El Hidrógeno y el Litio Actores Fundamentales en la Transición Energética

EDITOR
Teresa Perez y Miguel Laborde

PUBLICADO POR

ANCEFN
Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

SERIE PUBLICACIONES CIENTÍFICAS N° 18 (2023)

El hidrógeno y el Litio Actores Fundamentales en la Transición Energética

Agradecemos la colaboración de:

Y-TEC

innovat
UVT de CONICET

EDITORES
Teresa Pérez y Miguel Laborde

PUBLICADO POR

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales [ANCEFN]

SERIE: PUBLICACIONES CIENTIFICAS N° 18 (2023)

Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales
El hidrógeno y el litio : actores fundamentales en la transición energética / editado por Teresa Perez ; Miguel Angel Laborde. - 1a ed adaptada. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : ANCEFN - Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 2023.
Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online
ISBN 978-987-4111-26-5

1. Energía. 2. Hidrógeno. I. Perez, Teresa, ed. II. Laborde, Miguel Angel, ed. III. Título.
CDD 333.7911

Fecha de catalogación: octubre 2023

Esta publicación es propiedad de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

ISBN ISBN 978-987-4111-26-5

Primera edición, Buenos Aires,

Copyright © by Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Toda la correspondencia referida a esta publicación debe dirigirse a:
All enquires regarding this publication should be addressed to:
Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
Av. Alvear 1711, 4º piso, (1014) Buenos Aires.
E-mail: biblio@ancefn.org.ar
Sitio web: www.ancefn.org.ar

Queda hecho el depósito previsto por la Ley 11.723

Todos los derechos reservados. Ninguna parte de esta obra puede ser reproducida o transmitida en cualquier forma o por cualquier medio electrónico o mecánico, incluyendo fotocopiado, grabación o cualquier otro sistema de archivo y recuperación de información, sin el previo permiso por escrito de la Academia.

ÍNDICE

PREFACIO..... 1

LISTADO DE AUTORES..... 5

PARTE 1: HIDROGENO
.
CAPITULO 1-1
Miguel Laborde: Introducción y características fisicoquímicas del Hidrógeno..... 7

CAPITULO 1-2
Nora Nichio, Laura Cornaglia, Norma Amadeo: Métodos de producción de Hidrógeno a partir de hidrocarburos y biomasa. Captura de CO_2..... 11

CAPITULO 1-3
María José Lavorante. Obtención de Hidrógeno a Partir de la Electrólisis del Agua..... 42

CAPITULO 1-4
Daniel O. Borio: Aplicaciones Industriales del H_2: el doble desafío de aumentar la producción y disminuir la intensidad de carbono..... 69

CAPITULO 1-5
Eduardo López González, José Alfredo Iranzo Paricio, Christian Suárez Soria, Rosa Rengel Gálvez: Pilas de combustible de electrolito de membrana polimerica (PEM)..... 87

CAPITULO 1-6
Guillermina Amica, Gabriel O. Meyer, Fabiana C. Gennari: Almacenamiento de Hidrógeno 117

CAPITULO 1-7
Mariano Kappes, Teresa Perez: Transporte de Hidrógeno..... 144

PARTE 2; LITIO

CAPITULO 2-1
Daniel Ernesto Galli: Extracción y procesamiento de salmueras naturales portadoras de Litio..... 170

CAPITULO 2-2
Arnaldo Visintin, Fabio Saccone: Presente y perspectivas de futuro de las tecnologías de Litio, especialmente, en Argentina..... 194

MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE HIDROCARBUROS Y BIOMASA. CAPTURA DE CO_2

Nora Nichio[1,], Laura Cornaglia[2], Norma Amadeo[3]*

[1] Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP)—CONICET,
Calle 47, 257, La Plata 1900, Argentina
Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (UNLP),
Calle 1 esq. 47, La Plata 1900, Argentina
[2] Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE, Universidad Nacional Del Litoral, CONICET, Facultad de Ingeniería Química,
Santiago Del Estero, 2829-3000, Santa Fe, Argentina
[3] Laboratorio de Proceso Catalíticos, Instituto de Tecnologías Del Hidrógeno y Energías Sostenibles (ITHES), UBA-CONICET, Facultad de Ingeniería, Pabellón de Industrias,
Ciudad Universitaria, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 1428, Argentina
*nnichio@quimica.unlp.edu.ar

Resumen

En este capítulo se presentan, los procesos de obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos. Actualmente, casi el 80% de la demanda mundial de hidrógeno es abastecida por combustibles fósiles y aproximadamente la mitad proviene del gas natural. Entre los procesos descriptos se encuentra el reformado del gas natural, por ser el proceso más extendido para producir hidrógeno, y se describen sus tres variantes: reformado con vapor usando agua como oxidante y fuente de hidrógeno, oxidación parcial usando oxígeno como oxidante, o una combinación de ambos llamada reformado autotérmico.

El carbón también es una alternativa para producir hidrógeno (hidrógeno marrón). El principal factor a considerar son las altas emisiones de CO_2 en la producción de H_2 en comparación con otros métodos.

Posteriormente, en el capítulo se presenta a la biomasa como una fuente de energía alternativa que es considerada indispensable en los debates energéticos por su enorme potencial en la producción de biocombustibles para el transporte, la electricidad y el calor. Se describen los diversos métodos de procesamiento de biomasa con fines energéticos. Entre ellos, se mencionan procesos bioquímicos que permiten su transformación en compuestos como el bioetanol. El bioetanol, se puede emplear como aditivo en naftas, y para obtener hidrógeno a partir de procesos de reformado o electrólisis.

Para la descarbonización de las actividades humanas productivas, las soluciones de captura de CO_2 son un componente necesario en los procesos

de generación de energía, las industrias del cemento, el acero y productos químicos, y en particular en la producción de hidrógeno azul donde se acopla el proceso de reformado con la captura de CO_2. En este capítulo se presentan las distintas tecnologías en desarrollo actualmente.

Palabras claves: hidrocarburos, reformado, gasificación, biomasa, captura de CO_2

Abstract

Hydrogen production methods from hydrocarbons and biomass. CO_2 capture. This chapter presents the processes for obtaining hydrogen from hydrocarbons. Currently, almost 80% of the world demand for hydrogen is supplied by fossil fuels and approximately half comes from natural gas.

Among the processes described, the reforming of natural gas is the most widespread process to produce hydrogen, and the three variants are described: reforming with steam using water as an oxidant and a source of hydrogen, partial oxidation using oxygen as an oxidant, or a combination of both called autothermal reforming.

Coal is also an alternative to produce hydrogen (brown hydrogen). The main factor to consider is the high CO_2 emissions in H_2 production compared to other methods.

Afterward, in the chapter biomass is presented as an alternative energy source that is considered essential in energy debates due to its enormous potential in producing biofuels for transport, electricity, and heat. The various methods of biomass processing for energy purposes are described. Among them, biochemical processes that allow its transformation into compounds such as bioethanol are mentioned. Bioethanol can be used as an additive in gasoline or to obtain hydrogen from reforming or electrolysis processes.

For the decarbonization of productive human activities, CO_2 capture is a necessary component in power generation processes, the cement, steel, and chemical industries, and in particular in the production of blue hydrogen which is coupled with the reforming process with the capture of CO_2. This chapter presents the different technologies currently under development.

Keywords: hydrocarbons, reforming, gasification, biomass, CO_2 capture.

INTRODUCCIÓN

En el contexto de la transición energética hacia emisiones netas cero en el 2050, el hidrógeno constituye un eslabón muy importante de la pirámide de cambios (cambios de eficiencia energética y cambios en los combustibles). De acuerdo con las estimaciones de IEA, el hidrógeno contribuirá con un 6% del total de reducción de emisiones al 2050; siendo las más importantes la incorporación de renovables y la electrificación.

El hidrógeno no existe como tal en estado libre, sino que se encuentra unido a otros átomos en los hidrocarburos, la biomasa y el agua. Para su obtención de cualquiera de estas tres fuentes se requiere del consumo de energía.

El hidrógeno se emplea como materia prima desde hace varias décadas para producir amoníaco-urea, aceros especiales, metanol y en las refinerías; y se produce in situ. Se obtiene principalmente a partir de gas natural y carbón. Como vector energético tiene variadas aplicaciones: almacenador de energía, combustible en un motor de combustión interna, alimentación a una pila de combustible para generar energía eléctrica.

El hidrógeno posee ciertas propiedades fisicoquímicas que hacen que su almacenamiento y transporte sean aún un desafío en aquellos proyectos en los cuales su aplicación esté alejada de la fuente de producción:

El contenido energético por unidad de masa del hidrógeno es casi 3 veces mayor que el de los combustibles líquidos, pero su baja densidad a temperatura ambiente (0,09 kg/m3) provoca que el contenido energético del hidrógeno por unidad de volumen sea muy inferior al de los combustibles líquidos.

Además, la difusividad del hidrógeno es muy elevada y esto lo hace permeable a diversos materiales. Desde el punto de vista de la seguridad, si bien existe experiencia industrial y normativa para su manejo, el hidrógeno posee un amplio rango de ignición con una velocidad de propagación de llama elevada y su capacidad para difundir fácilmente puede generar fragilización en el acero y otros materiales.

Por estas razones, uno de los principales cuellos de botella para su aplicación a gran escala como vector energético es el almacenamiento y transporte.

Dentro de la región Latinoamérica y Caribe, Argentina, Brasil, Chile, Colombia, México y Trinidad y Tobago representan alrededor del 87% de la demanda de hidrógeno. En 2021 la demanda total de hidrógeno en la región se situó en 4,3 Mt H_2, en torno al 5% del total mundial (94 Mt). El hidrógeno que se consume actualmente se produce principalmente mediante reformado con vapor

de gas natural (hidrógeno gris).

1. Hidrógeno a partir de hidrocarburos

Actualmente, casi el 80% de la demanda mundial de hidrógeno es abastecida por combustibles fósiles y aproximadamente la mitad proviene del gas natural siendo metano el principal componente [1]. El gas de síntesis (Syngas) es una mezcla de Hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono. Es un intermediario en la industria química para la producción de un gran número de químicos, combustibles y calor, además de Hidrógeno y monóxido de carbono. Por lo que es posible afirmar que el gas natural es la principal fuente de producción de Syngas con contenido de hidrógeno, a partir del reformado de metano (SMR), cuyo destino final es el de materia prima en las industrias de amoníaco y metanol y en refinerías. De los 90 millones de toneladas (MTPA) que, se estima, es la producción mundial de Hidrógeno, el reformado de gas natural representa alrededor de las tres cuartas partes, utilizando alrededor del 6% del uso mundial de gas natural. Le sigue el carbón (hidrogeno marrón) principalmente utilizado en China por su abundancia, representando aproximadamente el 23% de la producción mundial de Hidrógeno y utilizando alrededor del 2% del uso mundial de carbón. El petróleo representa el resto de las fuentes dedicadas a la producción de H_2 de combustibles fósiles [2].

