilidad de las instalaciones de captura y utilización de CO₂ (reducir las emisiones de CO₂) cuyo objetivo inicial es reducir las emisiones de CO₂.

En este trabajo se ha empleado como unidad funcional una tonelada de cemento, dado que el CO_2 capturado viene de este tipo de instalación. Dado que el objetivo es descarbonizar una cementera, y existen diferentes alternativas para esto, se ha considerado la unidad funcional más útil para comparar los distintos tipos de estrategias de descarbonización en este sector. El ACV se estructurará en torno a esta unidad funcional. Por lo tanto, todas las entradas y las salidas y los resultados obtenidos en los balances de materia y energía están relacionados con ella (AENOR, 2006a). En la comparación entre los dos tipos de captura la unidad funcional es la tonelada de CO_2 capturado.

2.1.2 Límites del sistema

Es necesario definir de forma clara y precisa los limistes del sistema y las etapas que intervienen en el proceso. En la Figura 11 se muestra un esquema de los límites del sistema global de la integración de la planta CUC en la cementera. En este proceso se está realizando una captura de CO₂ de una corriente de gases de salida que proviene de una fábrica cementera. El proceso de separación se realiza con un sistema de membranas PolyActive. Además, como novedad, se realizará una comparación con la membrana mixta ETS-10/IL/CS. Una vez se ha capturado el CO₂ se canaliza hasta la celda de RE. En la celda se producen diversas reacciones de las que se obtiene MeOH, el producto principal que va a ser comercializado y dos subproductos, H₂ y O₂. Estos dos subproductos serán comprimidos y comercialización, así que será necesario purificar este produce hasta su concentración comercial. En este caso se utilizarán dos torres de destilación en serie previamente simuladas con Aspen Plus (Rumayor y cols, 2019).



Figura 11. Límites del sistema (entradas en verde; salidas en rojo).

En este diagrama se pueden apreciar las distintas entradas y salidas que hay en el sistema. En el presente trabajo se han valorado tres escenarios distintos considerando la evolución de la tecnología de RE siguiendo el procedimiento de un ACV prospectivo para la evaluación de tecnologías emergentes (Thonemann y cols, 2020). Se han tomado para el cálculo de las entradas y salidas de esta etapa los parámetros de RE actuales (escala de laboratorio) y los que se esperan en las próximas décadas de acuerdo con la literatura (Rumayor y cols, 2021). Los distintos impactos de este trabajo se han dividido en cinco etapas para facilitar la comparación. Estas secciones son la de la cementera, la captura de CO_2 , la RE, la etapa de destilación y la compresión de los subproductos. A cada una de estas etapas se le ha asociado los consumos de materiales, calor y electricidad que se muestran en la anterior figura.

La primera etapa de este sistema es la planta cementera. Para la producción de cemento lo primero que se hace es preparar las materias primas, la materia prima principal es la piedra caliza. Es la única que se valora al ser un gran porcentaje de la entrada, se tritura y se muele esta hasta obtener un polvo fino. Este polvo ingresa en el precalentador y se introduce en el horno rotatorio. Los combustibles se queman en el extremo inferior del horno alcanzando esta zona una temperatura de 2000 °C, lo que permite que la materia prima esté a 1500 °C, donde se funden parcialmente. Cuando el carbonato cálcico alcanza los 900 °C se produce la reacción por la que se transforma en oxido de calcio. En esta calcinación se produce CO_2 la reacción es la siguiente:

$$CaCO_3 \to CaO + CO_2 \tag{1}$$

El producto del horno, conocido como clínker, se enfría y el exceso de calor se devuelve a las unidades de precalentamiento. Antes del envasado, se añaden al clínker aditivos apropiados o sustitutos del clínker para formar el producto final conocido (Bosoaga y cols, 2009). A continuación, se muestra una tabla con las entradas y salidas (valores medios) de una cementera.

INVENTARIO CEMENTERA					
Entradas	Unidad	Media			
Materias primas					
Caliza, arcilla, pizarra	kg/t	1270			
Energía	_				
Energía térmica (calor)	MJ/t	3800			
Electricidad	kWh/t	120			
Combustibles residuales	MI/Kg	21.5			
Salidas	Unided	Modia			
Sandas	Uniuau	Meula			
Productos					
Cemento	t	1			
Emisiones gaseosas					
Dióxido de Carbono	kg/t	672			

Tabla 7. Inventario de las entradas y salidas de una cementera (Schorcht y cols, 2013).

En el inventario solo se han valorado las que más importancia tienen, siendo estas la piedra caliza, la energía térmica y la electricidad. Como salidas a parte de la tonelada de cemento se obtiene una corriente de gases residuales. En la Tabla 9 se muestran las características de esta corriente de salida. Los datos pertenecen a una planta productora de cemento del noroeste de Europa, siendo claves para el modelo los datos del flujo de gases y la fracción molar de CO₂ (Schakel y cols, 2018).

Tabla 8. Características de la corriente de gases de salida de una cementera del noroeste de Europa.

CARACTERISTICAS CORRIENTE DE GASES				
Parámetros	Unidad	Valor medio		
Temperatura	°C	165		
Presión	bar	1		
Flujo de gases	Nm ³ /h	330.000		
Fracción molar O ₂	%	7,5		
Fracción molar H ₂ O	%	18,2		
Fracción molar CO ₂	%	17,8		
Fracción molar N ₂	%	56,5		
Polvo	mg/Nm ³	8,7		
СО	mg/Nm ³	1470		
NO _X	mg/Nm ³	250		
SO ₂	mg/Nm ³	25		
HCl	mg/Nm ³	10		

La segunda etapa del sistema de la Figura 11 que se va a tratar en detalle es la fabricación de la membrana necesaria para separar el CO₂ de la corriente de emisiones mostrada anteriormente. La membrana seleccionada es la PolyActive 1500, una membrana polimérica, cuya capa activa está formada por dos copolímeros en bloque, que forman una macromolécula compuesta de dos o más bloques poliméricos de monómeros de distinta naturaleza química, comúnmente inmiscibles, unidos covalentemente entre sí. El polímero que aporta las propiedades de transporte de a la membrana es el óxido de polietileno (PEO). El otro copolímero es el políftalato de butileno (PBT), que aporta resistencia mecánica. Las proporciones de estos copolímeros en la capa activa de la membrana son 77% para el PEO y 23% para el PBT, con un peso molecular del PEO de 1500 g/mol, es importante mencionar esto porque en función de este peso molecular las

propiedades de la membrana PolyActive podrían variar (Yave y cols, 2011). Esta capa activa está depositada sobre una capa de poliacronitrilo (PAC) y poliéster, que ejerce de soporte. Esta capa está unida a la membrana PolyActive mediante un polímero elástico, polidimetilsiloxano (PDMS). A continuación, se muestra un esquema de la sección transversal de esta membrana.



Figura 12. Esquema del corte transversal de la membrana PolyActive (Rahman y cols, 2018).

Para la síntesis de la membrana se tendrán en cuenta los siguientes elementos, el PEO y el PBT como parte de la capa activa. Para preparar este copolímero se deben agitar sus constituyentes en la proporción adecuada en un tanque durante 12 h a temperatura ambiente. Como disolvente se emplea diclorometano (DCM). Una vez terminada la mezcla se formarán las capas mediante un proceso llamado *roller coating*. En este proceso un rodillo se desliza sobre la disolución de los componentes de manera que se van extendiendo capas de cada material consecutivamente sobre la inferior. La superior es la capa activa Polyactive (PBT-PEO) con un espesor de 0,07 μ m, a continuación, una capa adhesiva de PDMS, de 0,2 μ m y las dos últimas capas son las de PAC y la de poliéster, ambas un espesor de 40 μ m (Brinkmann y cols, 2017).

Las membranas se disponen dentro de una la carcasa. La Figura 13 muestra la configuración elegida, denominada "envelope". La carcasa consta de dos cubiertas, una en cada extremo del grupo de membranas, y presentará un separador entre todas las membranas intermedias. Se han estudiado varios materiales. Se ha seleccionado polipropileno como el material de la carcasa debido a su menor HC respecto a otros materiales típicos en la fabricación de módulos de membrana, como el acero.



Figura 13. Estructura del módulo envelope y marcos del sistema de captura (Brinkmann y cols., 2013).

Para calcular el impacto ambiental de la membrana se ha considerado la fabricación de 1 m^2 de membrana. Después se calcularán los metros cuadrados necesarios para la captura de 1 t de CO₂ procedente de la planta cementera y se multiplicará por este valor relacionándolo finalmente con la unidad funcional escogida en este trabajo (1 t de cemento). Se ha dividido el impacto en tres partes distintas: la membrana, la energía necesaria para su fabricación y la carcasa o módulo.

Para calcular el impacto de fabricación de la membrana, se calcula el peso de cada uno de los materiales de la membrana mostrados en la Figura 12. Para ello se multiplica el volumen de cada una de estas capas por la densidad de cada material (Tabla A2), esto permite estimar el peso de cada uno de los materiales que componen cada capa. Multiplicando el factor de impacto de cada material por el peso de cada material se puede calcular el impacto de cada capa de la membrana. En la Tabla A2 se puede ver el peso de cada material de la membrana y en la Tabla A1 los factores de impacto de cada material.

