

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y
CIENCIAS APLICADAS

*Evaluación Exérgica de una Tecnología para la
Captura y Aprovechamiento del CO₂ en una Central de
Ciclo Combinado*

TESIS PROFESIONAL
PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:
MIRIAM NAVARRETE PROCOPIO

ASESORES: DR. GUSTAVO URQUIZA BELTRÁN
DRA. LAURA LÍLIA CASTRO GOMEZ

CUERNAVACA MOR.

AGOSTO 2019



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



ASUNTO: APROBACIÓN DE TESIS

Cuernavaca, Morelos, 20 de mayo de 2019.

**MIRIAM NAVARRETE PROCOPIO
PRESENTE**

Por este conducto le notifico que su tesis de Doctorado titulada **“Evaluación Exergética de una Tecnología para la Captura y Aprovechamiento del CO₂ en una Central de Ciclo Combinado”**

Fue aprobada en su totalidad por el jurado revisor y examinador integrado por los ciudadanos

NOMBRE	FIRMA
DR. DAVID JUÁREZ ROMERO	
DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJON	
DR. JOSÉ ALFREDO RODRÍGUEZ RAMÍREZ	
DR. GUSTAVO URQUIZA BELTRÁN	
DRA. LAURA LILIA CASTRO GÓMEZ	
DR. VÍCTOR MANUEL VELÁZQUEZ FLORES	
DR. DARIO COLORADO GARRIDO	

Por consiguiente, se autoriza a editar la presentación definitiva de su trabajo de investigación para culminar en la defensa oral del mismo.

Sin otro particular aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
Por una humanidad culta
Una universidad de excelencia

**DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

RJRD*RSU/nmc

Resumen

Se requieren investigar nuevas alternativas para reducir las emisiones de CO_2 de los gases de combustión en las centrales eléctricas, se necesitan nuevos trabajos que solucionen la captura y secuestro geológico del CO_2 . El proceso más atractivo para mitigar este problema es el aprovechamiento del CO_2 dentro de la planta que lo produce.

El objetivo de este documento es el modelado, diseño de proceso, optimización y simulación de un proceso de Captura y Aprovechamiento de CO_2 ($CACO_2$) integrada a la Central eléctrica de Ciclo Combinado (CCC) de Tula Hidalgo, la tecnología propuesta es un novedoso sistema de secuestro químico de CO_2 para la producción de CH_4 . Los principales componentes del sistema son: la Columna empacada de Absorción (CA), el Recuperador de Calor ($RC2$), la Columna de Desorción y el Reactor de Lecho Empacado (RLE).

Se estudiaron 9 parámetros importantes del proceso resultado de los análisis de Grados de Libertad (GL) para cada unidad del proceso, incluida la concentración de Monoetanolamina (MEA) ($\%_{MEA}$), el porcentaje de remoción de CO_2 en el absorbedor y desorbedor ($\%PR_{CA}$, $\%PR_{CD}$), el porcentaje de solución absorbente en exceso ($\%_{SE}$), la temperatura de la solución (T_6), el porcentaje de vapor en exceso ($\%_{SE}$), la temperatura inicial de reacción (T_R) y el porcentaje de conversión de CO_2 en la reacción de metanación.

Cada uno de estos parámetros fueron optimizados para lograr dos objetivos: el **caso 1** fue minimizar las dimensiones de las principales unidades del proceso: la altura empacada en las columnas de absorción y desorción (Z_{CA}, Z_{CD} (m)) y la cantidad de catalizador en el RLE (W_{cat} , (kg)), variable directamente relacionada con el volumen del reactor, el **caso 2** fue optimizar estos parámetros para minimizar la cantidad de exergía destruida en cada unidad del proceso (Ex_D , (MJ/kg CO_2)).

Las funciones objetivo para cada optimización fueron aproximadas mediante modelos de redes neuronales artificiales de retropropagación con tres niveles, utilizando *tansig* como función de transferencia entre las capas de entrada y oculta y como entranamiento la función de Levenberg-Marquardt.

El modelo de la unidad de absorción se validó contra los resultados de las pruebas de la planta piloto del laboratorio de captura del INEEL y se verificó mediante un simulador comercial (ASPEN PLUS) teniendo en los resultados una

discrepancia máxima de 1.7 %.