La dependencia del gas natural y del carbón hace que hoy en día, la producción de hidrógeno genera emisiones significativas de CO_2. Las relaciones de emisión se encuentran en torno a las 10 toneladas de dióxido de carbono por tonelada de hidrógeno (tCO_2/tH_2) producido de gas natural, 12 tCO_2/tH_2 de derivados del petróleo y 19 tCO_2/tH_2 de carbón. Esto resulta en una formación total de CO_2 de 830 $MtCO_2$/año, correspondientes a las emisiones combinadas de CO_2 de Indonesia y el Reino Unido. La mayor parte de este CO_2 se emite a la atmósfera, aunque en la unidad de SMR (steam methane reforming), que forma parte de las plantas de amoníaco/urea, el CO_2 contenido en el Syngas producido (alrededor de 130 $MtCO_2$ cada año) es utilizado como materia prima en la producción de Urea (principal fertilizante Nitrogenado), similarmente ocurre con el proceso de producción de Metanol. De todas maneras, ambos procesos no son neutrales en carbono, lo que implica la necesidad de montar unidades de captura adicionales para alcanzar dicho objetivo.

1.1. Reformado de gas natural / metano

El reformado es el proceso más extendido para producir hidrógeno a partir de gas natural, siendo metano el principal componente. El gas natural es rentable y efectivo para la producción de H_2 en comparación con otros combustibles fósiles, en parte porque es fácil de obtener, fácil de administrar y tiene una alta proporción de H_2 a carbono, que reduce la formación del subproducto CO_2. Existen tres variantes: reformado con vapor (SR) usando agua como oxidante y fuente de hidrógeno, oxidación parcial (POX) usando oxígeno

como oxidante, o una combinación de ambos llamada reformado autotérmico (ATR).
La reacción de reformado con vapor de metano (R1)

R1: $CH_4(g)+H_2O(g) \rightarrow 3H_2(g)+CO(g)$
emplea un catalizador a base de Níquel, y da como resultado un producto con una relación H_2/CO cercana a 3. La adición de oxígeno en ATR y POX da una menor relación H_2/CO. A su vez la relación H_2/CO se puede variar en un rango más amplio, ya que las reacciones de reformado están acopladas a la reacción de cambio de gas de agua (R2).

R2 : $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

En la fabricación de hidrógeno, el proceso de reformado es seguido por la reacción de cambio de gas de agua (R2) (Reacción "Shift") en presencia de un catalizador de hierro y /o cobre (210–330°C) para asegurar una mayor conversión de monóxido de carbono. La reacción de reformado de metano con vapor debe llevarse a cabo a altas temperaturas (450 – 950 °C) y presión del orden de los 20 a 30 bar para lograr la máxima conversión.

La tecnología SR es la ruta más antigua y factible para convertir CH_4 en H_2, debido al alto valor de la relación H_2/C. La reacción es endotérmica (requiere de calor) y ocurre entre el H_2O y el CH_4, en presencia de un catalizador sólido en base a níquel, produciendo Syngas, gas de síntesis, en una relación H_2/CO de 3:1, como se mencionó previamente. Debido a la alta demanda de calor para que ocurra la reacción, los tubos que contienen el catalizador y conforman el Horno de reformado operan a altas temperaturas (800–1.100 °C) mediante quemadores con llama sobre los tubos, con distinta disposición de acuerdo a la tecnología de diseño. Estos quemadores consumen parte del Gas Natural del proceso produciendo gases de combustión que escapan por la chimenea del horno y generan parte de las emisiones del CO_2. Asimismo, el vapor generalmente se alimenta en exceso, en una relación de vapor a metano de 2.5 a 3.0. para reducir la formación de coque [3]. El SR es una tecnología muy madura con más de 500 plantas operativas en el mundo con tamaños que alcanzan hasta las 1000 Toneladas por hora, con mejoras continuas que han resultado en plantas de gran escala con menor costo de capital y procesos más eficientes.

El proceso de reformado de metano con vapor consta de cuatro fases principales (Fig. 1). Para eliminar los compuestos de azufre, el gas natural primero se trata catalíticamente con H_2. Luego se reforma pasándolo a través de un catalizador de níquel sobre alúmina mientras se mezcla con vapor. Esto produce CO_2 y H_2. Luego, el CO se convierte en H_2 y CO_2 adicionales, a través de la reacción de cambio de gas H_2O (Shift). Finalmente, el H_2 de alta pureza se recupera después de una purificación mediante distintas tecnologías: absorción (PSA) o membrana. Actualmente, el dióxido de carbono (CO_2) se ventea a la atmósfera en la mayoría de los casos, pero existen opciones en etapa de

implementación incipiente para capturarlo en plantas centralizadas para su posterior secuestro. La corriente de salida de PSA se usa para formar parte del combustible que se quema en el reformador, proporcionando la energía térmica necesaria.

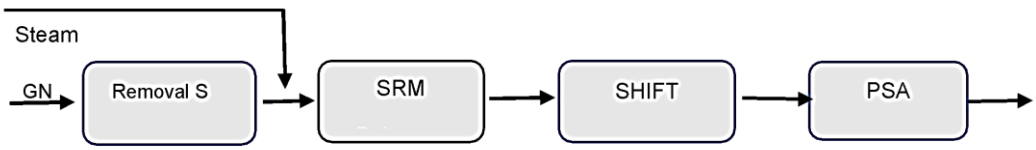

Fig.1. Proceso de reformado con vapor de Gas Natural (GN)

La reacción de reformado con vapor se introdujo en la industria hace más de 80 años, aunque no había sido objeto de muchos estudios científicos. El proceso de reformado se adoptó principalmente en EE. UU., donde el gas estaba fácilmente disponible como materia prima, mientras que los reformadores en Europa estaban destinados inicialmente para operar con propano y gas licuado (GLP).

La primera patente de un reformador tubular que utiliza catalizadores de níquel soportados fue obtenida por BASF en 1912. Una patente posterior (1928) trató de un reactor tubular calentado, bajo licencia de Standard Oil, en Nueva Jersey, y el primer reformador industrial se inició en Baton Rouge en 1930. Seis años más tarde, se encargó el primer reformador Imperial Chemical Industries - ICI en Billingham.

El avance industrial de la tecnología de reformado con vapor se produjo en 1962, cuando ICI logró poner en funcionamiento dos reformadores tubulares a presión (15 bar) utilizando nafta como materia prima. El reformador diseñado por Topsoe se inició en 1956 y el primero a nafta, también por Topsoe, en 1965, seguido por una planta de hidrógeno en 1966 operando a 42 bares. La introducción del reformado a alta presión significó que el consumo de energía en la síntesis de amoníaco podría reducirse significativamente. Como resultado, una serie de plantas de amoníaco a base de gas natural fueron construidas en los EE. UU., principalmente por MW Kellogg a mediados de la década de 1960. La tecnología de reformado de Topsoe fue pionera en un tamaño de planta piloto monotubo durante la década de 1960 utilizando nafta. El progreso en la tecnología de reformado con vapor ha resultado en plantas menos costosas, en parte debido a mejores materiales para los tubos reformadores, mejor control de los límites de formación de carbono, y mejores catalizadores y conceptos de proceso con alta flexibilidad de materia prima.

1.2. Oxidación parcial

La oxidación parcial (POX) se utiliza para obtener hidrógeno a partir de hidrocarburos. En todos los casos, se forma un gas de síntesis compuesto principalmente, como se ha mencionado, de monóxido de carbono e hidrógeno, luego, si el hidrógeno puro es el producto deseado, se convierte el CO en hidrógeno y CO_2 a partir de la reacción de cambio de gas de agua, R2 (WGS). El gas natural se oxida parcialmente con oxígeno en un reactor de alta presión con revestimiento refractario [3]. La relación O_2/carbono se establece estrictamente para maximizar el rendimiento de H_2 y CO, mientras se mantiene un nivel adecuado de metano residual y CO_2, y se minimiza la formación de hollín. Se dispone de una instalación aguas abajo para eliminar la gran cantidad de calor producido por la reacción de oxidación, convertir CO en H_2, eliminar el CO_2 y purificar el producto H_2. Este proceso requiere la presencia de una fuente de O_2, que normalmente se obtiene incorporando una planta de separación de aire. Por el contrario, se puede usar aire en lugar de O_2, y el producto H_2 se puede recuperar a partir de N_2 y otros gases mediante la difusión en paladio (Figura 2). La oxidación parcial también puede ocurrir en presencia de un catalizador de oxidación, lo que se conoce como oxidación parcial catalítica (COP). La oxidación parcial catalítica del metano utiliza cantidades subestequiométricas de oxígeno en una reacción altamente exotérmica para producir gas de síntesis en una relación H_2/CO = 0,5. La estequiometria de la reacción COP es:

R3: $CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$

La principal ventaja de este proceso es que acepta todo tipo de hidrocarburos, de ahí que es un proceso particularmente atractivo cuando se trata de hidrocarburos pesados como materias primas. Por otro lado, las desventajas son su menor eficiencia en comparación con el SR y la necesidad de una inversión adicional de una planta de O_2 contigua. Además, normalmente se forma un poco de hollín en el proceso, que debe eliminarse en un sistema de depuración separado, aguas abajo, del reactor.

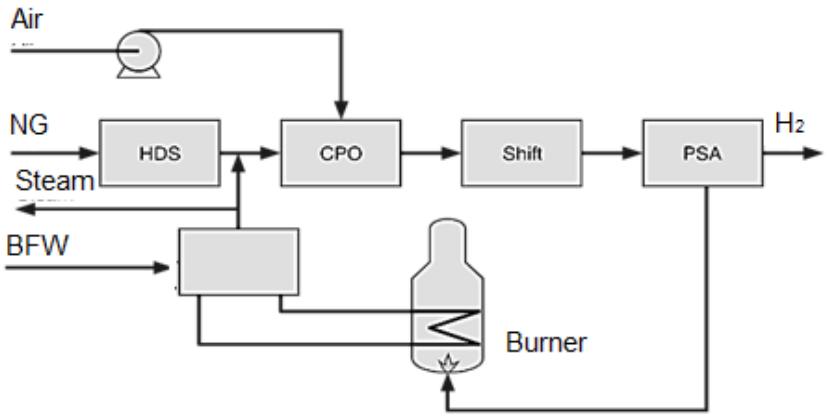

Fig. 2. Proceso de oxidación parcial de GN

1.3. Reformado autotérmico

Los reformadores autotérmicos (ATR) combinan algunas de las mejores características de los sistemas SR y POX, con la mezcla correcta de entrada de combustible, aire y vapor, la energía para la reacción de reformado (SR) es suministrada por la oxidación parcial (POX) de metano, lo que resulta en un proceso térmicamente neutro. En la Figura 3 se presenta un esquema del proceso. La ATR normalmente se realiza a una presión más baja que la POX. El principal inconveniente de este proceso es que requiere una costosa y compleja unidad de separación de oxígeno para alimentar oxígeno puro al reactor, de lo contrario, el gas producido estaría muy diluido en nitrógeno. La tecnología ATR fue desarrollada por SBA y BASF en la década de 1930, por Topsoe y SBA en la década de 1950 y luego sólo Topsoe desarrolló la tecnología en una primera etapa para plantas de amoníaco y, posteriormente, para plantas de gas líquido a gran escala. Hoy en día, ATR es una tecnología rentable con una variedad de aplicaciones. En la figura 3 se presenta un esquema del reactor ATR.