La energía necesaria para la síntesis de esta membrana es la agitación de los componentes que conforman la membrana. Esta energía se ha calculado con la ecuación 2 (Piccino y cols, 2016). Esta ecuación presenta distintos valores según el volumen del recipiente empleado, se ha supuesto un volumen de 1000 litros.

$$E_{fab.mem} = E_{agitación}(J) = \frac{N_p \cdot \rho_{mezcla} \cdot N^3 \cdot d^5 \cdot t}{\eta_{agit}}$$
(2)

Siendo N_p la potencia del impulsor; ρ_{mezcla} la densidad de la mezcla; N la velocidad del agitador; d el diámetro del tanque, t el tiempo en el que está en funcionamiento y η la eficiencia del agitador. En la siguiente tabla se muestran los datos empleados en función del volumen.

Parámetro	Símbolo	Unidad	1000L
Diámetro de la hélice	d	m	0,373
	N _p (eje axial)	-	0,79
Número de potencia del agitador	N _p (eje radial)	-	3,44
Velocidad rotacional del agitador	Ν	s ⁻¹	1,417
Eficiencia del agitador	$\eta_{agitación}$	%	90

Tabla 9. Parámetros de la ecuación 2 para el cálculo de la energía de agitación.

Al multiplicar este valor por el factor equivalente de la electricidad (Tabla A1), se obtiene el impacto de esta. En este trabajo se ha usado el factor equivalente de la energía eléctrica de origen eólico y solar en todas las etapas que se han añadido a la cementera.

Por último, ha de calcularse el impacto de la carcasa. Como se puede apreciar en la Figura 13, la carcasa está compuesta de las cubiertas y los separadores. Las cubiertas serán dos

con un área de 119 cm² y un grosor de 20 mm y los separadores tendrán 2 mm de grosor. Se necesita conocer el número de separadores que irán entre cada módulo de membrana. Para ello se dividió el metro cuadrado entre el área de cada uno de los módulos. Cada módulo presenta un área de 119 cm² (Brinkmann y cols, 2013). De esta forma se sabe que para conseguir un metro de membrana son necesarios 80 membranas, y por tanto se emplean 79 separadores más las dos tapas por metro cuadrado de membrana. Es necesario conocer la masa de la carcasa para calcular el impacto. Para ello se multiplica el área por el espesor de las dos tapas y el de los 79 separadores y luego por la densidad del polipropileno. Multiplicando el factor de impacto del polipropileno (Tabla A1) por el volumen de la carcasa se obtiene el impacto de esta.

Es importante tener en cuenta el tiempo de vida tanto de las membranas como de la carcasa para el cálculo de la HC. En este proyecto se estima que la carcasa tiene un tiempo de vida igual a la del proyecto de la planta de captura. En este caso se consideran 25 años de funcionamiento a unas 7500 horas / año. El tiempo de vida de las membranas es menor, es necesario cambiarlas cada 5 años, cuando el deterioro de sus propiedades impide su normal funcionamiento (Nieto y Hägg, 2017). Al finalizar la vida de útil de las membranas, se ha supuesto que podrían ser incineradas en la propia cementera. Estando formadas por materiales plásticos se podrían aprovechar para proporcionar energía al proceso. Esta valorización energética en la propia planta evitaría las emisiones de transporte hacia un centro de reciclado o a un vertedero. Además, hay que tener en cuenta que al ser finas capas de plásticos de distintos materiales su reciclaje podría ser complicado.

En este trabajo se desea comparar la membrana anteriormente descrita con una MMM preparada en el laboratorio del grupo de investigación. La MMM está formada por un material microporoso de tipo zeolítico, el titanosilicato ETS-10 (Casado y cols. 2009). El polímero elegido como matriz continua es el quitosano (CS), un polisacárido lineal obtenido por la desacetilación de la quitina, el segundo polímero más abundante en la naturaleza, barato y que puede ser obtenido de fuentes renovables, como el caparazón de los crustáceos. El CS es biodegradable, biocompatible, no es tóxico y muy hidrófilo. La alta hidrofilicidad del quitosano lo hace propenso a hidratarse y formar membranas hinchadas de agua que favorecen la separación de CO₂/N₂ (El-Azzami y cols. 2008). La estructura del titanosilicato microporoso ETS-10 está formada por octaedros ortogonales de TiO₆ y tetraedros de tetraedros de SiO₂ unidos por átomos de oxígeno compartidos en las esquinas. La elevada capacidad de intercambio de cationes es lo que hace que el ETS-10 sea muy interesante en adsorción, catálisis y separación por membranas (Arce, 2013). Los líquidos iónicos (IL), que combinan propiedades de solubilidad buenas y ajustables con una presión de vapor insignificante y una buena estabilidad térmica han recibido mucha atención como disolventes alternativos a los absorbentes CO₂ en contactores de membrana de líquidos soportados (Santos y cols. 2012). El líquido iónico empleado en esta membrana es el acetato de 1-etil-3-metilimidazolio o [emim][Ac], con gran afinidad química por el CO₂ y sin toxicidad conocida (Santos y cols. 2012; Alvarez-Guerra y cols. 2011), y que mejora la estabilidad térmica, mecánica y la selectividad CO₂/N₂ del quitosano puro (Santos et al. 2016). La fórmula estructural y molecular del quitosano (CS), el líquido iónico [emim][Ac] y el titanosilicato microporoso ETS-10 se presentan en la Figura 14.



Figura 14. Estructura molecular del quitosano (a), el titanosilicato microporoso ETS-10 (b) y el líquido iónico [emim][Ac] (c) utilizados en la fabricación de la membrana ETS-10/IL-CS (Arce, 2013).

La membrana mixta ETS-10/IL-CS presentó una buena resistencia térmica, superior a las membranas poliméricas de biopolímero puro, lo que haría posible trabajar a temperaturas de hasta 100°C sin refrigerar la corriente de gases residuales. Presenta una permeabilidad ligeramente inferior a la membrana PolyActive, de 156 barrers (Casado-Coterillo y cols. 2014).

La tercera etapa del sistema de la figura 12 es el sistema de captura en sí. La corriente de gases proveniente de la planta de producción de cemento tiene la composición que se mostró en la Tabla 9. Esta corriente debe ser enfriada y comprimida antes de que entre al sistema de membranas, el cual está dividido en dos etapas en serie. Antes de cada etapa hay un sistema de compresores y de enfriadores. El compresor sube la presión de entrada al sistema a 5,5 bares y la salida está a 1,5 bares de presión (Nieto y Hagg, 2017) consumiendo una energía denominada E_{cap} . Es necesario calcular el área total, en metros cuadrados, de membrana que se van a instalar para poder calcular el impacto (Giordiano y cols, 2018). La entrada que queda por explicar en el sistema de captura son las propias membranas. Ya se conoce el impacto que produce 1 m² de membrana, ahora es necesario calcular los metros cuadrados de membranas que se necesitan. Para ello se emplea la siguiente ecuación.

$$P = \frac{Q \cdot \delta}{A \cdot \Delta p} \tag{3}$$

Siendo P, la permeabilidad de un gas puro a través de la membrana en m³ (STP)·m/m²·h·bar; Q=58740 m³/h el flujo de CO₂ de la corriente de gases; δ , el espesor de la capa activa de membrana en m; A, el área de membranas que se quiere obtener, en m², y $\Delta p = 4$ bar la diferencia de presiones del sistema. Multiplicando el área de las membranas por su factor de impacto se podrá conocer su HC. A esta etapa hay que añadirle el impacto de las emisiones directas y el impacto de la electricidad, conocido su consumo solo hay que multiplicarlo por su factor de impacto. A continuación, se muestra una tabla de las principales características de las dos membranas

La siguiente etapa del sistema de la Figura 12 es el electrolizador donde entra la corriente de CO_2 que ha sido capturada y electricidad. La electricidad que se consume en esta etapa es la suma de la energía necesaria para el funcionamiento del electrolizador y de las bombas que emplea. Como salidas se obtiene el producto principal, el MeOH, y el H₂ y O_2 como productos secundarios. La corriente de CO_2 proveniente de la captura y la de H₂O se inyectan en el cátodo. El CO₂ solubilizado llega a la superficie del cátodo sin limitaciones de transferencia de masa al ser la solubilidad del CO₂ tan alta. El CO₂ se reduce a MeOH en presencia del correspondiente electrolito. La única reacción que tiene lugar en el compartimento anódico es la formación de O₂. En un electrolizador ideal la corriente faradaica tendría una eficiencia del 100%, esto significa que solo se produciría la reacción de formación del MeOH en el cátodo y oxígeno en el ánodo. Pero esto solo ocurre de forma ideal, parte de la corriente es desviada a otras reacciones paralelas. En este trabajo solo se valora como reacción paralela la formación de hidrógeno en el cátodo.