Los valores de las variables de diseño alcanzadas al simular las variables del proceso con sus valores óptimos fueron: Columna de absorción con 4.89 *m* de diámetro y 7.37 *m* de altura empacada, columna de desorción con 4.69 *m* y 7.59 *m* respectivamente, 87.30 kg de catalizador para el *RLE* correspondiente a un reactor de 1.04 *m* de longitud y un área de transferencia de calor para el recuperador de calor de 179.33 *m*². Con estos parámetros óptimos se logró disminuir la exergía destruida global de 27.24 *MJ/kgCO*₂ a 19.32 *MJ/kgCO*₂ de las condiciones del caso 1 al caso 2 respectivamente.

A través de la reacción de metanización exotérmica ($CO_2 + 4H_2 \longleftrightarrow CH_4 + 2H_2O + Calor$), se produce metano con un rendimiento de conversión del 82.47 % a una temperatura inicial de 375.25°C, ahorrando en un 6.11 % la compra de combustible para el proceso de combustión en la *CCC* por unidad de tren de *CACO*₂.

Abstract

It is necessary to investigate new alternatives to reduce the CO_2 emissions of the combustion gases in the power plants, new works are needed that solve the capture and geological sequestration of CO_2 . The most attractive process to mitigate this problem is the use of CO_2 inside the plant that produces it.

The objective of this document is the modeling, process design, optimization and simulation of a CO_2 Capture and Use process ($CACO_2$) integrated to the Combined Cycle Power Plant (CCC) of Tula Hidalgo, the proposed technology is a novel system of chemical sequestration of CO_2 for the production of CH_4 . The main components of the system are: the Packed Absorption Column (CA), the Heat Recuperator ($RC2$), the Desorption Column and the Packed Bed Reactor (RLE).

We studied 9 process parameters resulting from the Degrees of Freedom (GL) analysis for each main unit, including the concentration of Monoethanolamine (MEA) ($\%_{MEA}$), the percentage of CO_2 removal in absorber and stripping ($\%PR_{CA}$, $\%PR_{CD}$), the percentage of excess absorbent solution ($\%_{SE}$), the solution temperature (T_6), the percentage of excess steam ($\%_{SE}$), the initial reaction temperature (T_R) and the percentage of CO_2 conversion in the methanation reaction.

Each of these parameters were optimized to achieve two targets: **case 1** was to minimize the dimensions of the main units of the process: the height packed in the absorption and desorption columns (Z_{CA}, Z_{CD} (m)) and the amount of catalyst in the reactor RLE (W_{cat} , (kg)), it is related with the size reactor. **case 2** was to optimize the same parameters to minimize the amount of exergy destroyed in each unit of the process ($Ex_D, (MJ/kg CO_2)$).

The objective functions for each optimization were approximated by models of artificial neural networks of backpropagation with three levels, using *tansig* as a transfer function between the input and hidden layers and Levenberg-Marquardt was the training function.

The model of the absorption unit was validated with tests results of the pilot plant of the INEEL capture laboratory and was verified by a commercial simulator (ASPEN PLUS) having a maximum discrepancy of 1.7% in the results.

The values of the design variables achieved by simulating the process parameters with their optimal values were: packed height and diameter in the absorption

column of 7.37 *m* and 4.89 *m* respectively, 7.59 *m* and 4.69 *m* at the stripping, 87.30 kg of catalyst for the *RLE* which is equivalent of 1.04 *m* long in the reactor and the last parameter calculated was the heat transfer area for the heat recovery, which was 179.33 *m*². With these optimal parameters it was possible to reduce the overall destroyed exergy from 27.24 *MJ/kgCO*₂ to 19.32 *MJ/kgCO*₂ from the conditions of case 1 to case 2 respectively.

The exothermic methanization reaction ($CO_2 + 4H_2 \longleftrightarrow CH_4 + 2H_2O + \text{Calor}$), methane is produced with a conversion efficiency of 82.47 % at an initial temperature of 375.25°C, saving in a 6.11 % the purchase of fuel for the combustion process at *CCC* per unit of *CACO*₂ train.

Dedicatoria y Agradecimientos

Dedicatoria

A mi padre el Profesor José, por creer en mi, por estar a mi lado durante 28 años, educándome con esos valores que me permitieron llegar hasta esta meta.

Prof. José Agripino Navarrete Velazquez

Agradecimientos

A Dios por la infinita misericordia que a tenido a mi persona.

A mis asesores de tesis, por su total apoyo y por su confianza en el desarrollo de este tema.

Dr. Gustavo Urquiza Beltrán.

Dra. Laura Lília Castro Gomez.

A mi comite revisor por sus valiosos conocimientos y asesorías brindada durante este proyecto.

Dr. David Juarez Romero.

Dr. Juan Carlos Garcia Castrejon.