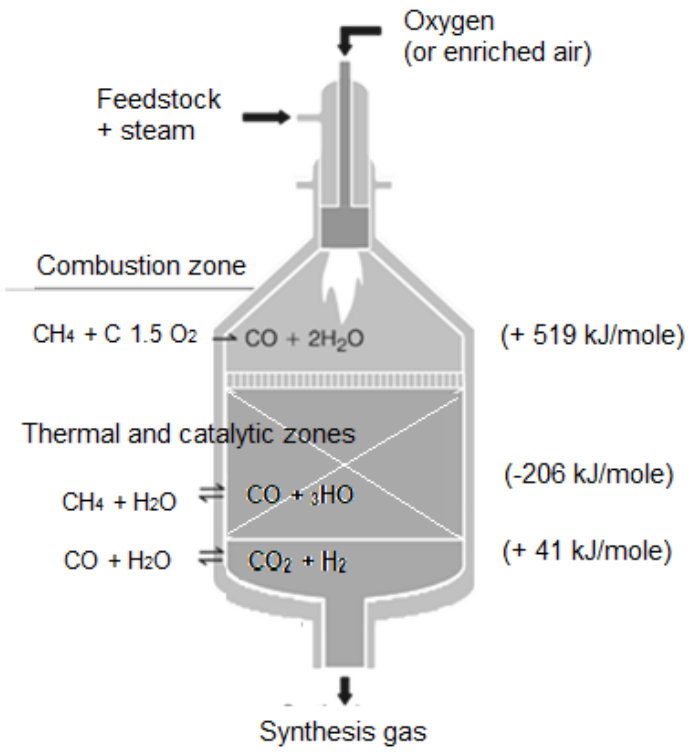

Fig. 3. Reactor ATR

En el corto plazo, es probable, que SR siga siendo la tecnología dominante para la producción de hidrógeno a gran escala, debido a su economía favorable y la gran cantidad de unidades en operación que existen actualmente.

1.4. Estado actual de las tecnologías de SMR, POX y ATR

El SMR (reformado de metano con vapor) es la tecnología más utilizada para producir H_2 y Syngas en todo el mundo. Como se ha comentado el destino final más usual es la fabricación de productos químicos como amoniaco (NH_3) y metanol (CH_3OH), y en aplicaciones vinculadas al acero, materiales electrónicos, refinación de petróleo y para la elaboración de productos alimenticios. El reformado de gas natural produce aproximadamente 32 MTPA de H_2. La experiencia en el uso de esta tecnología madura ha posibilitado el desarrollo de mejoras continuas en la eficiencia (aproximadamente con 1 m^3 de GN se producen 2 m^3 H_2 más vapor como co-producto) y por ende en los costos operativos. Asimismo, la mejora en los diseños ha posibilitado una reducción en los costos de capital por unidad de producción mediante el incremento en la escala, llegándose a producir hasta 1000 Toneladas por día en un solo horno. Esto equivaldría a un Electrolizador de 2.500 MW, más de 100 veces el tamaño del equipo actualmente operativo en el mundo, en Canadá. El reactor tubular en el que tiene lugar la reacción de SMR es quizás el componente más importante. La flexibilidad de la materia prima, las altas temperaturas de la pared del tubo y un mejor control de la formación de carbono han resultado de las mejoras logradas. Este progreso dio como resultado una menor relación vapor-carbono y una mayor eficiencia. La unidad "Shift" se ha optimizado y ahora se puede usar un proceso de un paso en lugar de la operación anterior de dos pasos. Por último, la purificación del producto H_2 se simplificó utilizando sistema de absorción con presión y vacío ("Pressure Swing Absorption " o PSA) permitiendo la separación del CO_2 contenido en el Syngas y la eliminación de trazas de impurezas y metano en un solo paso, los cuales se recirculan al sistema de combustión del horno. Además, se está considerando la implementación de sistemas de captura del CO_2 emitido en la chimenea utilizando sistemas de absorción con solventes tipo aminas, los cuales se encuentran muy bien desarrollados. A fin de cubrir necesidades puntuales en el lugar de consumo, se está evaluando la utilización de unidades más pequeñas (300 Kg /día) modulares, de fácil montaje, con características de producción de Hidrógeno (presión, pureza), diseñadas para satisfacer las necesidades particulares de cada aplicación, sitio o usuario específico.

La oxidación parcial de gas natural (POX) está técnicamente desarrollada y comercialmente disponible con varias referencias a nivel mundial. Si bien desde un punto de vista técnico el gas natural es una alimentación típica para la POX para producir H_2 de manera competitiva, actualmente se usan materias primas de menor valor, como residuos de petróleo, coque, carbón u otros subproductos, con el fin de mejorar la economía del negocio apalancados en la principal ventaja de esta tecnología que es la flexibilidad de alimentación. Además, hoy en día, las unidades más grandes (>1000 Toneladas por día) son la ATR que producen una mezcla de CO e H_2 para el proceso de Fischer-Tropsch, o la síntesis de metanol (CH_3OH), a partir de gas natural o carbón. Esto es atractivo en parte porque las unidades pueden generar la relación H_2 - CO

requerida durante el paso de síntesis. Cuando se incluye la captura de CO_2, el ATR proporciona beneficios adicionales
Esto se debe a que, por el mejor proceso de separación, el CO_2 está en mayor concentración y a presiones mayores en la corriente de salida (75 atm), comparado con SMR, lo que reduce el costo de la compresión o la licuación del CO_2 para su captura y disposición final. Una desventaja de esta tecnología es la necesidad de contar con Oxígeno disponible para la reacción autotérmica (0,15 – 0,25 Kg O_2 / Kg Syngas)

Para resumir, en la actualidad los tres métodos ATR, SR y POX son técnicas avanzadas para convertir gas natural en H_2. A excepción de las unidades grandes, donde el ATR tiene un beneficio adicional, SMR es menos costoso que el ATR. Cuando se tiene en cuenta la energía para la separación del aire, la SMR es relativamente más estable y eficiente. El POX tiene la ventaja de ser empleado para alimentaciones de menor calidad, como el coque de petróleo, pero esto no está relacionado con la conversión de gas natural.

1.5. Gasificación de carbón

El carbón es una alternativa factible para producir H_2 en grandes plantas centralizadas. Algunos países poseen reservas de carbón para producir todo el H_2 requerido por la economía durante los próximos 200 años. Existen importantes yacimientos de carbón, las soluciones tecnológicas comerciales para procesar el carbón en H_2 están disponibles a través de una variedad de licenciantes, el precio del H_2 derivado del carbón es uno de los más baratos que se puede obtener a gran escala. El principal factor a considerar es que las emisiones de CO_2 en la producción de H_2 a partir del carbón son relativamente altas, en comparación con otros métodos de producción de H_2. Esto enfatiza la importancia de desarrollar estrategias de secuestro y utilización de carbono capaces de manejar una gran cantidad de dióxido de carbono antes de que se logre la aplicación extensiva de carbón para producir H_2.

La reacción de formación de H_2 a partir del carbón mediante gasificación está representada por la siguiente estequiometria:

R4: $C(s)+H_2O(g) \rightarrow H_2(g)+CO(g)$

Se trata de una tecnología bien establecida madura y utilizada desde hace muchas décadas por las industrias químicas y de fertilizantes para la producción de amoníaco, especialmente en China.

Los procesos de gasificación generalmente requieren POX de carbón con vapor y oxígeno en un reactor de alta presión y temperatura. La reacción de corta duración ocurre en una atmósfera reductora, produciendo gas de síntesis compuesto principalmente de H_2 y CO con algo de vapor y dióxido de carbono (CO_2). Este gas de síntesis podría purificarse aún más para aumentar la

producción de H_2, mediante la reacción de cambio de gas de agua (R2). El gas se puede limpiar de forma convencional para recuperar azufre elemental (o para producir ácido sulfúrico), y la corriente de alta concentración en CO_2 se puede purificar fácilmente. La aplicación de altas temperaturas, presiones y O_2 reduce la producción de NOx, el cual es contaminante atmosférico. La ceniza y la escoria extraídas del fondo del reactor contienen metales pesados en un material vítreo e inerte, que actualmente se utiliza como relleno de carreteras. El aumento de temperatura inhibe la formación de materiales orgánicos y el procesamiento de gas de síntesis elimina más del 90% del mercurio. Las altas temperaturas de este proceso permiten la producción de vapor de alta entalpía (energía), como co-producto en los intercambiadores de calor del Syngas. Este vapor es apto para la generación de energía eléctrica como ciclo combinado, lo que aumenta la eficiencia de la producción de H_2 y permite la reducción de la huella de carbono del proceso. A estos sistemas integrados se los denomina IGCC (del inglés "integrated coal gasification combined cycle."). A nivel mundial hay más de 100 plantas de gasificación en funcionamiento, empleando una amplia gama de materias primas. Entre ellas, se destacan los aceites residuales de la refinación de petróleo crudo, el coque de petróleo y el carbón y más del 80% de las plantas están en China. CHN Energy es la compañía China de producción de hidrógeno más grande del mundo. Sus 80 gasificadores de carbón pueden producir alrededor de 8 MtH_2/año, lo que equivale al 12% del hidrógeno producido mundialmente en la actualidad. La producción de hidrógeno usando carbón produce emisiones de CO_2 de aproximadamente 19 tCO_2/tH_2, que es el doble del producido cuando se emplea gas natural. El uso de carbón con un sistema de almacenamiento y captura de CO_2 (CCS), actualmente parece ser la forma más económica de producir hidrógeno más limpio en China. Las tecnologías avanzadas pueden permitir que se alcance un nivel tan bajo como 0,4 $kgCO_2/kgH_2$. Existe un proceso de gasificación particular en el que la reacción se realiza bajo tierra en el mismo reservorio de carbón llamada “Underground Coal Gasification” (UCG), estos sistemas han sido desarrolladas por Rusia desde finales del siglo XVIII para la explotación comercial de sus reservas de Carbón Siberianas [4].

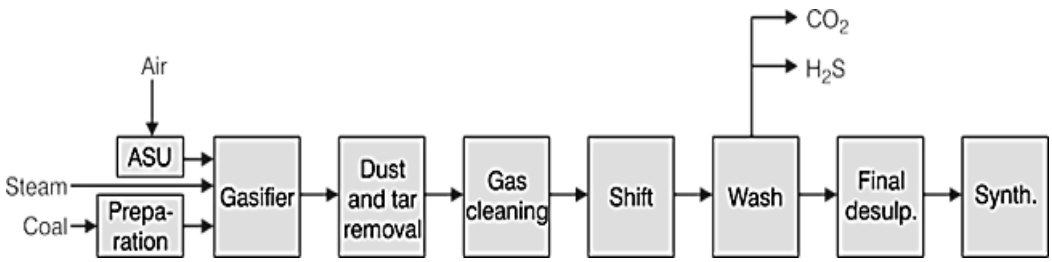

Fig. 4. Proceso de gasificación de carbón

2. Biomasa

2.1. Introducción sobre recursos renovables como fuentes de energía

Como es sabido, la energía es fundamental para el desarrollo económico y social de cualquier país, y su demanda está en constante aumento desde hace ya varios años. Debido a que las principales fuentes de energía utilizadas son el carbón, el petróleo y el gas natural a través de su combustión, la acumulación de dióxido de carbono (CO_2) y otros gases en la atmósfera ha alcanzado niveles insostenibles. El término energía renovable se refiere a las energías primarias que son inagotables en términos de dimensiones temporales humanas, dado que son generados continuamente por las fuentes de energía solar, eólica, geotérmica y mareomotriz [9-11]. Las investigaciones relacionadas con el aprovechamiento de la energía a partir de fuentes renovables resultan esenciales para poder asegurar el acceso a la energía en el futuro, y mejorar el bienestar de los seres humanos.