Se asume que el H₂O se consume independientemente de que el pH de la semi-celda, sea ácido o básico (Rumayor y cols, 2022). Se han valorado tres escenarios distintos el *status quo*, el estado actual y dos en el futuro, en 2030 y 2050. Según avance la investigación de la RE del CO₂ a MeOH los valores de las variables que rigen el proceso irán mejorando. Además de la eficiencia faradaica, otras variables descriptoras del electrolizador que merecen ser mencionadas, como la densidad de corriente, el voltaje, la conversión del CO₂ y la pureza del producto (Tabla 10).

Parámetro	2022	2030	2050
Eficiencia faradaica (%)	77,6	80	90
Densidad de corriente (mA/cm ²)	41,5	200	300
Voltaje global de la célula (V)	2,67	2,3	2
Conversión de CO ₂	35	35	50
Concentración MeOH (% peso)	0,1	20	40

*Tabla 10. Parámetros de la RE de CO*₂ *en el escenario actual y escenarios prospectivos 2030 y 2050 (Rumayor y cols, 2021).*

En el electrolizador se han empleado bombas para impulsar los fluidos a parte de la energía eléctrica empleada para la reducción. Para las bombas catódicas y anódicas se utilizó una simple ecuación lineal (ecuación 4) para calcular la energía por unidad de masa de solución bombeada en KWh/kg de solución impulsados.

$$W_{bomba} = 0.0278 \cdot \left(\frac{\frac{\Delta P}{\rho}}{\eta_e \eta_m}\right) \tag{4}$$

Siendo $\Delta P=2$ la caída de presión en bares; ρ es la densidad en kg/m³; η_e y η_m son las eficiencias eléctricas y del motor con valores de 0,90 y 0,50, respectivamente. En la siguiente tabla se muestran los consumos eléctricos para los distintos escenarios previstos.

El H₂ y O₂ que se han producido en el electrolizador pueden ser comprimidos para su comercialización. Para ello se emplea el compresor que se puede ver en el esquema anterior. El consumo de energía para comprimir el H₂ y O₂ por unidad de masa (E_{comp}) (ecuación 5) se calculó mediante las ecuaciones (6) y (7). El resultado de las ecuaciones viene dado en kWh/kg de gas comprimido.

$$Compresión (kWh) = W_{liq H_2} + W_{liq O_2}$$
(5)

$$W_{liq H2} = 10,1 \, kwh/kgH_2$$
 (6)

$$W_{lig 02} = 0.41 \, kwh/kgO_2$$
 (7)

El consumo energético de la compresión dependerá del escenario de desarrollo considerado. Al aumentar la eficiencia faradaica disminuyen las reacciones secundarias, en este caso las que producen H_2 disminuyendo $W_{liq H2}$.

La última etapa que se tiene en cuenta en este trabajo es la purificación del MeOH necesaria para elevar la pureza del MeOH hasta un nivel comercial, es decir, del 99,7%. Esta etapa, modelada con Aspen Plus en un trabajo previo del grupo de investigación, se realiza mediante dos columnas de destilación en serie con 64 bandejas y alimentadas en la 17^{a} bandeja. La presión de operación se fija en 1,5 bar. La simulación de la destilación considera únicamente la presencia de H₂O, obtenido como producto de cabeza, y de MeOH a la concentración requerida, obtenido como producto de fondo. El agua destilada se recircula y se reinyecta a la corriente de agua dulce de entrada al cátodo. (Rumayor y cols, 2019)

La etapa de destilación, en el escenario de desarrollo actual, requiere grandes cantidades de vapor para conseguir un producto de fondo de MeOH con una pureza del 99,7%. La masa de vapor necesaria en el hervidor se calcula mediante las ecuaciones (7) y (8) como un kilogramo de vapor por kilogramo de MeOH y depende de la concentración de MeOH en la corriente de entrada a la columna. De este modo, una potencia del reactor cercana a la concentración final conduciría a un consumo insignificante de vapor.

$$M_{vapor} = 178,25 \cdot [MeOH]^{-0,603} \tag{7}$$

$$M_{vapor} = -0.0187 \cdot [MeOH] + 14.853 \tag{8}$$

La ecuación 7 se puede emplear para 50 y 600 g/L de concentración de entrada de MeOH. La ecuación (8) se puede utilizar para concentraciones de 600 y 790 g/L (Chlang y cols, 1983). Este equipo presenta los siguientes consumos que varían enormemente en función de la pureza de MeOH que se produce. En el primer caso es mucho mayor, dado que actualmente las purezas obtenidas de producto rondan el 0,1%. Se espera que en los próximos años este valor aumente, por lo que el consumo de energía, en este caso vapor disminuye enormemente. Se han supuesto dos casos para la obtención del vapor necesario para la destilación. El primer caso es que se haya usado gas natural para proveer a la columna de vapor. El segundo caso se ha usado una bomba eléctrica de vapor alimentada por energías renovables. En las siguientes líneas se explicarán ambos supuestos. Para calcular el impacto ambiental del calor a partir del gas natural, simplemente se multiplica la energía calorífica necesaria por el impacto de vapor producido por la quema de gas natural (Tabla A1). En el segundo caso se ha empleado una bomba de calor eléctrico, estas bombas tienen una eficiencia del 99% (Schüwer y Schneider; 2018).

2.1.3. Evaluación del impacto del ciclo de vida: análisis de huella de carbono

La HC se ha calculado mediante la herramienta ACV. Los datos de los factores de impacto se han obtenido de las bases de datos ecoinvent y GaBi Professional empleando el software OpenLCA. La HC está expresada en kilogramos de CO2eq. El indicador medioambiental fue recopilado en el método de evaluación CML 2001 (Centro de Ciencias Ambientales de la Universidad de Leiden). El método CML restringe la evaluación a las primeras etapas, puntos medios, de la cadena causa-efecto para limitar las incertidumbres. (Tristán y cols, 2020). Los impactos de los productos MeOH, H_2 y O_2 se han considerado cargas evitadas mediante el método de expansión del sistema. Asumiendo como impacto evitado la HC de los procesos convencionales para producir MeOH, y O_2 y el impacto de la producción electrolítica de H_2 .

Para calcular el impacto de la planta cementera (escenario Base) se ha asumido electricidad del mix energético actual y el factor de la energía térmica supuesta es la producción de energía térmica a partir de gas natural. Además, se han supuesto cuatro casos distintos, en los que se variará el tipo de energía que los alimenta. Se ha realizado un análisis de sensibilidad con el origen del calor y de la electricidad. En dos casos el calor necesario en la destilación vendrá de la quema de gas natural y en los otros dos su origen será una bomba de calor eléctrica con una eficiencia del 99% (Schüwer y Schneider; 2018). Al igual que con el calor, el origen de la electricidad varia en los casos, dos casos estarán alimentados por energía eólica y dos por energía solar. En la siguiente tabla se pueden ver los distintos escenarios que se van a comparar en la siguiente sección.

	Calor	Electricidad
Caso 1	Gas natural	Energía Eólica
Caso 2	Gas natural	Energía Solar
Caso 3	Bomba de calor	Energía Eólica
Caso 4	Bomba de calor	Energía Solar

Tabla 11. Casos comparados en este estudio según la procedencia de la energía.

Los distintos impactos se han agrupado en las etapas anteriormente descritas, siendo la primera la cementera, en la que se valora la caliza, el calor y la electricidad empleados en la producción del cemento. La siguiente etapa es la captura con membranas, en ella están

contenidos el impacto de las membranas, el consumo de energía de los equipos de bombeo y la emisión directa de CO_2 . La tercera etapa es la de RE, en ella se recoge el consumo eléctrico de las bombas y del proceso de RE en si, además, del agua consumida. En la etapa de destilación se valora el consumo de energía calorífica y en la etapa de compresión la energía eléctrica que se consume. En la siguiente tabla se puede apreciar que términos están agrupados en las distintas etapas.

Etapas	Impactos
Cementera	Caliza
	Calor
	Electricidad
	Membrana (fabricación y
Captura de CO ₂	separación)
	Electricidad de los compresores
	Emisión directa
Conversión (RE)	Electricidad de la celda de RE
	Agua
	Electricidad de las bombas
Compresión	Electricidad del compresor
Destilación	Calor

Tabla 12. Impacto asociado a cada etapa.

3. RESULTADOS

3.1. EVALUACIÓN DE LA CAPTURA DE CO₂ CON UN SISTEMA DE MEMBRANAS FRENTE AL SISTEMA COMERCIAL DE CAPTURA CON AMINAS

En la mayoría de los trabajos la captura se basa en la absorción con aminas, este es un método totalmente comercial por lo que suele ser la tecnología elegida. Como se mencionó anteriormente en este trabajo se ha introducido como novedad la absorción con membranas a la unidad de captura de la planta CUC, debido a sus múltiples ventajas como un menor uso de energía, un menor tamaño y al contrario que la absorción con MEA, no es necesario reactivar el absorbente al no utilizar uno. En esta sección, se comparará la absorción de CO₂ con MEA con dos sistemas de captura de CO₂ con membranas. La diferencia entre estos dos sistemas es la membrana, ambas membranas funcionan con la misma carcasa, la explicada en la metodología. La primera membrana es una membrana polimérica comercial compuesta de varias capas y la segunda es una membrana mixta no soportada fabricada a partir de un biopolímero de fuentes renovables y otros componentes elegidos con criterios de sostenibilidad. Es necesario resaltar que la membrana PolyActive es comercial, mientras que el desarrollo de la MMM ETS-10/IL/CS se encuentra a escala de laboratorio.