Dr. José Alfredo Rodríguez Ramírez.

A mis compañeros y amigos que me ayudaron de manera profesional y personal.

Índice general

Resumen	i
Abstract	iii
Lista de figuras	ix
Lista de tablas	xi
1. Introducción	1
1.1. Introducción	1
1.2. Justificación	1
1.3. Objetivo general	3
1.4. Objetivos específicos	3
2. Marco teórico	5
2.1. Captura de CO_2	5
2.1.1. Post-combustión	5
2.2. Aprovechamiento de CO_2	6
2.2.1. Reacción de metanación de dióxido de carbono	6
2.3. Estudios exergéticos	7
2.3.1. Ecuaciones de balance	8
2.3.2. Eficiencias térmicas	10
2.4. Estudio exergoeconómico	11
2.5. Estado del arte	12
2.5.1. Captura post combustión de CO_2	12
2.5.2. Reacción de metanación	16
3. Metodología	19
3.1. Proceso de captura y aprovechamiento de CO_2	20
3.2. Columna de absorción (CA)	21
3.2.1. Ecuaciones de diseño y balance	22
3.2.2. Colección de datos	24
3.2.3. Análisis de grados de libertad	25
3.2.4. Programación del modelo	33

3.2.5. Análisis de sensibilidad	34
3.2.6. Función objetivo	37
3.2.7. Condiciones de operación	39
3.2.8. Método de solución de las corrientes del proceso	40
3.3. Columna de desorción (CD)	41
3.4. Recuperador de calor (RC2)	49
3.5. Reactor de lecho empacado (RLE)	50
4. Resultados	61
4.1. Exergía del proceso de captura y aprovechamiento de CO_2	61
4.1.1. Sensibilidad de los parámetros operativos a la cantidad de exergía destruida	64
4.2. Optimización de los parámetros exergéticos	65
4.2.1. Optimización de la columna de desorción CD	65
4.2.2. Optimización de la columna de absorción CA	67
4.2.3. Optimización del reactor de lecho empacado RLE	68
4.3. Resultados de los parámetros optimizados	68
4.4. Resultados de las corrientes del proceso	69
5. Conclusiones y recomendaciones	73
5.1. Conclusiones	73
5.2. Recomendaciones	74
A. Nomenclatura	75
B. Gases de combustión	79
C. Validación experimental	83
D. Verificación del modelo	87

Índice de figuras

1.1. Inventario Nacional de Emisiones de CO_2 2016	2
2.1. Algoritmo de programación para los estudios exergéticos	7
3.1. Diagrama de la metodología	19
3.2. Diagrama de flujo para la captura y aprovechamiento de CO_2	20
3.3. Columna empacada de absorción	21
3.4. Curvas de equilibrio para el sistema $H_2O - MEA - CO_2$	29
3.5. Constante de la ley de Henry de CO_2 en $H_2O - MEA$	30
3.6. Propiedades físicas de la corriente gaseosa	32
3.7. Propiedades físicas de la corriente líquida	32
3.8. Empaques estructurados de metal (Montz B1-200)	33
3.9. Algoritmo de programación para el proceso de absorción	34
3.10. Analisis de sensibilidad para el diámetro en la CA	35
3.11. Analisis de sensibilidad para la altura de empaque en la CA	36
3.12. $Z_C = f(\%PR_{CA}, \%MEA)$	37
3.13. Estructura de red neuronal	38
3.14. Estructura de red neuronal (CA)	39
3.15. Resultados de la aproximación para la función Z_{CA}	39
3.16. Condiciones de operación para la CA	41
3.17. Columna empacada de desorción	42
3.18. Condiciones de equilibrio para la CD	43
3.19. Diagrama de bloques para la programación modular y algoritmo para el proceso de desorción.	45
3.20. Variación de los parámetros para la CD	47
3.21. Analisis de sensibilidad de la altura en la CD	47
3.22. Resultados de la aproximación para la función $Z =_{CD}$	48
3.23. Condiciones de operación para la CD	50
3.24. Diagrama de reactor de lecho empacado	53
3.25. Rendimiento de la reacción en función de la temperatura T_R y la masa de catalizador W_{cat}	57
3.26. Tendencia RLE	58
3.27. Concentraciones molares de los compuestos químicos en el RLE	59