2.2. La biomasa como fuente de energía

Considerando diversas fuentes de energía alternativa, la biomasa ha sido parte indispensable de los debates energéticos dentro del contexto político. De hecho, la biomasa podría desempeñar un papel importante como fuente de energía renovable [12], con un enorme potencial en la producción de biocombustibles para el transporte, la electricidad y el calor [13]. El problema del cambio climático ha llevado a los países a mayores niveles de compromiso y se han creado nuevos organismos por parte de la comunidad científica [14, 15]. Este debate ha ido en paralelo a la importancia de las energías renovables, con una mayor atención a la biomasa, como elemento instrumental de la seguridad energética y el desarrollo sostenible.

La biomasa es un recurso energético completamente renovable, ya que el CO_2 que se libera a través de sus procesos de combustión y aprovechamiento no provoca un aumento del dióxido de carbono atmosférico al ser de origen biogénico. Es decir, las plantas utilizan el CO_2 liberado al ambiente como consecuencia de los procesos de degradación de las demás plantas, para su crecimiento y para sus procesos metabólicos [16,17].

2.3. Biomasa y su clasificación

Si bien la biomasa es toda la materia orgánica que tiene su origen en un proceso biológico, adicionalmente puede hacer referencia a los procesos de reciente transformación de la materia orgánica, tanto si se producen de forma natural como artificial. Teniendo en cuenta su definición, la biomasa puede clasificarse de acuerdo a diferentes criterios, entre ellos: biomasa natural, biomasa residual, cultivos energéticos, y excedentes agrícolas.

- Biomasa natural: se producen en ecosistemas naturales.

- Biomasa residual: incluye residuos forestales y agrícolas, residuos sólidos urbanos y residuos biodegradables como efluentes ganaderos, lodos de depuradoras, aguas residuales urbanas, etc.

- Cultivos energéticos: realizados con el fin de obtener energía a partir de ellos. Son de gran productividad.

- Excedentes agrícolas: productos agrícolas no empleados para otros usos.

Existen otras clasificaciones que también pueden ser adoptadas

De acuerdo con la forma de obtenerse, la biomasa puede clasificarse en primaria, secundaria o terciaria [19]. La biomasa primaria es aquella que se obtiene directamente del ecosistema natural para su utilización energética, como las hojas y ramas de un árbol. La biomasa secundaria es aquella que se obtiene como residuo o subproducto de la actividad humana, como los residuos de la industria agroalimentaria (bagazos, cáscaras, etc.) o los residuos silvícolas y ganaderos. Finalmente, la biomasa terciaria es aquella procesada antes de su utilización, como el biogás, el biodiesel, el bioetanol, etc. La biomasa terciaria es obtenida a través del procesamiento de la biomasa primaria y secundaria.

2.4. Potencial bioenergético de Argentina.

Nuestro país tiene un gran potencial bioenergético, debido al volumen y a la amplia variedad de fuentes de biomasa seca y húmeda susceptibles para emplearse con fines energéticos.

La oferta proveniente de los cultivos, representa el 16% del total estimado, y las forestaciones y la caña de azúcar son los cultivos que mayor biomasa residual generan. La biomasa resultante de los residuos agroindustriales alcanza el 20% del total; el mayor volumen lo generan los residuos de las industrias forestales, mayoritariamente ubicadas en las provincias de la Mesopotamia, y el bagazo de la molienda de la caña de azúcar, concentrado en los ingenios de Tucumán y Jujuy. Esta oferta es accesible, ya que se encuentra ubicada en puntos determinados. En 2020 se ha estimado que la oferta nacional accesible, física y legalmente, es de ~ 51 Mt/año, con una demanda estimada actual de ~10 Mt/año; por lo tanto Argentina tiene un superávit de 40 Mt/año de biomasa para uso energético. El potencial de generación de biogás a partir de los efluentes de establecimientos productivos de bovinos (feedlots y tambos) y porcinos pone de manifiesto el gran potencial energético en este tipo de fuentes, además de la reducción del pasivo ambiental que supone su implementación. Las provincias de Buenos Aires, Córdoba y Santa Fe son las principales generadoras potenciales de biogás de residuos ganaderos, con 277.000 toneladas equivalentes de petróleo (tep) anuales, del total nacional de 357.000 tep anuales.

2.5. Métodos de procesamiento de la biomasa con fines energéticos

Existen distintas vías a partir de las cuales se pueden obtener combustibles y energía a partir de la biomasa, las cuales pueden resumirse en tres grandes procesos:

Conversión térmica para producir calor y electricidad,

Generación de combustibles gaseosos, como metano e hidrógeno,

Generación de combustibles líquidos, como etanol y biodiesel.

Además de producir combustibles y energía, también es posible obtener compuestos de valor agregado a partir de la biomasa mediante diferentes procesos físicos y químicos, como extracción, conversión bioquímica y licuefacción. Todo esto, permite visualizar el gran potencial que ésta tiene para sintetizar un gran abanico de productos de interés. [20].

La biomasa, a través de procesos de tratamiento y conversión, puede convertirse en diferentes portadores de energía. Entre los diversos métodos de procesamiento se encuentran la gasificación (transformación de la biomasa a un gas combustible) y la fermentación para su transformación en otros compuestos como el bioetanol.

2.6. Descripción de los procesos de conversión de biomasa para la producción de H_2

2.6.1. Gasificación

El proceso de gasificación convierte materiales sólidos de carbono (biomasa sólida) en un gas, llamado gas de síntesis o syngas, compuesto principalmente de CO, hidrógeno (H_2) y nitrógeno (N_2). El gas de síntesis se puede utilizar como combustible para generar electricidad, o como base para una gran cantidad de productos en las industrias petroquímica y de refinería, como metanol, amoníaco, gasolina sintética, etc. [21]. Las primeras tecnologías de gasificación se desarrollaron a principios del siglo XX. Existen diferentes tipos de tratamientos y procesos, pero todos comparten algunas características comunes. La tecnología dominante es la oxidación parcial de la matriz sólida a altas temperaturas, lo que produce un gas de síntesis compuesto por CO y H_2 en diversas proporciones, cuya combinación representa más del 85 % del volumen total, mientras que el gas restante incluye CO_2 y CH_4 [22]. Este tratamiento es un proceso termoquímico complejo que puede llevarse a cabo en una cámara herméticamente cerrada bajo succión de aire o baja presión de aire con respecto a la presión atmosférica (Figura 6). El gas producido por la gasificación se 'limpia' posteriormente, para eliminar las impurezas y recuperar los oligoelementos. Este gas consta de varias fracciones combustibles y no combustibles; dependiendo tanto del tipo de biomasa como de las condiciones de operación del proceso. En general, tiene un poder calorífico de entre 4,5 y 6 MJ/m^3, lo que corresponde al 10 al 50% del poder calorífico del gas natural [23].

La producción de hidrógeno a través de este método ayuda a resolver dos problemas ambientales: el aumento de los desechos y también limitar la producción de hidrógeno con alto contenido en carbono.

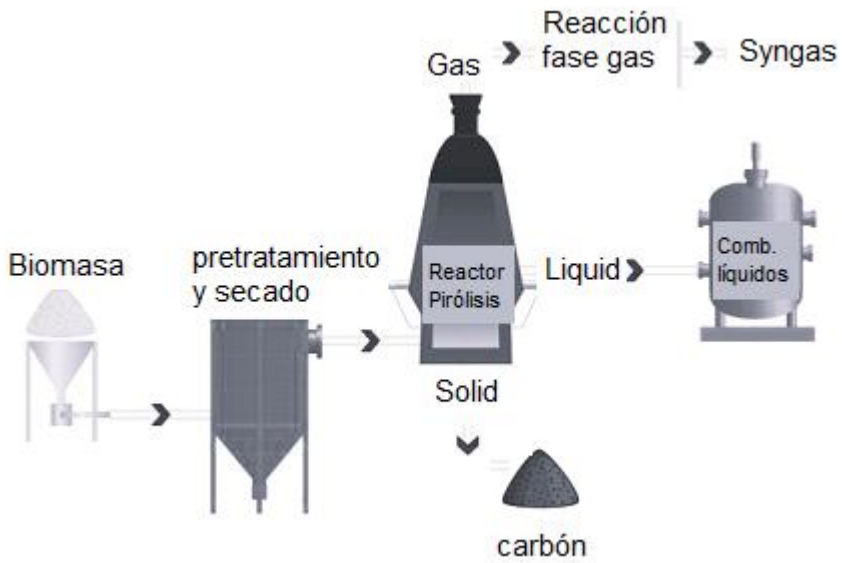

Fig. 5. Esquema simplificado del proceso de gasificación de biomasa. Fuente: Adaptación de [18]

2.6.2. Procesos de conversión bioquímica de la biomasa. Obtención de bioetanol

Los procesos de conversión bioquímica permiten la descomposición de la biomasa en carbohidratos disponibles, que pueden convertirse en combustibles líquidos y biogás, así como en diferentes tipos de bioproductos, utilizando agentes biológicos como bacterias, enzimas, etc. [24]. Las tecnologías bioquímicas más utilizadas incluyen la digestión anaeróbica y la fermentación [25].

El proceso de fermentación de materiales orgánicos consiste en una serie de reacciones bioquímicas, en las que microorganismos, principalmente levaduras, convierten azúcares simples (hexosas y pentosas) en etanol y CO_2, en condiciones anaeróbicas. Los microorganismos comúnmente utilizados para llevar a cabo el proceso son Saccharomyces Cerevisiae, mientras que las materias primas utilizadas se clasifican en tres clases diferentes: azúcares, almidón y sustratos lignocelulósicos. El rendimiento teórico del proceso es de 51,14 g de etanol y 48,86 g de CO_2, a partir de 100 g de hexosas o pentosas. Además de etanol y CO_2, también se producen como subproductos glicerol y ácidos carboxílicos. La calidad y los rendimientos del proceso dependen de varios factores, como la materia prima, la temperatura, el pH, el inóculo y el tiempo de fermentación [26]. La conversión de azúcares en etanol podría tener lugar a través de diferentes vías metabólicas, dependiendo del sustrato de partida. Las

reacciones de conversión de las hexosas son más rápidas que las de las pentosas.

Al final del proceso de conversión, el etanol es destilado y deshidratado, para obtener alcohol concentrado, mientras que los residuos sólidos pueden ser utilizados como combustible en calderas para la producción de gas o como alimento para el ganado [27]. En la Figura 6 se muestra una representación esquemática del proceso de fermentación de biomasa.

El bioetanol se puede emplear con fines energéticos (aditivo en naftas), y posteriormente utilizarse para obtener hidrógeno a partir de procesos de reformado o electrólisis.

Fig. 6. Esquema simplificado del proceso de fermentación de biomasa. Fuente: Adaptación de [18]

El bioetanol en Argentina es producido principalmente a partir de la fermentación de caña de azúcar y cereales, mayoritariamente de granos de maíz. La generación de bioetanol proveniente de maíz comenzó en el año 2012, luego de la entrada en vigencia, en el año 2010, de la ley 26.093 "Regulación y Promoción para la Producción y Uso sustentable de Biocombustibles". La producción de este biocombustible fue creciendo, alcanzando un máximo de 1.113.000 m^3 en el año 2018, lo cual representa un corte en las naftas del 12%. Este porcentaje de corte fue fijado en abril de 2016. De la producción total, la producción de bioetanol a partir de granos de maíz supera al producido a partir de caña de azúcar desde el año 2014. El país cuenta con un total de veinticuatro plantas productoras de bioetanol, 2 en Jujuy, 2 en Salta, 8 en Tucumán, 2 en Santiago del Estero, 2 en Santa Fe, 2 en San Luis y 6 en Córdoba. La mayor concentración de plantas productoras de bioetanol a partir de caña de azúcar se localiza en el noroeste argentino (NOA), y las que procesan maíz principalmente en las provincias de Córdoba, Santa Fe y San Luis.