A continuación, se muestra una gráfica de la HC por t CO_2 capturado mediante la tecnología de absorción con MEA, la captura con la membrana de Polyactive y la captura con la membrana ETS-10/IL/CS, utilizando energía solar y eólica, respectivamente. La captura con MEA está dividida en la energía eléctrica que necesita el sistema para funcionar, el calor, en este caso producido por una bomba de calor eléctrica, la renovación de la MEA, el montaje y desmantelamiento de la carcasa. (Giordiano y cols, 2018). La HC de las capturas con membranas en esta sección esta desglosada en dos categorías, la derivada del CO₂ asociado a la fabricación de las membranas y la carcasa, y a la electricidad que se emplea durante la separación. La electricidad de ambos procesos proviene de energía de origen eólico y solar, respectivamente. Hay que destacar que ambos procesos tienen una eficiencia de captura del 90%, por lo que por cada tonelada de CO₂ capturada se emiten a la atmósfera 100 kgCO₂. Puesto que esta cantidad es la misma en todos los casos, en esta gráfica no se ha añadido la emisión directa para facilitar la comparación. Sin embargo, hay que tener en cuenta que a estas HC habría que añadirle la emisión directa de CO₂, siendo 100 kgCO₂eq en cada una de las columnas.



Figura 15. Comparación de la HC entre la absorción con MEA y la captura con membranas alimentadas con energía solar y eólica.

La absorción con aminas presenta una HC de entre 183 kg CO₂eq/tCO₂ capturado y 120 kg CO₂eq/tCO₂ capturado, correspondiendo el primer valor a la absorción alimentada por energía solar, y el segundo alimentado por la eólica. Al estar alimentados íntegramente por energía de origen renovables su HC es mucho menor que la absorción con MEA. Giordiano y cols calcularon la HC de la absorción con aminas empleada actualmente en la industria, en la que el calor es proporcionado por la quema de gas, en este caso su HC puede alcanzar 407,9 kgCO₂eq/tCO₂ capturado (Giordiano y cols, 2018). La separación con membranas PolyActive tiene una HC de 123 kg CO₂eq/tCO₂ capturada cuando la energía suministrada es solar fotovoltaico y 104 kg CO₂eq/tCO₂ capturada cuando la energía suministrada es solar geq/tCO₂ capturada si se utiliza energía eólica.

En todos los casos la emisión directa de CO₂ tiene una gran importancia, emitiéndose 100 kg CO₂eq/tCO₂ capturado esto se podría reducir aún más aumentando la eficiencia de captura por encima de 90%. En la absorción con MEA la segunda mayor contribución es el calor necesario para el proceso. La segunda mayor contribución en las membranas PolyActive es el consumo de electricidad para la etapa de compresión, algo mayor en comparación con la absorción de aminas. Hay que destacar, que la captura con membranas no cuenta con la necesidad de calor, el cual tiene un alto impacto. Ni necesita reponer el disolvente. En la captura con membranas PolyActive tiene mucho más peso el funcionamiento del equipo, el consumo energético y la emisión directa, que la fabricación de las membranas. En el caso de la membrana mixta de ETS-10/IL/CS el mayor impacto es la fabricación de la propia membrana, debido al menor nivel de desarrollo y menor permeabilidad que la membrana Comercial, además de su mayor espesor, lo que hace necesario una mayor área de membrana PolyActive seguiría teniendo unos valores de HC muy superiores. El área viene determinada tanto por la permeabilidad como por el espesor

como se ve en la ecuación (3). Al presentar un espesor mayor se emplea más área para tratar los gases, unido a su mayor HC por m², su impacto sigue siendo mayor. Se puede apreciar una amplia diferencia entre la HC obtenida con ambas membranas, siendo para la membrana PolyActive de 0,92 kg CO₂eq/tCO₂ capturada, y para la MMM de 80,55 kg CO₂eq/tCO₂ capturada. Esta última membrana aún está a escala de laboratorio, por lo que tiene margen de mejora. Es importante destacar que la fabricación de la membrana debe ser modelada en detalle puesto que la influencia de los materiales puede ser crítica en otras categorías de impacto como son el consumo de recursos y la toxicidad humana (Giordiano y cols, 2018; Navajas y cols, 2018) que se estudiarán en trabajos futuros.

Para calcular la HC de la fabricación de las membranas, se ha sumado el impacto de la membrana, de la electricidad y de la carcasa. La HC en el caso de las membranas PolyActive son 6,72 kg CO₂eq/m² de membrana. Pese a que la importancia de la membrana en la HC del sistema es muy pequeña, la principal diferencia entre este trabajo y otros es el uso de estas para la etapa de captura, por lo que parece importante desglosar su HC para analizar lo materiales que más impactan y las opciones de mejora. La HC de las membranas es de 6,72 kgCO₂eq/m² de membrana. De esos 6,72 kgCO₂eq/m², de los cuales el 92% corresponden a la carcasa del módulo que contiene las membranas. El resto del impacto es de las membranas en sí. A continuación, se muestra un gráfico en el que se puede apreciar la importancia relativa de cada uno de los componentes de la membrana a la HC de esta.



Figura 16. Importancia relativa de los materiales que conforman la membrana a la HC.

Los materiales que mayor impacto tienen en la HC son el poliacronitrilo y el poliéster de los soportes de la membrana (Figura 16) con un 46,40% y 53,09% del total. Esto es debido a que estas dos capas son el soporte de la membrana y son las que mayor masa presentan. En la Tabla A2 se puede ver el impacto de cada una de las capas de la membrana. Esta tendencia en los resultados de impacto en la HC se corresponde con los resultados hallados en otro tipo de membranas, donde se observa que el sustrato tiene una mayor influencia (Navajas y cols, 2018). Para reducir la HC se investigan distintos tipos de soportes y disminución del espesor.

Para este proceso de separación son necesarios 1.690.883,30 m² de membranas PolyactiveTM. Para conseguir este valor se ha empleado la ecuación 3 explicada en la metodología. Los módulos empleados en este trabajo son de tipo *envelope* (Figura 14), en cada módulo hay 80 membranas de 119 cm², dando un total de 0,95 m² (Brinkmann y cols, 2013).

En el caso de la membrana mixta ETS-10/IL/CS, el mayor aporte lo tiene a la HC lo tiene la producción de la membrana, con un 92% del peso total, presentando una HC de 78,56 kgCO₂/m² de membrana. Esta membrana tiene una permeabilidad ligeramente inferior que la PolyActive, sumado esto a un mayor espesor, hace que necesite una mayor área de membrana. En la siguiente tabla se pueden comparar las características principales de ambas membranas.

Cabe recordar que la membrana ETS-10/IL/CS sigue en investigación y es probable que sus características mejoren en el futuro. Actualmente no puede competir con la PolyActive desde el punto de vista de la categoría de HC, sin embargo, en otras categorías del ACV podría presentar beneficios como por ejemplo en el consumo de recursos fósiles, ya que el biopolímero quitosano se produce a partir de un residuo. Estas membranas presentan una ventaja sobre las poliméricas y es su resistencia térmica, se empiezan a descomponer a los 200 °C (Casado-Coterillo y cols, 2014). Esta resistencia térmica haría que no fuese necesario refrigerar las corrientes de gases, por lo que se ahorraría energía, sería necesario en un futuro ver si la energía que se pudiera ahorrar compensase su enorme HC. De todos modos, actualmente no es capaz de competir en HC con la PolyActive, con sus características actuales sería necesario que tuviera una permeabilidad de 16702,52 barrers.

3.2. INTEGRACIÓN DE LAS ETAPAS DE CAPTURA Y UTILIZACIÓN DE CO2 EN UNA CEMENTERA

A continuación, se comparará la huella de carbono de la fabricación de cemento convencional (Caso Base) con el escenario en el que se integra la planta CUC explicado en este trabajo. Como ya se ha mencionado, las entradas de una planta de producción de cemento son la piedra caliza, el calor para producir la calcinación de esta y la electricidad para el funcionamiento. Como salidas están el cemento y las emisiones directas de CO₂. Todo esto tiene una huella de carbono, para producir una tonelada de cemento, la unidad funcional de este estudio, de 1019,04 kg de CO₂eq/t_{cemento}. En la figura 17 se puede apreciar la importancia relativa de los distintos impactos que se encuentran en una cementera.



Figura 17. Aporte relativo a la HC de 1 t de cemento producido en una cementera convencional desglosada por impactos (Caso Base).