4.1. Energía producida con el proceso de captura y aprovechamiento de CO_2	63
4.2. Parametros sensibles a la exergía destruida total	64
4.3. Parámetros sensibles a la exergía destruida de la CD	65
4.4. Aproximación para las funciones de Ex_D en la CD	66
4.5. Resultados de la función objetivo para la CA	68
4.6. Condiciones de operación para la CA y CD	70
4.7. Concentraciones molares de los compuestos químicos en el RLE con los parámetros optimizados	71
4.8. Energía producida con el proceso de captura y aprovechamiento de CO_2 con los parámetros optimizados.	71
B.1. Proceso de combustión	80
C.1. Modelo desarrollado para la columna de absorción	83
C.2. Proceso experimental	84

Índice de tablas

2.1. Ecuaciones de balance	9
3.1. Ecuaciones del modelo <i>SRP</i>	24
3.2. Flujo de gases de combustión y composición	25
3.3. Variables especificadas en la <i>CA</i>	25
3.4. Análisis de grados de libertad en <i>CA</i>	26
3.5. Principales parámetros para la unidad del proceso <i>CA</i>	27
3.6. Propiedades de la monoetanolamina (MEA)	28
3.7. Correlaciones para las propiedades de los fluidos	31
3.8. Características de los empaques estructurados	33
3.9. Resultados de los diámetros para los diferentes tipos de empaque .	36
3.10. Matriz de pesos y bias para la función $Z_{CA} = f(\%PR_{CA}, \%MEA)$.	39
3.11. Condiciones de operación para la <i>CA</i>	40
3.12. Corrientes de proceso para la <i>CA</i>	40
3.13. Valores de entrada a la <i>CD</i>	42
3.14. Análisis de grados de libertad en la <i>CD</i>	44
3.15. Principales parámetros para la unidad del proceso <i>CD</i>	44
3.16. Resultados de los diámetros para los diferentes tipos de empaque en la <i>CD</i>	46
3.17. Matriz de pesos y bias para las función Z_{CD}	47
3.18. Condiciones de operación para la <i>CD</i>	49
3.19. Corrientes de proceso para la <i>CD</i>	49
3.20. Análisis de grados de libertad en <i>RC2</i>	51
3.21. Corrientes del proceso para el <i>RC2</i>	51
3.22. Ecuaciones de diseño para el <i>RC2</i>	52
3.23. Concentraciones en un sistema de flujo gaseoso de volumen variable	54
3.24. Ecuaciones cinéticas para el diseño del <i>RLE</i>	55
3.25. Análisis de grados de libertad para el <i>RLE</i>	56
3.26. Matriz de pesos y bias para la función $(W_{cat} = f(T_R, X_A))$	58
3.27. Condiciones de operación para el <i>RLE</i>	59
3.28. Corrientes de proceso para el <i>RLE</i>	60
4.1. Resultados de las corrientes del proceso	61

4.2. Resultados energéticos para las corrientes del proceso	62
4.3. Resultados de la exergía destruida y su costo en cada unidad de proceso	63
4.4. Variables del proceso de captura	64
4.5. Matriz de pesos y bias para la función ($ExD_{CD} = f(T_6, \%_{MEA})$) .	67
4.6. Matriz de pesos y bias para la función ($ExD_{CA} = f(\%PR_{CA}, \%_{MEA})$)	67
4.7. Matriz de pesos y bias para la función ($ExD_{RLE} = f(T_R, X_A)$) . .	68
4.8. Resultados del proceso de $CACO_2$	69
4.9. Resultados de las corrientes del proceso	70
B.1. Variables de proceso-Prontuario TULA CFE	79
B.2. Composición del gas natural-Prontuario TULA CFE	79
B.3. Composición teórica	81
C.1. Configuración experimental	85
C.2. Resultados experimentales con el modelo desarrollado.	85
D.1. Resultados simulados con el modelo desarrollado.	87

1 *Introducción*

1.1 **Introducción**

El crecimiento económico y el consumo de energía son determinantes del calentamiento global a través del incremento de las emisiones de CO_2 en las economías que están llamadas a ser potencias mundiales. En México las centrales termoeléctricas y de ciclo combinado son grandes fuentes industriales de CO_2 . La Agencia de Protección Ambiental (EPA) ha propuesto nuevos límites de emisiones para las nuevas plantas de energía, anunciado que las centrales eléctricas de carbón deberán ser contruidas con tecnologías avanzadas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Una de las alternativas para mitigar el calentamiento global ha sido la captura de CO_2 posterior a la combustión, que consiste en separar este compuesto de los otros gases mediante una absorción con soluciones acuosas de aminas. Entre las principales desventajas de este proceso están los altos costos energéticos en la regeneración del solvente, lo que ocasionan reducción en la eficiencia total del sistema. Posterior a la captura, las tecnologías actuales llevan a almacenar el CO_2 en acuíferos salinos profundos, en campos maduros o también es utilizado para la recuperación mejorada de petróleo por inyección de CO_2 .