2.6.3. Reformado de bioetanol para obtener hidrógeno

El reformado de etanol con vapor (RVE) es el proceso mediante el cual el etanol se convierte a hidrógeno y gas de síntesis por reacción con vapor de agua, sobre la superficie de un catalizador, que generalmente está soportado sobre un óxido metálico. Es un proceso altamente endotérmico, por lo que requiere siempre de un suministro de energía para llevar a cabo la reacción. Si se le agrega oxígeno, que cumple la función de aportar energía mediante la combustión de una fracción del etanol alimentado, el proceso se denomina reformado oxidativo.

Las condiciones de operación típicas para producir cantidades óptimas de hidrógeno rondan en temperaturas cercanas a 600 ºC, con relaciones vapor/etanol (molares) de 3-4. Si se aumenta la temperatura la cantidad de metano y coque formado disminuye, de igual manera que si se aumenta la relación O_2/etanol y H_2O/etanol. Diferentes autores han investigado aspectos relacionados con las características del proceso de reformado de etanol, catalizador, termodinámica del proceso, cinéticas y mecanismos de reacción involucrados. También se han abordado procesos alternativos como el reformado oxidativo y el estudio de los mecanismos de desactivación que sufre el catalizador durante el proceso. Igualmente existen numerosos trabajos acerca de las reacciones de oxidación parcial de etanol, reformado de hidrocarburos con CO_2 (reformado seco), con mezclas de CO_2 y H_2O (reformado mixto) y de conversión de CO en presencia de vapor de agua (WGS). Es posible además, extraer más H_2 por medio de la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) [28].

Se han estudiado catalizadores basados en Ni, Co, Cu y metales nobles como Pd, Ru y Rh en soportes de carácter ácido como Al_2O_3 y básicos como ZrO_2, CeO_2. En general las selectividades hacia H_2 se encuentran entre 60-70%, cercano al valor termodinámico reportado de alrededor de 70%, dependiendo de las condiciones de reacción, y los distintos mecanismos o rutas de reacción que tienen lugar durante el reformado de etanol [29-32]. Los estudios de actividad del catalizador en la reacción han permitido entender que la selectividad y distribución de productos, la actividad y estabilidad del catalizador, dependen del tipo y cantidad de metal utilizado, el tipo de soporte, condiciones de operación como temperatura, tiempo espacial, contenido de agua y método empleado en la preparación del catalizador [28,32-36].

2.7. Potencialidad de la Biomasa para la Producción de hidrógeno en Argentina

Argentina contaba en el año 2019 con 105 plantas de biodigestión anaeróbica. Sólo algunas de estas plantas utilizan el biogás producido con fines energéticos para consumo interno (alrededor del 4%). En este sentido, y dado el gran potencial del país en cuanto al potencial de biogás, deberían implementarse políticas tendientes a la concientización y difusión del aprovechamiento de este recurso.

2.7.1. Caso de Planta Piloto de UBA: Hidrógeno a partir de etanol

El Instituto de Hidrógeno y Energías Sostenibles (ITHES-UBA-CONICET) dispone de un prototipo a escala piloto para producir distintas mezclas de gas de síntesis, ricas en hidrógeno, el cual admite como materias primas alcohol o gas natural. El prototipo consta de reactores catalíticos (con catalizadores desarrollados en el Instituto) y está diseñado para producir una corriente de hidrógeno de 1m^3/h en CNPT con menos de 50 ppm de CO, que puede alimentar una pila combustible de baja temperatura (PEM).

2.7.2. Caso de Planta Piloto de ENERFE

El Gobierno de la Provincia de Santa Fe, a través de ENERFE, adquirió un prototipo de celda de combustible de óxido sólido (SOFC) alimentada con etanol a la empresa de ingeniería austríaca AVL, con el objetivo de desarrollar estos dispositivos en el país. Las celdas SOFC de alta temperatura son dispositivos electroquímicos de alta eficiencia que utilizan una mezcla de etanol y agua para generar energía eléctrica. El sistema se compone de dos unidades. Un reformador que produce hidrógeno gaseoso de la mezcla del biocombustible y agua; y la celda propiamente dicha, que convierte el gas en energía eléctrica y calor, con más de 90% de eficiencia. El prototipo SOFC está instalado en el predio del Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), CCT CONICET Santa Fe, con el objetivo de comenzar los trabajos de investigación y desarrollo en forma conjunta con otros centros de investigación dedicados a la producción y aplicación del hidrógeno (CNEA, CITEDEF) y la empresa AVL.

3. Captura de CO_2. Comparación de emisiones

3.1. Tecnologías de captura, almacenamiento y utilización

En el contexto de la necesidad de una descarbonización profunda de las actividades humanas productivas y, en particular, considerando el objetivo de cero emisiones netas de CO_2 para el 2050, las soluciones de captura de CO_2 son un componente necesario, particularmente para la generación de energía, las industrias del cemento, el acero y los productos químicos, y para generar emisiones negativas, sin embargo el progreso en este aspecto ha estado muy por debajo del ritmo necesario para lograr los objetivos.

Las tecnologías de captura y almacenamiento de carbono (CCS), captura y utilización de carbono (CCU) y eliminación de dióxido de carbono (CDR) comparten algunos aspectos comunes, pero sus roles y sus impactos en las emisiones netas de CO_2 varían en función de su capacidad para reducir o eliminar CO_2.

Según el reporte IRENA Reaching Zero With Renewables Capturing Carbon, 2021 [37]: (i) CCS se refiere a los procesos que capturan directamente el CO_2 emitido de "fuentes puntuales", como el uso de combustibles fósiles o

procesos industriales, y posteriormente el CO_2 capturado se almacena durante un largo período; (ii) CCU se refiere a procesos que luego de la captura, utilizan el CO_2 en otros procesos secundarios. Los usos potenciales incluyen la producción de combustibles sintéticos, mineralización para materiales de construcción y producción de urea, metanol y otros productos químicos; (iii) CDR, se refiere a los procesos que eliminan CO_2 de la atmósfera, que combinados con el almacenamiento a largo plazo pueden generar emisiones negativas. Aquí se incluyen el uso de bioenergía acoplada a CCS (BECCS) y la captura y almacenamiento del CO_2 extraído directo del aire (DACCS). En los procesos industriales o de energía, que utilizan materia prima/combustibles biogénicos se libera CO_2. En BECCS, la mayoría de ese CO_2 se captura y luego se almacena. En DACCS, en lugar de capturar CO_2 de fuentes puntuales de concentración relativamente alta, el CO_2 se separa del aire ambiente. La baja concentración de CO_2 requiere una mayor superficie de disolventes o adsorbentes en contacto con la corriente de aire de entrada, así como una gran cantidad de energía.

Al abordar las emisiones de CO_2, es necesario distinguir entre los conceptos de eliminación de emisiones de CO_2 y reducción de emisiones de CO_2. Ambos conceptos involucran la captura de dióxido de carbono, pero su clasificación depende de la fuente de CO_2.

La reducción de emisiones de CO_2 se refiere a situaciones en las que el CO_2 como gas residual, se captura y luego se almacena a largo plazo, de lo contrario, este CO_2 se habría liberado a la atmósfera, aumentando los niveles netos de CO_2. Las tecnologías de reducción de emisiones son relevantes para el uso de combustibles fósiles en procesos industriales, para la producción de hidrógeno y la generación de energía. Los procesos de reducción de emisiones de CO_2, entre ellos CCS y CCU, pueden reducir nuevas emisiones, pero no conducen a una reducción neta de CO_2 en la atmósfera o en los océanos.

La eliminación de emisiones de CO_2 se refiere a la eliminación de CO_2 de la atmósfera o los océanos para luego almacenarlo a largo plazo, y conduce a una reducción neta de CO_2 en el entorno natural. Estas medidas incluyen la eliminación indirecta del dióxido de carbono a través del crecimiento y uso sostenible de la biomasa.

Los procesos de eliminación de CO_2 pueden conducir a una reducción neta de CO_2 en la atmósfera; pero si la biomasa no se obtiene de forma sostenible (BECCS), la captura directa de aire (DACCS) se alimenta de combustibles fósiles y si el CO_2 capturado se utiliza para producir productos que eventualmente liberan CO_2 (por ejemplo, combustibles sintéticos), es posible que no resulte en una reducción neta de emisiones.

Es necesario diferenciar los términos CCS y CCU con la CCUS (captura, uso y almacenamiento de carbono) que combina la utilización y el almacenamiento. CCUS se ha propuesto como una alternativa promisoria para mitigar las emisiones de CO_2, almacenándolo o reutilizándolo para recuperación de petróleo (EOR), fertilizantes y síntesis química, etc.

En la Fig. 7 se identifican las tres etapas de los procesos de CCS, CCU y CCUS, captura, transporte y almacenamiento o secuestro [37-39].

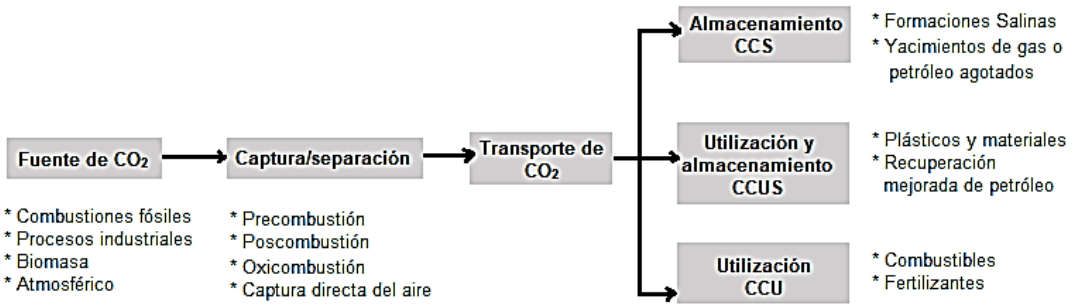

Fig. 7. Etapas de la cadena del CO2. Adaptado a partir de IRENA Reaching Zero With Renewables Capturing Carbon, 2021 [43].

El modo de transporte seleccionado depende del volumen de CO_2 que debe ser transportado, de la ubicación de los sitios de almacenamiento o utilización y del desarrollo de la tecnología disponible. El CO_2 puede ser transportado comprimido o en estado líquido, a través de oleoductos, por transporte marítimo o terrestre. Por otra parte, se han propuesto diferentes estrategias para el almacenamiento de CO_2 a gran escala y largo plazo: (i) almacenamiento geológico en campos de petróleo y gas agotados, acuíferos salinos profundos o vetas de carbón no explotables; (ii) almacenamiento en aguas profundas en "lagos de CO_2" y sedimentos marinos, (iii) fijación industrial en carbonatos inorgánicos.

Entre los tres pasos de la cadena CCS, la captura de CO_2 es considerado como el más costoso, ya que representa entre el 50% y el 90% del costo total de la cadena, según la fuente de emisión de CO_2.

El dióxido de carbono se puede capturar a partir de una gran cantidad de procesos industriales, como las centrales térmicas, la industria química, siderúrgica y cementera, explotación y procesamiento del gas natural, entre otros. Independientemente del proceso, la economía de la captura y el transporte de CO_2 se relaciona con la escala: el costo unitario de capturar CO_2 varía con el aumento de la velocidad de captura; por lo tanto, son las grandes fuentes puntuales de CO_2 las que generalmente se consideran para la captura de CO_2.