Se puede observar que de los 1011,10 kg CO₂eq que representa la HC, la emisión directa de CO₂ es la etapa de mayor aporte, por cada tonelada de cemento se emiten 672 kg de CO₂. Esto es el 66,5% de la HC de la planta de cemento. Viendo esto, es comprensible que los esfuerzos para reducir la HC del cemento se centren en evitar la emisión directa más que en cambio a combustibles limpios u otro tipo de estrategias propuestas a corto plazo.

Los siguientes casos tienen la misma estructura principal de la que se ha hablado en la metodología (Tabla 12), la diferencia radica en el origen de la energía eléctrica, y en la fuente de calor utilizada en la etapa de destilación para purificar el producto de la RE. Dos casos estarán alimentados por energía eléctrica de origen solar, mientras que el origen de la energía eléctrica de los otros dos será eólico. A su vez, dentro de cada una de estas divisiones, el origen del calor de la destilación procederá en un caso de la quema de gas natural, y en el otro caso de una bomba de calor eléctrica. Se han elegido energía solar y eólica para alimentar este sistema porque son las principales energías renovables que se emplean ahora y en el futuro.

No tendría sentido que el origen de esta energía fuese de combustibles fósiles, dado que el objetivo a largo plazo es conseguir una economía desfosilizada y neutra en carbono. En el caso del aporte de energía térmica a través de la quema de gas natural, se ha añadido este supuesto, porque en el presente está bastante extendido que el calor de los sistemas de destilación provenga de esta fuente. Además, en la actualidad con los problemas de almacenamiento de energía eléctrica, no siempre podría funcionar con la energía eólica o solar. En la Figura 18 se muestra una comparativa entre el caso base, la cementera clásica, y los cuatro casos mencionados en el estado actual de la RE (*status quo*) y de acuerdo al origen de la energía según la Tabla 12.



Figura 18. Comparación de la HC entre los cuatro casos mencionados en la Tabla 12 y la cementera convencional (Base) en el Statu Quo.

En los cuatro casos el mayor impacto en HC es el de la etapa de destilación. Hay que destacar, que en el estado actual (status quo) el MeOH proveniente de la RE sale de la celda a una concentración del 0,1% wt. El impacto de su purificación hasta el 99,7% (necesario para comercializarlo) hace inviable ambientalmente su aplicación. Para conseguir la concentración de MeOH comercial, es necesario el consumo de calor de 534057,60 MJ/t_{cemento}. En los dos primeros casos se consigue este calor a través vapor procedente de gas natural, el cual tiene una HC de 0,07 kg CO₂eq/MJ. En el caso 3 y 4 el calor se produce con una bomba de calor que genera vapor y es alimentada con electricidad. Esta electricidad es de origen eólico en el Caso 3 y de origen fotovoltaico en el Caso 4. Teniendo la energía eólica un factor de impacto de 0,00983 kg CO₂eq/kWh es normal que tenga una menor HC que la de origen solar cuyo factor de equivalencia es de 0,0721 kg CO₂eq/kWh. Como era previsible los casos en los que usa el gas natural para la obtención de CO₂ tienen un impacto mucho mayor que los que usan energía renovable. El tercer caso, el que emplea únicamente energía de origen eólico, es el único caso que ha conseguido mejorar el impacto del caso Base. El Caso 4, con un valor 5 veces superior al caso Base es el segundo que mejores resultados ha obtenido, pese a que no es viable desde el punto de vista medioambiental. En todos los casos la etapa que más importancia tiene sobre el total de la HC es la destilación. Los escenarios prospectivos 2030 y 2050 se han modelado asumiendo los objetivos de desarrollo tecnológico de acuerdo a trabajos previos (Rumayor y cols, 2021). En concreto, los escenarios 2030 y 2050 asumen una concentración a la salida de la celda de RE de 20% wt y 40% wt, respectivamente. Según se vayan consiguiendo mayor pureza en este proceso se reducirá la HC de la destilación y del total del producto. La Tabla 13 muestra los valores correspondientes de la influencia de la destilación en los 3 escenarios de desarrollo tecnológico y los 4 casos según la procedencia de la energía. Se puede apreciar que la influencia de la destilación disminuye considerablemente en el escenario 2050 y en especial empleando una energía baja en carbono (eólica) (caso 4).

Tabla 13. Huella de carbono en $kgCO_2eq/t_{cement}o$ de la destilación para cada uno de los casos observados a lo largo del tiempo.

	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
2022	16671	16672	646	4735
2030	704	704	27	200
2050	477	477	18	136

Esto muestra que mejorar la etapa de RE es clave para la viabilidad ambiental de esta tecnología, ya que con los rendimientos actuales solo el tercer caso obtiene mejores resultados que el base. En las siguientes figuras (Figura 18 y Figura 19) se muestra una comparativa del estado actual (*status quo*) respecto a los escenarios prospectivos 2030 y 2050 que muestran una posible evolución en el tiempo que haría posible el escalado e implementación real de esta tecnología de conversión de CO_2 en plantas CUC. La diferencia entre el *status quo* y los escenarios es la pureza del MeOH a la salida de la etapa de RE. En el *status quo* la pureza del MeOH al entrar en la destilación es del 0,1%, en el 2030 es del 20% y en el 2050 del 40%.



Figura 19. HC de los casos 1 y 2 a lo largo del tiempo.

La Figura 19 muestra el caso 1 y 2 a través del tiempo. En esta figura los dos casos alimentados con gas natural, se puede ver que aumentando la pureza del MeOH que entra a la etapa de destilación se reduce enormemente la HC. En el caso 1, pese a usar gas natural, la HC es menor en el año 2030 y 2050 que el caso base. Lo mismo pasa en el caso 2, en el año 2030 casi tiene la misma HC que el caso base, y en el 2050 obtiene mejores resultados. El caso 2 obtiene peores resultados que el 1 por ser la energía eléctrica de origen solar. Se espera que para el año 2050 el uso de gas natural en este tipo de operaciones se haya sustituido por la bomba de calor. Pero estos dos supuestos permiten ver claramente como de importante es la pureza que entra en el sistema. En el caso 1 aumentando la pureza desde el 0,1% hasta el 30 en 2030 y 40 en 2050, se ha reducido la HC desde 16.741 kg CO₂eq/t_{cemento} hasta 763 en 2030 y 544 en 2050. En el caso 2 se reduce desde 17.346 kg CO₂eq hasta 1.286, kgCO₂eq, muy cercano a la HC de referencia, y a 986 kg CO₂eq en el 2050.



Figura 20. HC de los casos 3 y 4 a lo largo del tiempo.

En la Figura 20 se muestra la evaluación de los 3 escenarios (status quo, 2030 y 2050) bajo las condiciones de origen de la energía en los casos 3 y 4 en el tiempo, la principal diferencia entre estas fechas es la pureza del MeOH obtenido en la RE. En el status quo la pureza del MeOH al entrar en la destilación es del 0,1%, en el 2030 es del 20% y en el 2050 del 40%. Esta figura sirve de referencia de cómo puede ser este proceso en el futuro, cuando se deje de depender de combustibles fósiles y el proceso esté totalmente electrificado. La energía eólica y solar son dos de las energías renovables que más futuro tienen, así que no sería de extrañar que gran parte de la energía limpia que alimentara un proceso como este vendría de una de estas dos opciones. Como no sería habitual que un proceso estuviese alimentado por un solo tipo de energía eléctrica, esta figura puede dar una idea de los rangos en los que se puede mover la HC de este proceso. Se puede suponer que la HC del proceso tendría un valor entre la HC que proporcionara la eólica y la fotovoltaica. En el caso 3 se puede ver como al estar la etapa de destilación, alimentada por electricidad en vez de por gas, apenas tiene importancia. Se ha pasado de una HC de 715 kg CO₂eq a 83 kg CO₂eq en 2030 y 85 kg CO₂eq en el 2050. En este caso la reducción de la HC no ha sido tan grande, al ser la energía eólica la que menor impacto ambiental tiene de las tres fuentes de energía que se han propuesto para la destilación. Ahora la etapa que más impacto ambiental tiene es la de la fabricación del cemento, debido a los combustibles que utilizan. Esta sería la siguiente mejora que habría que hacer al proceso, sustituir los combustibles fósiles que se utilizan en las cementeras por unos más limpios. En el caso 4, la HC se ha reducido de 5409 kg CO2eq /tcemento a 782 kg CO2eq en 2030 y a 644 kg CO₂eq en 2050, no presenta número tan positivos como los del caso 3, pero ya están por debajo del escenario Base (1011,10 kgCO₂eq/t_{cemento}). Ahora, la etapa que mayor impacto presenta es la de la RE. Puede parecer que en este caso el consumo eléctrico es mayor, pero es el mismo que el del caso anterior. Esto es debido a que el

impacto ambiental de la energía solar es mayor que el de la eólica. De todos modos, ya que un proceso de este tipo se alimentará de una mezcla de energías renovables, sería una buna idea reducir el consumo eléctrico de esta etapa.

La Tabla 14 recoge los estudios encontrados en la bibliografía acerca del impacto ambiental, principalmente la HC, de sistemas de captura y utilización de CO₂. Como se observa, la mayoría de estos estudios dirigidos a plantas CUC, han considerado la absorción con aminas en la etapa de captura de CO₂. Esta revisión bibliográfica ha puesto de manifiesto que el ACV se ha aplicado de manera muy limitada para analizar el impacto en la captura en postcombustión utilizando la tecnología de membranas. Aunque la etapa crítica en los procesos CUC, desde la perspectiva ambiental y económica, es la separación del producto de la RE, como se ha observado en este trabajo, especialmente en el caso de productos que se sintetizan en una concentración muy baja, como es el caso del MeOH (Verma y cols, 2019). La mejora de las eficiencias faradaicas y las tasas de reacción se espera que mejoren rápidamente durante la próxima década (Jouny y cols, 2018), igual que el desarrollo de membranas fabricadas a partir de materiales sostenibles como los biopolímeros (Russo y cols. 2021). En este trabajo se ha analizado el potencial de la tecnología de membranas como alternativa frente al proceso convencional de captura mediante absorción con aminas en un sistema completamente integrado con la RE del CO₂ capturado a productos de valor añadido, para un sector de difícil descarbonización como es la industria cementera.

Tabla 14. Recopilación bibliográfica.				
Referencia	Fuente del CO ₂	Captura	Conversión o Almacenamiento	Producto ER
Corsten y cols. (2013)	Central térmica de carbón y Central de gas natural de ciclo combinado	MEA Oxyfuel	Almacenamiento	
Giordiano y cols. (2018)	Central térmica de carbón	MEA Membranas	-	
Kim y cols. (2019)	Planta de Amoniaco	MEA	Almacenamiento	
Nabil y cols. (2020)	Central de gas natural de ciclo combinado	MEA	RE	CH_2O_2 $CO + H_2$ CH_4 CH_3OH C_2H_4 C_2H_5OH $C_2H_4O_2$ C_3H_8O
Nie y cols. (2011)	Central térmica de carbón	Absorción con MEA Oxyfuel	Almacenamiento	
Rumayor y cols. (2022)	Cementera	MEA	RE	CH ₃ OH
Schreiber y cols. (2009)	Central térmica de carbón	Absorción con MEA	-	-
Von der Assen y cols. (2013)	Centrales térmicas Captura del aire Plantas de cemento Plantas de amoniaco	Absorción con MEA	Reducción fotocatalítica Producción de MeOH con CO ₂ y H ₂ RE	CH ₃ OH CH ₂ O ₂ C ₂ H ₄ O C ₃ H ₆ O
	Biogas			CH ₂ O

		Absorción con MEA		
Giordano y cols. (2017)	Centrales térmicas	Separación Con membrana Polyactive	EOR	-
		Separación con membrana PIM-1		

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha evaluado el potencial de descarbonización de una planta de captura y utilización de CO_2 (CUC) en el sector del cemento. Para ello se ha empleado la herramienta de Análisis de Ciclo de Vida (ACV) y la categoría Huella de Carbono (HC) como indicador para evaluar tantos los beneficios de descarbonización del sistema propuesto. El sistema propuesto incluye, como novedad, la captura con membranas, una alternativa que presenta un gran potencial respecto a la captura con aminas convencional. Además, se ha elegido la tecnología emergente de reducción electroquímica (RE) de CO_2 a metanol (MeOH) realizando un análisis prospectivo que tiene en cuenta el desarrollo tecnológico esperado en las próximas décadas. Los resultados obtenidos han permitido determinar los cuellos de botella en cada una de las etapas incluidas contribuyendo en la toma de decisiones para el futuro desarrollo tecnológico.

La principal ventaja en la HC de la captura con membranas frente a la captura con monoetanolamina (MEA) es que se evitan 59,55 kg de CO₂eq/tCO₂ capturada cuando el proceso es alimentado por energía solar y de 15,26 kg de CO₂eq/tCO₂ capturada cuando el proceso es alimentado por energía de origen eólico. Esta diferencia está asociada al impacto del consumo de calor para absorción y regeneración del absorbente.

Se ha analizado detalladamente el impacto en HC de la fabricación de la membrana. Los resultados indican que el sustrato (poliacronitrilo y poliestireno) es el material con mayor impacto en la HC en la fabricación, suponiendo un 99,5% respecto al impacto del resto de materiales. Los nuevos desarrollos deberían dirigirse hacia el empleo de soportes con menores HC, así como a la disminución del espesor de la membrana.

En este trabajo se ha comparado la fabricación de una membrana polimérica comercial, la membrana PolyActive, una membrana cuyos materiales se obtienen del refinado de petróleo, con una membrana cuyos componentes proceden de fuentes renovables, abundantes y no tóxicos, la membrana ETS-10/IL/CS, con el objetivo de obtener un conocimiento preliminar de las posibilidades de la descarbonización la fabricación de las membranas. Actualmente, la membrana PolyActive tiene unos resultados muy superiores a la membrana de ETS-10/IL/CS desde el punto de vista de la HC. La membrana PolyActive tiene una HC de 6,72 KgCO₂eq/m² de membrana, mientras que la EST-10/IL/Cs presenta una HC de 78,56 KgCO₂eq/m² de membrana. Esto es debido a las diferencias de propiedades intrínsecas como la permeabilidad de CO₂ y la selectividad CO₂/N₂, frente a las membranas compuestas PolyActive, cuya fabricación ya está más cerca de la comercialización. La diferencia de morfología (espesor) y permeabilidad provoca que se necesite una mayor área de la membrana ETS-10/IL/CS frente a la PolyActive.

El empleo de una energía baja en carbono (renovable) es un requisito indispensable para asegurar la viabilidad ambiental del sistema propuesto. Actualmente, la energía que menor HC tiene es la eólica, y se espera que el hipotético futuro mix energético tenga una HC tan baja como ésta. En el presente la HC de este proceso sería de 986 5,59 kgCO₂/t_{cemento} utilizando la energía eólica y una bomba de calor en la destilación, empleando energía solar la HC aumenta hasta los 5409 8,88 KgCO₂/t_{cemento}. Para el 2030 se prevé que su HC sea de 85,8686 y 7821,97 KgCO₂kgCO₂/t_{cemento}, para la energía eólica y solare, respectivamente. En el 2050 los resultados serían de 85,20 y 644 3,79 KgCO₂kgCO₂/t_{cemento}.

Los puntos críticos de la planta CUC evaluada Se deben por tanto al estudio de tecnologías más o menos emergentes, como el diseño de nuevos materiales de membranas o la tecnología de RE de CO₂, siendo las tasas de producción de metanol aún muy bajas, por lo que la etapa con mayor huella de carbono en la utilización es la purificación del metanol, que en este trabajo se ha realizado únicamente por destilación. En este sentido el desarrollo tecnológico debería dirigirse al aumento de la concentración de MeOH obtenido del reactor electroquímico, además de estudiar sistemas de purificación híbridos como la destilación y la pervaporación (Gorri y cols, 2008).

En este trabajo se ha evaluado la huella de carbono, sin embargo, el sistema desarrollado permitiría seguir evaluando otras categorías de impacto que serán de especial relevancia cuando la tecnología de conversión alcance una mayor madurez tecnológica (ej. consumo de recursos, potencial de acidificación, toxicidad humana, etc.).

5. BIBLIOGRAFIA

- AEGE. El sector electrointensivo en España. [Consulta:4 abril 2022]. Disponible: https://www.aege.es/quienes-somos/el-sector-electrointensivo-en-espana/
- Aenor. ISO 14040. Gestión ambiental. Análisis de ciclo de vida. Principios y marco de referencia. (2006a)
- Aenor. ISO 14044. Gestión ambiental. Análisis de ciclo de vida. Requisitos y directrices. (2006b)
- Agrelo, M. 2019. Huella de carbono corporativa vs producto. [Consulta: 31 marzo 2022]. Disponible en: <u>https://www.eco-huella.com/2019/01/HC-corporativa-vs-producto.html</u>.
- Albo, J., Alvarez-Guerra, M., Castaño, P., & Irabien, A. Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol. Green Chemistry, 17(4), 2304-2324. (2015).
- Alvarez-Guerra, M.; Irabien, A. Design of ionic liquids: An ecotoxicity (Vibrio fischeri) discrimination approach. Green Chemistry, 13, 1507-1516 (2011).
- Alper, E., & Yuksel Orhan, O. CO₂ utilization: Developments in conversion processes. *Petroleum*, *3*(1), 109-126. (2017).
- Arce, Lucía, separación de los gases CO₂/N₂ mediante membranas de quitosano/ets-10/líquido iónico, Proyecto Fin de Carrera para acceder al título de Ingeniero Técnico Industrial, rama Química industrial, Universidad de Cantabria (2013).
- BOE. Real Decreto-ley 20/2018, de 7 de diciembre, de medidas urgentes para el impulso de la competitividad económica en el sector de la industria y el comercio en España. Boletín Oficial del Estado, 296, de 8 de diciembre de 2018. https://www.boe.es/eli/es/rdl/2018/12/07/20
- BOE. Real Decreto 1106/2020, de 15 de diciembre, por el que se regula el Estatuto de los consumidores electrointensivos. Boletín Oficial del Estado, 328, de 17 de diciembre de 2020. <u>https://www.boe.es/eli/es/rd/2020/12/15/1106</u>
- Bui, M., Adjiman, C., Bardow, A., Anthony, E., Boston, A., & Brown, S. et al. Carbon capture and storage (CCS): the way forward. Energy &Amp; Environmental Science, 11(5), 1062-1176. (2018).
- Bosoaga, A., Masek, O., & Oakey, J. CO₂ Capture Technologies for Cement Industry. Energy Procedia, 1(1), 133-140. (2009).
- Bouma, R., Vercauteren, F., van Os, P., Goetheer, E., Berstad, D., & Anantharaman, R. Membrane-assisted CO₂ Liquefaction: Performance Modelling of CO₂ Capture from Flue Gas in Cement Production. Energy Procedia, 114, 72-80. (2017).
- Brinkmann, T., Pohlmann, J., Withalm, U., Wind, J., & Wolff, T. Theoretical and Experimental Investigations of Flat Sheet Membrane Module Types for High Capacity Gas Separation Applications. Chemie Ingenieur Technik, 85(8), 1210-1220. (2013).