Las características de las corrientes que contienen CO_2, tales como temperatura, presión, concentración de CO_2 y la presencia de contaminantes, dependen de las fuentes que lo emiten e incidirán en la elección de la tecnología de captura a adoptar. En la Fig. 8 se muestra el rango de concentraciones de CO_2 y las emisiones de CO_2 estimadas en Mt/año de las principales fuentes de emisión [37, 38].

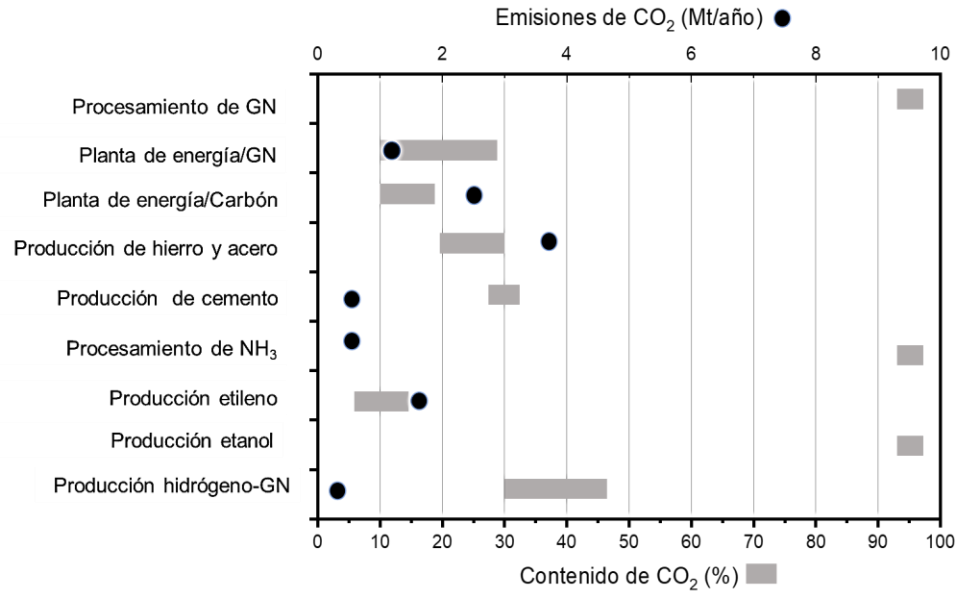

Fig. 8. Rango de concentraciones de CO_2 por fuente de emisión [43] y volúmenes de emisión directa típicas para grandes fuentes de CO_2 adaptada a partir de CMU Project 2009 [44]. Generación de energía eléctrica: Tamaño 500 MW. Químicos y Petroquímicos: Etileno, Cracking: Tamaño 700000tn/año; Amoníaco, Haber-Bosch: Tamaño 500000tn/año; Hidrógeno, SMR: Tamaño 70000tn/año. Otras industrias: Acero, Horno: Tamaño 3000000tn/año; Cemento, Clinker: Tamaño 700000tn/año.

En el caso de los procesos de generación de energía la captura de CO_2 se puede lograr siguiendo tres estrategias diferentes: poscombustión, oxicombustión y precombustión (Fig.9) [40].

La poscombustión consiste en la captura de CO_2 de los gases de combustión de combustibles fósiles o biocombustibles, tanto en plantas de generación de energía como en plantas industriales. La alta temperatura de los gases de combustión y la presencia de contaminantes como NO_X, SO_X o cenizas limitan la eficiencia de la captura.

La oxicombustión, donde la combustión se realiza con oxígeno puro en lugar de aire, de modo que los únicos productos de la combustión son agua y CO_2, por lo que no es necesaria su separación. Sin embargo, se requiere una unidad de separación de aire para producir oxígeno.

En los procesos de precombustión donde el carbono del combustible se elimina antes de la combustión (descarbonización), el combustible (carbón o metano) se convierte en gas de síntesis, que contiene hidrógeno, CO y CO_2, en el caso del carbón mediante la reacción de gasificación. Si se utiliza gas natural como combustible, el CH_4 se convierte en H_2 y CO_2 mediante oxidación parcial, reformado con vapor de metano, o reformado autotérmico. En la reacción de reformado, el CH_4 y el vapor se convierten en H_2 y CO y luego mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua se desplaza hacia H_2 y CO_2. En

comparación con la poscombustión, es un proceso más complejo y difícil de aplicar.

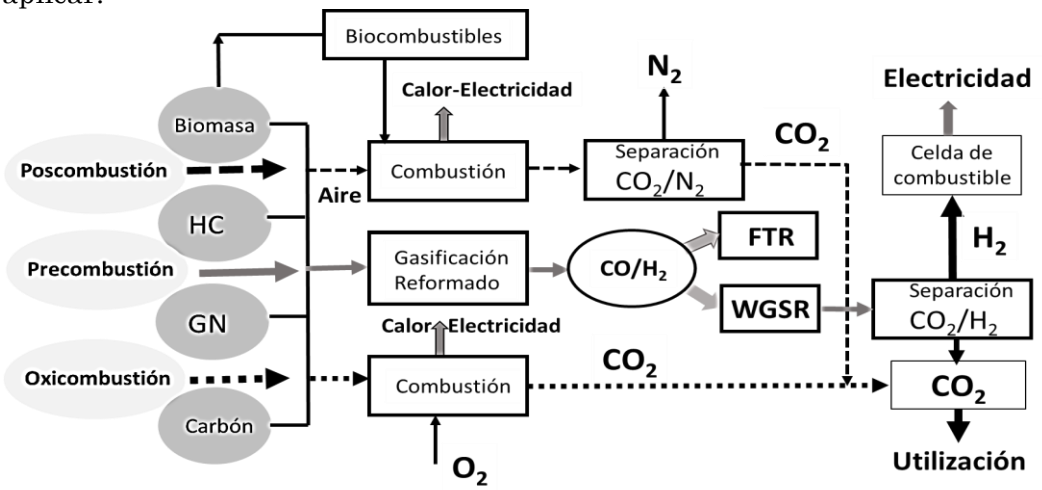

Fig. 9. Estrategias de captura de CO_2 en procesos de generación de energía: poscombustión, oxicombustión y precombustión. Adaptado a partir de [46].

3.2. Tecnologías de separación de CO_2.

Generalmente, la captura de CO_2 consiste en una combinación de conversión de energía y una serie de pasos de separación, que involucran diferentes métodos físicos o químicos que requieren de materiales con propiedades adecuadas. La selección de la tecnología de captura de CO_2 depende de varios factores, como la pureza de CO_2 deseada, la concentración de CO_2 en la corriente de gas, la regeneración del material/solvente, el efecto de las impurezas sobre los materiales, y los costos operativos y de capital.

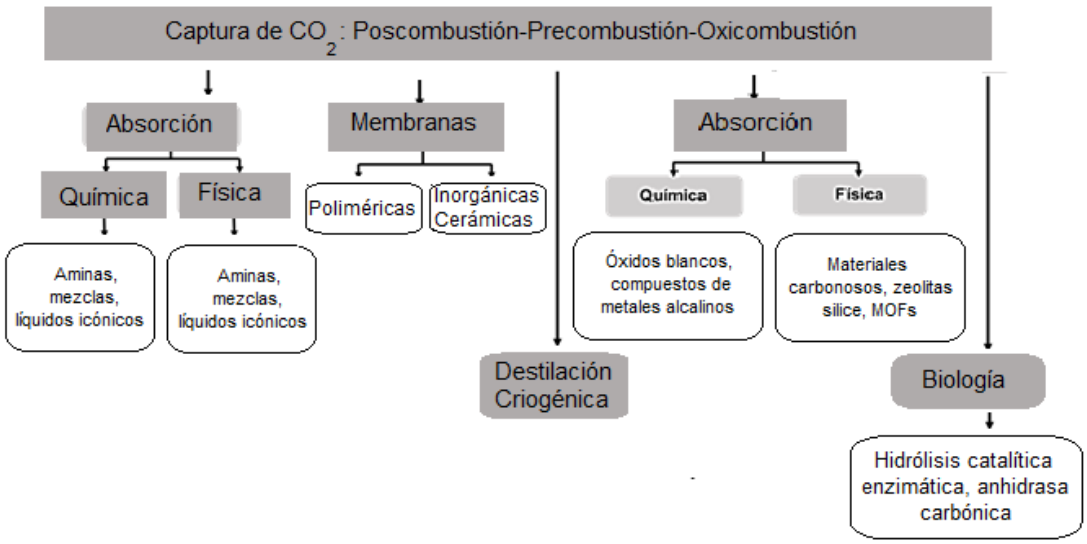

Fig. 10. Métodos de separación de CO_2. Adaptado a partir de [46].

Actualmente existen diferentes tecnologías que pueden clasificarse en absorción, adsorción, membranas, separación criogénica, hidratos, biológica e híbridas (combinación de una o más tecnologías) (Fig. 10) [40-42]. El desafío aún hoy es desarrollar un proceso basado en materiales o estructuras novedosas que permitan la mínima penalización de energía y una eficiencia de captura óptima a la presión, temperatura y composición típicas de las corrientes gaseosas provenientes de las diferentes fuentes.

3.2.1. Absorción a baja temperatura

Se utiliza un absorbente líquido para separar el CO_2 de los gases efluentes, el absorbente puede ser regenerado por calentamiento o despresurización.

Dependiendo de las fuerzas intermoleculares entre el CO_2 y el absorbente, la absorción puede clasificarse en: física y química, la primera depende fuertemente de la presión y temperatura, mientras que la absorción química depende de la capacidad de neutralización ácido base. La absorción híbrida constituye una mezcla de absorciones física y químicas [41,42].

La absorción química con alcanolaminas (o variantes) constituye hoy en día la tecnología de referencia para la captura de CO_2 de gases de combustión en grandes fuentes de emisión. En esta tecnología, el CO_2 absorbido en forma de especies estables de carbamato y/o bicarbonato se debe eliminar en un recipiente separado elevando la temperatura y/o bajando la presión por encima de la solución, reciclándose el disolvente regenerado a la unidad de absorción (Fig. 11).

Los absorbentes típicos incluyen monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), sus mezclas con alcoholes y con carbonato de potasio. Otros absorbentes tales como, piperazina y líquidos iónicos funcionalizados han recibido atención más recientemente, debido a las bajas presiones de vapor.
Las principales ventajas de MEA y DEA son los bajos costos, reactividad y velocidad de adsorción apropiada, aunque presentan disminución de sus propiedades de absorción en atmósfera oxidativa, alta demanda energética, degradación potencial de las aminas y propiedades corrosivas. Si bien el proceso de solventes MEA es un método maduro y bastante utilizado, están surgiendo otros solventes que funcionan mejor al reducir las temperaturas necesarias para la regeneración. Usando una mezcla de piperazina/amino-metil-propanol (Pz/AMP), los costos de mitigación de CO_2 se pueden reducir debido a una disminución en los costos de inversión, de operación y principalmente a que los costos en combustible son marginalmente más altos para los solventes MEA.