- Brinkmann, T., Lillepärg, J., Notzke, H., Pohlmann, J., Shishatskiy, S., Wind, J., & Wolff,
 T. Development of CO₂ Selective Poly(Ethylene Oxide)-Based Membranes: From Laboratory to Pilot Plant Scale. Engineering 3 (2017) 485–493 (2017).
- Casado, C.; Amghouz, Z.; García, J.R.; Boulahya, K.; González-Calbet, J.M.; Téllez, C.; Coronas, J. Synthesis and characterization of microporous titanosilicate ETS-10 obtained with different Ti sources. Materials Research Bulletin, 44, 1225-1231 (2009).
- Casado-Coterillo, C., del Mar López-Guerrero, M., & Irabien, Á. Synthesis and Characterisation of ETS-10/Acetate-based Ionic Liquid/Chitosan Mixed Matrix Membranes for CO₂/N₂ Permeation. Membranes, 4(2), 287-301. (2014).
- Chauvy, R., Meunier, N., Thomas, D. and De Weireld, G. Selecting emerging CO₂ utilization products for short- to mid-term deployment. Applied Energy, 236, pp.662-680. (2019).
- Chlang, T., & Luyben, W. Comparison of energy consumption in five heat-integrated distillation configurations. Industrial & Amp; Engineering Chemistry Process Design And Development, 22(2), 175-179. (1983).
- Corsten, M., Ramírez, A., Shen, L., Koornneef, J., & Faaij, A. Environmental impact assessment of CCS chains Lessons learned and limitations from LCA literature. International Journal Of Greenhouse Gas Control, 13, 59-71. (2013).
- Cuéllar-Franca, R., & Azapagic, A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. (2014).
- de Pee, A., Pinerr, D., Roelofsen, O., Somers, K., Speelman, E., Witteveen, M. Decarbonization of industrial sectors: the next frontier. (2018).
- El-Azzami, L.A.; Grulke, E.A. Carbon dioxide separation from hydrogen and nitrogen by fixed facilitated transport in swollen chitosan membranes. Journal of Membrane Sciences, 323, 225-234 (2008).
- ETC. Mission Possible. Reaching net-zero carbon emissions from harder-to-abate sectors by mid-century. (2018).
- Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Palomino, M., Valencia, S., & Irabien, A. Permselectivity improvement in membranes for CO₂/N₂ separation. Separation and Purification Technology, 157, 102–111. (2016).
- Ganesh, I. Electrochemical conversion of carbon dioxide into renewable fuel chemicals. The role of nanomaterials and the commercialization. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 59, 1269-1297. (2016).
- Garside, M. (2022). Cement production global 2021 | Statista. [Consulta: 3 junio 2022], Disponible en: <u>https://www.statista.com/statistics/1087115/global-cement-production-volume/</u>
- Gascon, J., Kapteijn, F., Zornoza, B., Sebastián, V., Casado, C. and Coronas, J. Practical Approach to Zeolitic Membranes and Coatings: State of the Art, Opportunities, Barriers, and Future Perspectives. Chemistry of Materials, 24(15), pp.2829-2844. (2012).

- Gassnova. Carbon capture_Reducing the CO₂ emissions at Norcem. [Consulta: 8 junio 2022]. Disponible en: <u>https://ccsnorway.com/the-project/</u>
- GCCSI. World's largest capture pilot plant for cement commissioned in China. [Consulta: 8 junio 2022]. Disponible en: <u>https://www.globalccsinstitute.com/</u>
- Giordano, L., Roizard, D., Bounaceur, R., & Favre, E. Evaluating the effects of CO₂ capture benchmarks on efficiency and costs of membrane systems for post-combustion capture: A parametric simulation study. International Journal of Greenhouse Gas Control 63 (2017) 449–461. (2017).
- Giordano, L., Roizard, D., & Favre, E. Life cycle assessment of post-combustion CO₂ capture: A comparison between membrane separation and chemical absorption processes. International Journal Of Greenhouse Gas Control, 68, 146-163. (2018).
- Gorri, D., De Angelis, M., Giacinti Baschetti, M. and Sarti, G., Water and methanol permeation through short-side-chain perfluorosulphonic acid ionomeric membranes. Journal of Membrane Science, 322(2), pp.383-391. (2008).
- Han, Y., Salim, W., Chen, K., Wu, D. and Ho, W. Field trial of spiral-wound facilitated transport membrane module for CO₂ capture from flue gas. Journal of Membrane Science, 575, pp.242-251. (2019).
- Hills, T., Leeson, D., Florin, N., & Fennell, P. Carbon Capture in the Cement Industry: Technologies, Progress, and Retrofitting. Environmental Science & Amp; Technology, 50(1), 368-377. (2015).
- IEA. Technology Roadmap for Cement. Low-Carbon Transition in the Cement Industry. (2018)
- IEA. Industry direct CO₂ emissions in the Sustainable Development Scenario, 2000-2030 Charts – Data & Statistics – [Consulta: 3 junio 2021]. Disponible en: <u>https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/industry-direct-co2-emissions-in-the-sustainable-development-scenario-2000-2030</u>
- IPCC. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp. (2013).
- Janakiram, S., Santinelli, F., Costi, R., Lindbråthen, A., Nardelli, G., & Milkowski, K. et al. Field trial of hollow fiber modules of hybrid facilitated transport membranes for flue gas CO₂ capture in cement industry. Chemical Engineering Journal, 413, 127-405. (2021).
- Jhong, H., Ma, S., Kenis, P. Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities. Current Opinion In Chemical Engineering, 2(2), 191-199. (2013).
- Jouny, M.; Luc, W.; Jiao, F. General Techno-Economic Analysis of CO₂ Electrolysis Systems. Ind. Eng. Chem. Res. 57, 2165–2177. (2018).

- Kim, Y., Lim, S., Jung, K. and Park, J. Process-based life cycle CO₂ assessment of an ammonia-based carbon capture and storage system. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 76, pp.223-232. (2019).
- Merkel, T., Lin, H., Wei, X. and Baker, R. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. Journal of Membrane Science, 359(1-2), pp.126-139. (2010).
- Mineral Products Association. Options for Switching UK Cement Production Sites to Near Zero CO₂ Emission Fuel: Technical and Financial Feasibility, 2019, No. October (2019).
- Mores, P., Scenna, N., Mussati, S. Post-combustion CO₂ capture process: Equilibrium stage mathematical model of the chemical absorption of CO₂ into monoethanolamine (MEA) aqueous solution. Chemical Engineering Research And Design, 89(9), 1587-1599. (2011).
- Müller, L., Kätelhön, A., Bringezu, S., McCoy, S., Suh, S., Edwards, R. y cols. The carbon footprint of the carbon feedstock CO₂. Energy &Amp; Environmental Science, 13(9), 2979-2992. (2020).
- Nabil, S., McCoy, S., & Kibria, M. Comparative life cycle assessment of electrochemical upgrading of CO₂ to fuels and feedstocks. Green Chemistry, 23(2), 867-880. (2021).
- Nagy, T., & Mizsey, P. Model verification and analysis of the CO₂-MEA absorber–desorber system. International Journal of Greenhouse Gas Control 39 (2015) 236–244 (2015).
- Navajas, A., Mittal, N., Rangnekar, N., Zhang, H., Cornejo, A., Gandía, L., Tsapatsis, M. Environmental Evaluation of the Improvements for Industrial Scaling of Zeolite Membrane Manufacturing by Life Cycle Assessment. ACS Sustainable Chemistry &Amp; Engineering, 6(11), 15773-15780. (2018).
- Nie, Z., Korre, A., & Durucan, S. Life cycle modelling and comparative assessment of the environmental impacts of oxy-fuel and post-combustion CO₂ capture, transport and injection processes. Energy Procedia, 4, 2510-2517. (2011).
- Romero Nieto, D., Lindbråthen, A. and Hägg, M. Effect of Water Interactions on Polyvinylamine at Different pHs for Membrane Gas Separation. ACS Omega, 2(11), pp.8388-8400. (2017).
- Russo, F., Galiano, F., Iulianelli, A., Basile, A. and Figoli, A. Biopolymers for sustainable membranes in CO₂ separation: a review. Fuel Processing Technology, 213, p.106643. (2021).
- Olah, G., Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. Angewandte Chemie International Edition, 44(18), pp.2636-2639. (2005).
- Olah, G., Prakash, G. and Goeppert, A., Anthropogenic Chemical Carbon Cycle for a Sustainable Future. Journal of the American Chemical Society, 133(33), pp.12881-12898. (2011).

- Oloman, C. Li, H., Electrochemical Processing of Carbon Dioxide. *ChemSusChem*, 1(5), pp.385-391. (2008).
- Pabby, A., Rizvi, S. and Sastre Requena, A., (2015). Handbook of membrane separations:SastreChemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications. 2nd ed.
- Piccinno, F., Hischier, R., Seeger, S. Som, C. From laboratory to industrial scale: a scale-up framework for chemical processes in life cycle assessment studies. Journal of Cleaner Production, 135, pp.1085-1097. (2016).
- Plaza, M., Martínez, S. and Rubiera, F. CO₂ Capture, Use, and Storage in the Cement Industry: State of the Art and Expectations. Energies, 13(21), p.5692. (2020).
- Ramírez-Valencia, L., Bailón-García, E., Carrasco-Marín, F. and Pérez-Cadenas, A., From CO₂ to Value-Added Products: A Review about Carbon-Based Materials for Electro-Chemical CO₂ Conversion. Catalysts, 11(3), p.351. (2021).
- Rumayor, M., Fernández-González, J., Domínguez-Ramos, A. Irabien, A., Deep Decarbonization of the Cement Sector: A Prospective Environmental Assessment of CO₂ Recycling to Methanol. ACS Sustainable Chemistry & amp; Engineering, 10(1), pp.267-278. (2021).
- Rumayor, M., Dominguez-Ramos, A. and Irabien, A., Innovative alternatives to methanol manufacture: Carbon footprint assessment. Journal of Cleaner Production, 225, pp.426-434. (2019).Santos, E.; Rodríguez-Fernández, E.; Casado-Coterillo, C.; Irabien, Á. Hybrid ionic liquid-chitosan membranes for CO₂ separation: Mechanical and thermal behavior. Int. J. Chem. React. Eng. 14, 713-718 (2016).
- Santos, E.; Albo, J.; Irabien, A. Acetate based Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs) for CO₂ separation: Influence of the temperature. Journal of Membrane Science, 452, 277-283 (2014).

Simakov, S. Renewable Synthetic Fuels and Chemicals from Carbon Dioxide: Fundamentals, Catalysis, Design Considerations and Techno- logical Challenges: Electrocatalytic Reduction of CO₂; Springer, (2017).

Technology Readiness Levels.

https://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/h2020/wp/2014_2015/annexes/h2020-wp1415-annex-g-trl_en.pdf 2020.

Thonemann, N.; Schulte, A.; Maga, D. How to Conduct Prospective Life Cycle Assessment for Emerging Technologies? A Systematic Review and Methodological Guidance. Sustainability (Switzerland), 12 (3), 1–23. (2020)

6. ANEXO

Fungibles	Factor de impacto (kgCO2eq/kg)	Base de datos
Agua	1,67E-03	GaBI
Caliza	6,25E-03	GaBI
Calor de gas natural	7,21E-02	GaBI
Diclorometano	9,00	GaBI
Dióxido de Carbono	1,00	OpenLCA
Electricidad	9,83E-03	OpenLCA
Energía eólica	1,18E-04	OpenLCA
Energía solar	8,64E-04	OpenLCA
Hidrogeno	2,00	GaBI
Membrana	6,72	Calculado
Metanol	0,58	GaBI
Monoetanolamina	3,28	GaBI
Oxígeno	0,14	GaBI
Poliacronitrilo	2,46	GaBI
Polidimetilsiloxano	2,72	GaBI
Polietilenglicol	2,18	GaBI
Poliftalatio de butileno	4,80	GaBI
Polipropileno	2,10	GaBI
PolyActive TM	2,78	Calculado
Polyester	1,54	GaBI

Tabla A1. Factores de impacto de los compuestos-

Materiales de la membrana				
Material	Espesor (µm)	Volumen (m ³)	Masa (kg)	Densidad (kg/m ³)
PolyActive	0,07	7,00E-08	8,20E-05	1171,40
PDMS	0,2	2,00E-07	1,93E-04	965,00
PAC	40	3,68E-05	2,99E-02	813.70
Poliéster	40	4,00E-05	5,48E-02	1370,00
Diclorometano	-	3,70E-09	4,92E-06	1330,00

Tabla A2. Materiales que forman de la membrana PolyActive 1500.

		Unidades	status quo	2030	2050
		Entradas			
	Caliza	kg/t		1270,00	
Cementera	Calor	kWh/t		3800,00	
	Electricidad	MJ/t		120,00	
	E_{cap}	kWh/t		206,64	
Captura de CO ₂	Membrana	m²/t		0,08	
Reducción electroquímica	Agua	kg/t		1174,82	
	E_{conv}	kWh/t	8610,84	7325,64	6082,02
Compresor	E _{comp}	kWh/t	892,08	873,18	801,36
Destilación	Calor	MJ/t	234057,60	9884,70	6701,94
		Salidas			
Cementera	Cemento (UF)	kg		1000	
Captura de CO ₂	Emisión directa	kg CO ₂		67,20	
C errer	Hidrógeno	kg/t	49,14	49,14	41,58
Compresor	Oxígeno	kg/t	963,90	948,78	907,20
Destilación	Metanol	kg/t	359,25	359,25	359,25

Tabla A3. Inventario de entradas y salidas al sistema para los tres escenarios supuestos.

		status quo	2030	2050	
	Caliza		7,94		
Cementera	Calor		270,67		
	Electricidad		68,43		
	Emisión directa		67,20		
Captura de CO ₂	Electricidad		2,03		
	Membrana	0,31			
Reducción	Agua		1,96		
electroquímica	Electricidad	84,64	72,01	59,79	
Compresor	Electricidad	8,77	8,58	7,88	
Destilación	Calor	16671,92	704,09	477,38	
	Hidrógeno	-98,28	-98,28	-83,16	
Productos	Metanol	-206,93	-206,93	-206,93	
	Oxígeno	-137,49	-135,33	-129,40	
Total		16741,18	762,68	544,10	

Tabla A4. HC desglosada del Caso 1 en kgCO2eq.

		Status Quo	2030	2050
	Caliza		7,94	
Cementera	Calor		270,67	
	Electricidad		68,43	
	Emisión directa		67,20	
Captura de CO ₂	Electricidad	14,90		
	Membrana	0,31		
Reducción	Agua		1,96	
electroquímica	Electricidad	620,84	528,18	438,51
Compresor	Electricidad	64,32	62,96	57,78
Destilación	Calor	16671,92	704,09	477,38
	Hidrógeno	-98,28	-98,28	-83,16
Productos	Metanol	-206,93	-206,93	-206,93
	Oxígeno	-137,49	-135,33	-129,40
Total		17345,80	1286,09	985,59

Tabla A5. HC desglosada del Caso 2 en kgCO₂eq.

		Status Quo	2030	2050		
	Caliza		7,94			
Cementera	Calor		270,67			
	Electricidad		68,43			
Contorna da	Emisión directa		67,20			
Captura de CO ₂	Electricidad	2,03				
	Membrana	0,31				
Reducción	Agua		1,96			
electroquímica	Electricidad	84,64	72,01	59,79		
Compresor	Electricidad	8,77	8,58	7,88		
Destilación	Calor	645,56	27,26	18,48		
	Hidrógeno	-98,28	-98,28	-83,16		
Productos	Metanol	-206,93	-206,93	-206,93		
	Oxígeno	-137,49	-135,33	-129,40		
Total		714,82	85,86	85,20		

Tabla A6. HC desglosada del Caso 3 en kgCO₂eq.

		Status Quo	2030	2050		
	Caliza		7,94			
Cementera	Calor		270,67			
	Electricidad		68,43			
	Emisión directa		67,20			
Captura de CO ₂	Electricidad	14,90				
	Membrana	0,31				
Reducción	Agua		1,96			
electroquímica	Electricidad	620,84	528,18	438,51		
Compresor	Electricidad	64,32	62,96	57,78		
Destilación	Calor	4735,00	199,97	135,58		
	Hidrógeno	-98,28	-98,28	-83,16		
Productos	Metanol	-206,93	-206,93	-206,93		
	Oxígeno	-137,49	-135,33	-129,40		
Total		5408,88	781,97	643,79		

Tabla A7. HC desglosada del Caso 4 en kgCO2eq.