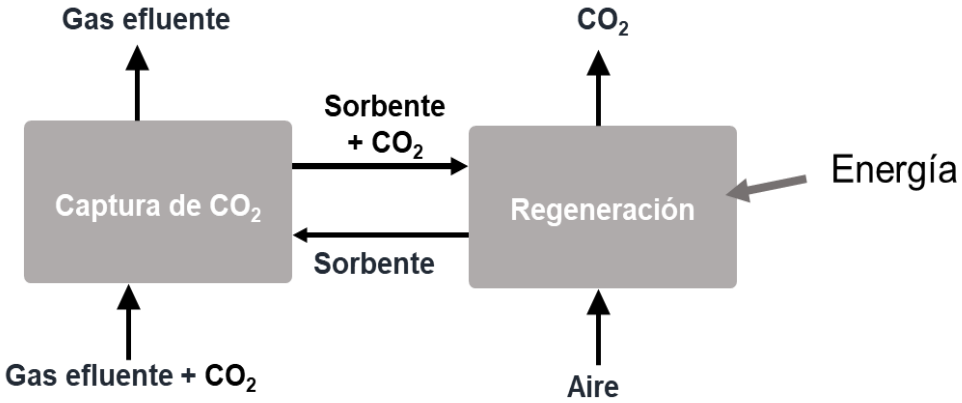

Fig. 11. Esquema de las tecnologías de Absorción, adsorción y Calcium Looping

La absorción física se ha empleado principalmente para la eliminación de gases ácidos en el gas natural y para la captura de CO_2 durante la producción de hidrógeno, metanol y amoníaco. Los principales absorbentes empleados son el Selexol y el Rectisol, el primero presenta alta capacidad de absorción a altas presiones, y bajos costos operativos, mientras que el Rectisol (metanol refrigerado) presenta altas estabilidades térmica y química y altos costos de operación.

3.2.2. Adsorción física

Al contrario del proceso de absorción que emplea absorbentes líquidos, la adsorción emplea sólidos con el fin de enlazar el CO_2 en su superficie. Los principales criterios de selección de los materiales son altas superficies específicas, alta selectividad y capacidad de regeneración. Los adsorbentes pueden clasificarse en adsorbentes de baja, media y alta temperatura, considerando la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de adsorción.

Entre los adsorbentes de baja temperatura (< 200°C) los más empleados son los tamices moleculares, carbón activado, zeolitas y MOF (metal organic framework). Este proceso es reversible, lo que implica etapas de adsorción y desorción. El CO_2 adsorbido puede ser recuperado mediante variaciones de presión (Pressure Swing Adsortion, PSA) o temperatura (Temperature Swing Adsorption, TSA) del sistema conteniendo el adsorbente saturado en CO_2. PSA es una tecnología comercialmente disponible para la recuperación de CO_2 de plantas de energía con eficiencias de hasta el 85%. En el TSA el tiempo de regeneración es normalmente más largo que en el PSA, pero la pureza del CO_2 es mayor al 95% y la recuperación alcanzada puede superar el 80% [41-43].

Recientemente, se ha propuesto el empleo de adsorbentes con tipo MOF, ya que debido a la variedad de estructuras y a la posibilidad de funcionalizar su estructura de poros presentan resultados promisorios.

La captura a media y alta temperatura se lleva a cabo en un rango de temperatura entre 300-900°C y requieren de materiales adecuados para cada rango. Pueden emplearse óxidos como el CaO, MgO, y cerámicos alcalinos o hidróxidos de doble capa (LDH), que pueden capturar CO_2 mediante un proceso reversible de adsorción-reacción formando carbonatos, que luego deben descomponerse durante la etapa de regeneración. Por ser un proceso exotérmico, la captura está favorecida termodinámicamente a bajas temperaturas, sin embargo, la reacción se lleva a cabo a media-alta temperatura con el objetivo de favorecer la cinética de reacción [44-47].

El óxido de magnesio posee una elevada capacidad teórica de captura a temperaturas intermedias (300-450°C), lo cual requiere un menor consumo y costo energético. Sin embargo, el MgO ha mostrado una baja eficiencia de captura, por lo que es necesario. el desarrollo de nuevos materiales y estrategias para mejorar sus propiedades en condiciones de operación. Los compuestos LDH tipo hidrotalcitas, tienen un rango de operación entre los 200 y los 400 ºC, y han sido propuestos principalmente para la captura de CO_2 en sistemas precombustión acoplados con la reacción del gas de agua

Para la captura de CO_2 a alta temperatura (> 450 ºC) los adsorbentes empleados están basados en CaO y cerámicos de metales alcalinos como zirconatos, silicatos, cupratos de Li y Na, entre otros. Estos sólidos se han propuesto para ser utilizados tanto en procesos poscombustión como acoplados en distintos sistemas de producción de H_2.

Calcium looping

Calcium Looping es una tecnología novedosa basada en el ciclo de carbonatación/calcinación del óxido de calcio (CaO) en un reactor de lecho fluidizado gas-sólido que opera a presión atmosférica y a 650-70°C, y donde el CO_2 es capturado por carbonatación de CaO para formar $CaCO_3$. Las partículas de $CaCO_3$ se introducen en un segundo reactor para su calcinación/regeneración produciendo CaO regenerado a 900-950°C (Fig.11).

Esta tecnología se encuentra en un estado avanzado de desarrollo, con plantas a nivel demostrativo asociadas a la industria del cemento.

En la Fig.12 se presenta un resumen de los materiales empleados en las diferentes tecnologías de absorción y adsorción y el rango de temperatura de aplicación teniendo en cuenta la temperatura de las etapas de adsorción/reacción y desorción/regeneración.

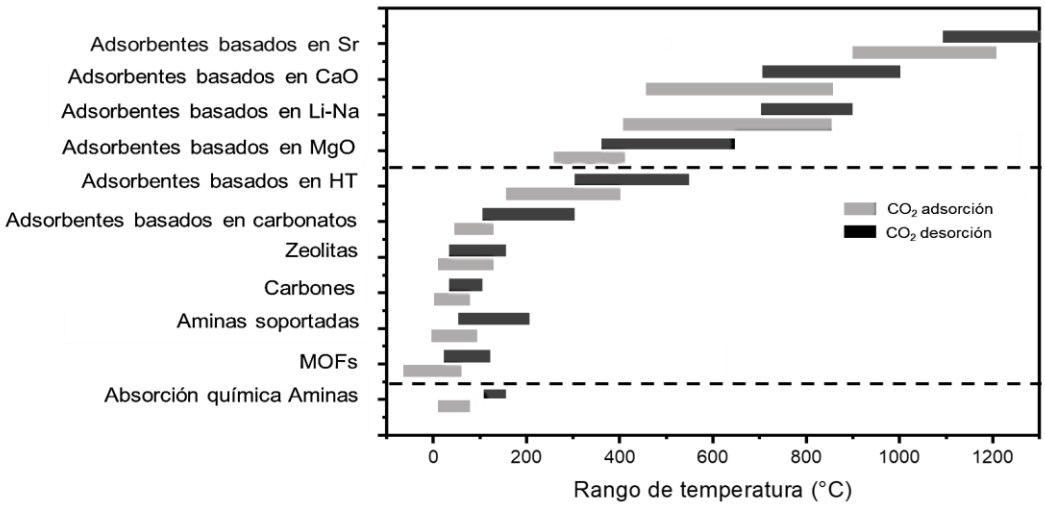

Fig. 12. Materiales/ Tecnologías en función de la temperatura de trabajo del proceso.

3.2.3. Tecnología de membranas

En términos generales, una membrana se puede definir como una barrera selectiva que permite la separación de una o más especies de una mezcla impulsada por su interacción y difusión dentro de la película activa (Fig. 13). Se requieren tres desafíos principales para impulsar las tecnologías de membranas y promover la implementación industrial; el desafío de la selectividad, consumo de energía y la productividad. Estos desafíos imponen no solo la optimización de los materiales de membrana existentes, sino también el desarrollo de nuevos materiales con propiedades equilibradas de adsorción y difusión para una determinada aplicación de captura de CO_2.

En general los materiales de las membranas pueden clasificarse en tres grupos, poliméricas/híbridas, membranas densas o metálicas y membranas porosas inorgánicas (silica, zeolitas, MOF) [40, 41].

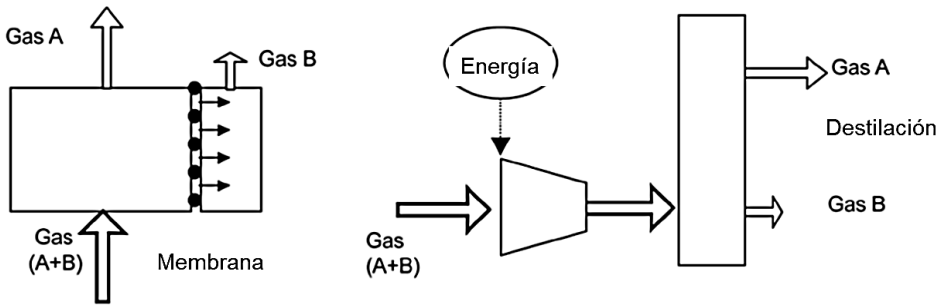

Fig. 13. Esquema de las tecnologías de membrana y destilación criogénica.

3.2.4. Captura Criogénica de Carbono

La captura criogénica de carbono implica un proceso de separación física basado en las diferencias entre los puntos de ebullición y las propiedades de sublimación de los componentes en la mezcla de gases [40, 41].

Las grandes ventajas con respecto a la absorción son que no se requieren absorbentes químicos y que el proceso puede operarse a presiones atmosféricas.

Este método puede obtener una alta recuperación (99,99 %) y pureza (99,99 %) del CO_2 con un muy bajo costo operativo. Sin embargo, la principal desventaja de este sistema es que el contenido de agua en la corriente de alimentación debe ser mínimo para evitar el taponamiento por hielo o un aumento inaceptable de la caída de presión durante el funcionamiento. Además, la capa cada vez mayor de CO_2 sólido sobre las superficies del intercambiador de calor durante el ciclo de captura afectará negativamente a la transferencia de calor, lo que reducirá la eficiencia del proceso.

La destilación criogénica convencional es una tecnología bien establecida que se ha utilizado para la purificación de gas natural, donde el CO_2 se elimina en la fase líquida, sin embargo, debido a la alta presión de operación presenta un alto consumo energético.

3.2.5. Captura biológica de CO_2

Esta tecnología se basa en el uso de plantas, algas, cianobacterias, y fitoplancton por lo que es considerada una estrategia limpia para la reducción de emisiones de CO_2. Este método implica la conversión del CO_2 atmosférico en materia orgánica (glucosa) a través de la fotosíntesis utilizando radiación solar, resultando en el biosecuestro de carbono [48].

Las algas son los organismos más eficientes para la conversión del CO_2, con velocidades entre 10 y 15 veces mayores respecto a las plantas terrestres. Por otra parte, las microalgas presentan una mayor facilidad de cultivo, alta velocidad de crecimiento, mejor eficiencia fotosintética, buena adaptabilidad al ambiente.

Otra tecnología muy reciente es la captura y separación mediante hidratos, estos son cristales con estructura de jaula, compuestos por moléculas de agua. A alta presión y a temperaturas al punto de congelación, las moléculas de CO_2 podrían ingresar a las cavidades del hidrato.

La aplicación de las distintas tecnologías depende de diferentes factores, uno de ellos es la concentración de CO_2 en los gases efluentes de las

diferentes fuentes analizadas, plantas de generación de energía, industrias químicas, producción de hidrógeno [49]. En la Fig. 14 se representa la aplicación de las tecnologías descriptas anteriormente considerando la concentración del CO_2 [37].

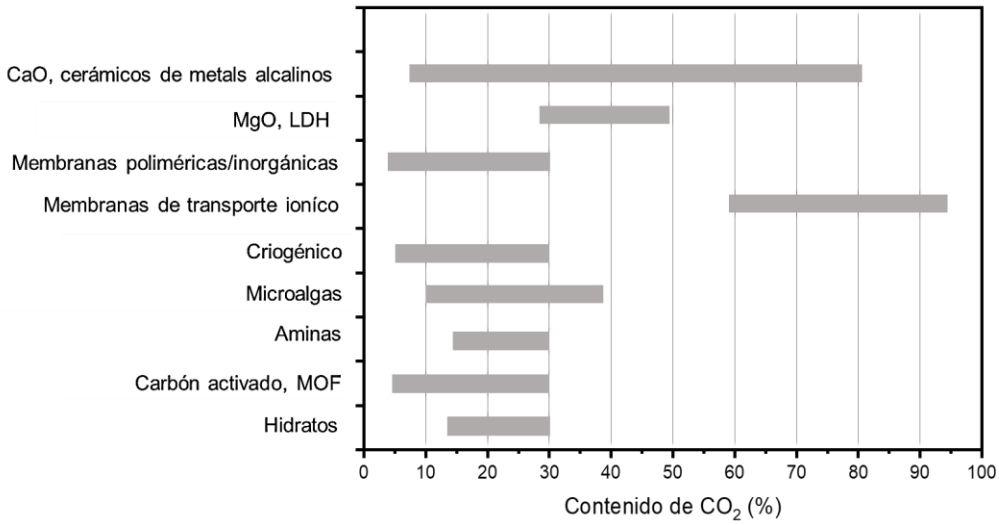

Fig. 14. Aplicación de las distintas tecnologías considerando la concentración del CO_2

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] www.iea.org/wei2019/. IEA (International Energy Agency, World Energy Investment 2019, Paris, 2019.

[2] The future of hydrogen. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, (2019)

[3] Rostrup-Nielsen J, Dybkjaer I, Christiansen LJ. *Steam reforming opportunities and limits of the technology*. In: de Lasa HI, Dogu G, Ravella A, editors. Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products. Dordrecht: Springer Netherlands,1992.

[4] https://eprints.whiterose.ac.uk/107169/1/ZUSA-D-15-00013R1.pdf

[5] Mostafa El-Shafie*, Shinji Kambara, Yukio Hayakawa. Journal of Power and Energy Engineering 7, 107(2019)

[6] Malek Mohammad, Rima J. Isaifan and Yemane W. Weldu. Int. J. Global Warming, **20**, (2) (2020).

[7] Somtochukwu Godfrey Nnabuife, Judith Ugbeh-Johnson, Nonso Evaristus Okeke, Chukwuma Ogbonnaya. Carbon Capture Science & Technology **3,** 100042 (2022).

[8] https://cdm.unfccc.int/Projects/DB/CRA1321905142.75/view

[9] NASA, "Global Climate Change,"

https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/.2021
[10] A. Demirbas, Biorefineries for Biomass Upgrading Facilities. 2010.
[11] "Statistical Review of World Energy"
https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html., 2022
[12] Lauri, P., Havlík, P., Kindermann, G., Forsell, N., Böttcher, H., Obersteiner, M. Woody biomass energy potential in 2050. Energy Policy. 66, 19-31, 2014
[13] Lebaka, V. Potential bioresources as future sources of biofuels production: An Overview, in: Gupta, V., Tuohy, M.G. (Eds.), Biofuel Technol. Springer, Berlin, pp. 223-258, 2013.
[14] Chum, H., Faaij, A., Moreira, J., Berndes, G., Dhamija, P., Dong, H., Gabrielle, B., Goss Eng, A., Lucht, W., Mapako, M., Masera Cerutti, O., McIntyre, T., Minowa, T., Pingoud, K. Bioenergy, in: Edenhofer, O., Pichs-Madruga, R., Sokona, Y., Seyboth, K., Matschoss, P., Kadner, S., Zwickel, T., Eickemeier, P., Hansen, G., Schlömer, S., von Stechow, C. (Eds.), IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation. Cambridge University Press, Cambridge, 2011
[15] Kaltschmitt, M., Themelis, N.J., Bronicki, L.Y., Söder, L., Vega, L.A., Renewable energy from biomass, Renewable Energy Systems. Springer, New York, 2013
[16] Tkemaladze, G.S., Makhashvili, K.A.. Climate changes and photosynthesis. Ann. Agrar. Sci. 14(2), 119-126, 2016.
[17] Fundación Leia Centro de Desarrollo Tecnológico, Observatorio Industrial del Sector Químico. Bioplásticos, no. January, p. 123, 2007.
[18] Tursi / Biofuel Research Journal 22, 962-979, 2019.
[19] G. P. Romanelli, D. M. Ruiz, and G. A. Pasquale, "Capítulo 3. Biomasa," Química la biomasa y los biocombustibles, pp. 39–47, 2017.
[20] P. Ning et al., "Recent advances in the valorization of plant biomass," Biotechnol. Biofuels, vol. 14, no. 1, pp. 1–22, doi: 10.1186/s13068-021-01949-3, 2021.
[21] Rahimpour, M.R., Arab Aboosadi, Z., Jahanmiri, A.H.. Synthesis gas production in a novel hydrogen and oxygen perm-selective membranes tri-reformer for methanol production. J. Nat. Gas Sci. Eng. 9, 149-159, 2012.
[22] Molino, A., Chianese, S., Musmarra, D. Biomass gasification technology: the state of the art overview. J. Energy Chem. 25(1), 10-25, 2016.
[23] Akia, M., Yazdani, F., Motaee, E., Han, D., Arandiyan, H. A review on conversion of biomass to biofuel by nanocatalysts. Biofuel Res. J. 1(1), 16-25, 2014.
[24] Mahalaxmi, S., Williford, C. Biochemical conversion of biomass to fuels, in: Chen, W., Suzuki, T., Lackner, M. (Eds.), Handbook of climate change mitigation and adaptation. Springer, New York, pp. 1-28, 2014.
[25] Brethauer, S., Studer, M.H. Biochemical conversion processes of lignocellulosic biomass to fuels and chemicals-a review. Chimia. 69(10), 572-581, 2015.
[26] Strezov, V. Properties of biomass fuels, in: Strezov, V., Evans, T.J. (Eds.), Biomass processing technologies. CRC Press, Boca Raton, pp. 1-32, 2014.

[27] Mariod, A.A. Extraction, Purification, and Modification of Natural Polymers, in: Olatunji, O. (Ed.), Natural Polymers. Springer, Cham, pp. 63-91, 2016.
[28] Ni, M., Leung, D. Y. C., & Leung, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, 32(15 SPEC. ISS.), 3238-3247, 2007.
[29] De Lima, S. M., Silva, A. M., da Cruz, I. O., Jacobs, G., Davis, B. H., Mattos, L. V., & Noronha, F. B. H2 production through steam reforming of ethanol over Pt/ZrO2, Pt/CeO2 and Pt/CeZrO2 catalysts. Catalysis Today, 138(3-4), 162-168, 2008.
[30] Panagiotopoulou, P., & Verykios, X. E. Mechanistic aspects of the low temperature steam reforming of ethanol over supported Pt catalysts. International Journal of Hydrogen Energy, 37(21), 16333-16345, 2012.
[31] L.V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F. Noronha, Production of hydrogen from
ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation, Chem. Rev. 112
(2012) 4094–4123
[32] H. Sohn and U. S. Ozkan, "Cobalt-Based Catalysts for Ethanol Steam Reforming: An Overview," Energy and Fuels, 30 (7) (2016) 5309–5322.
[33] Birot, A., Epron, F., Descorme, C., & Duprez, D. Ethanol steam reforming over Rh/CexZr1-xO2 catalysts: Impact of the CO-CO_2-CH_4 interconversion reactions on the H2 production. Applied Catalysis B: Environmental, 79(1), 17-25, 2008.
[34] Casanovas, A., Roig, M., De Leitenburg, C., Trovarelli, A., & Llorca, J. Ethanol steam reforming and water gas shift over Co/ZnO catalytic honeycombs doped with Fe, Ni, Cu, Cr and Na. International Journal of Hydrogen Energy, 35(15), 7690-7698, 2010.
[35] Simson, A., Waterman, E., Farrauto, R., & Castaldi, M. Kinetic and process study for ethanol reforming using a Rh/Pt washcoated monolith catalyst. Applied Catalysis B: Environmental, 89(1-2), 58-64, 2009.
[36] C.K.S. Choong, L. Chen, Y. Du, M.K. Schreyer, S.W. Ong, C.K. Poh, L. Hong, A. Borgna, The role of metal–support interaction for CO-free hydrogen from low temperature ethanol steam reforming on Rh–Fe catalyst, Phys. Chem. 19 (2017) 4199–4207.
[37] M. Lyons, P. Durrant and K. Kochhar (2021), Reaching Zero with Renewables: Capturing Carbon, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
[38] Carbon Capture and Sequestration: Framing the Issues for Regulation An Interim Report from the CCSReg Project, (2009) Department of Engineering and Public Policy, Carnegie Mellon University
[39] B. Metz, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, Cambridge, 2005, p. 431.
[40] M. Pera-Titus Porous Inorganic membranes for CO_2 capture: Present and prospects.Chem. Rev. 2014, 114, 2, 1413–1492
[41] JA.Garcia, Villen-Guzman M, Rodriguez-Maroto JM, Paz-Garcia JM.

Technical analysis of CO_2 capture pathways and technologies. Journal of Environmental Chemical Engineering. 10(5) (2022) 108470

[42] Valluri S, Claremboux V, Kawatra S. Opportunities and challenges in CO_2 utilization. Journal of environmental sciences. 44 (2022)113.

[43] Dennis Y.C.Leung, Giorgio Caramanna, M.Mercedes Maroto-Valer
An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies Renewable and Sustainable Energy Reviews39(2014)426–443

[44] H. Sun, C. Wu, B. Shen, X. Zhang, Y. Zhang, J. Huang, Progress in the development and application of CaO-based adsorbents for CO_2 capture—a review, Mater. Today Sustain. 1–2 (2018) 1–27.

[45] Ruhaimi AH, Aziz MAA, Jalil AA. Magnesium oxide-based adsorbents for carbon dioxide capture: Current progress and future opportunities. Journal of CO_2 Utilization. 43 (2021)101357.

[46] Y. Zhang, Y. Gao, H. Pfeiffer, B. Louis, L. Sun, D. O'Hare, Q. Wang, Recent advances in lithium containing ceramic based sorbents for high-temperature CO_2 capture, J. Mater. Chem. A 7 (2019) 7962–8005.

[47] VS Sikarwar, C. Pfeifer, Ronsse F, Pohořelý M, Meers E, Kaviti AK, et al. Progress in in-situ CO_2-sorption for enhanced hydrogen production. Progress in Energy and Combustion Science. 91 (2022) 101008.

[48] Mohapatra RK, Padhi D, Sen R, Nayak M. Bio-inspired CO_2 capture and utilization by microalgae for bioenergy feedstock production: A greener approach for environmental protection. Bioresource Technology Reports. 19 (2022) 101116.

[49] Chai SYW, Ngu LH, How BS, Chin MY, Abdouka K, Adini MJBA, et al. Review of CO_2 capture in construction-related industry and their utilization. International Journal of Greenhouse Gas Control. 119 (2022)103727.