El presente trabajo nace de la necesidad de tener una alternativa más para el confinamiento de CO_2 , una tecnología que compita con el almacenamiento geológico y con el traslado a varios kilómetros de su producción para su posterior aprovechamiento. Se propone una tecnología para centrales eléctricas de ciclo combinado (CCC) con el objetivo de reducir las emisiones de CO_2 , acoplado en el recuperador de calor una tecnología post combustión de captura de CO_2 para su posterior aprovechamiento como reactivo en la obtención de CH_4 , combustible requerido para la producción de energía eléctrica en la CCC. La viabilidad de esta propuesta es analizada mediante estudios exergéticos y exergoeconómicos, utilizando como herramienta computacional el lenguaje de programación de MATLAB para el modelado de cada unidad de proceso.

1.2 **Justificación**

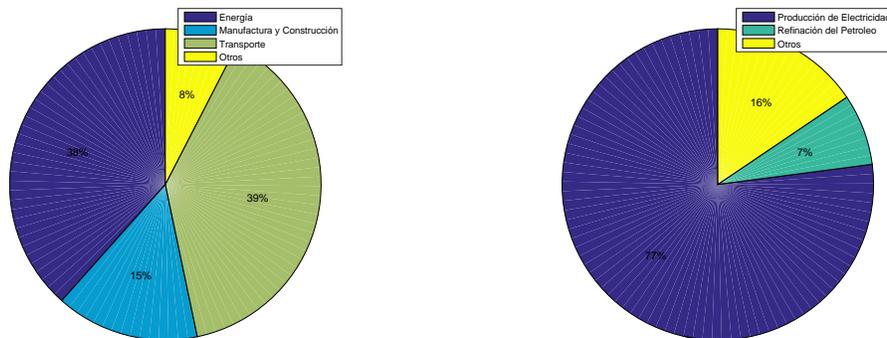
Las centrales termoeléctricas son grandes fuentes industriales de CO_2 en México (Figura 1.1), la Comisión Federal de Electricidad (CFE) ha iniciado los estudios de prefactibilidad para lograr la captura del CO_2 en sus instalaciones. Esto reducirá la emisión de gases efecto invernadero del sector energético del país.

Serían en cualquier caso equipos voluminosos con un coste importante de instalación y operación. Es una línea de trabajo u opción que puede ser válida para las instalaciones existentes o las de nueva construcción, tanto en centrales térmicas de carbón, como en plantas de ciclo combinado con gas natural como combustible.

Ninguno de los procesos de captación de CO_2 actualmente disponibles es económicamente viable en una escala de implementación nacional para la captura y secuestro de CO_2 , ya que consumen grandes cantidades de energía y aumentan significativamente el costo de la electricidad. Por lo tanto, estudios sobre tecnologías de captura y aprovechamiento de CO_2 mejoradas son indispensables para mitigar el problema medio ambiental.

Las bajas reservas de gas natural y el aumento de su precio, la dependencia del suministro de energía y la posibilidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, motivan el uso de CO_2 para producir gas natural sintético, además de las grandes cantidades de CO_2 que se pueden capturar en las plantas termoeléctricas.

En este trabajo se propone una tecnología alternativa con un proceso de captura post-combustión, mediante columnas de absorción, poniendo en contacto a contracorriente los gases a tratar con una solución de amina, seguida de una columna de desorción para la recuperación del solvente y la purificación del CO_2 . Este último compuesto será el reactivo en la reacción de metanación para la producción del combustible que alimentará la central termoeléctrica, logrando un ciclo para la producción y consumo del CO_2 .



(a) Contribución de CO_2 por sector de emisión (b) Contribución de CO_2 por fuente de emisión

Fig. 1.1 Inventario Nacional de Emisiones de CO_2 2016

1.3 Objetivo general

Realizar un análisis exergético de una tecnología para la captura y aprovechamiento de las emisiones de CO_2 en una central de ciclo combinado

1.4 Objetivos específicos

- Proponer un sistema de captura post-combustión de CO_2 , con aprovechamiento del gas para la producción química de CH_4
- Desarrollar un modelo matemático para los cálculos de balance de materia, energía y exergía para el diseño de las principales unidades que conforma el sistema de captura y aprovechamiento de CO_2
- Realizar análisis exergéticos y exergoeconómicos de las unidades que constituyen la tecnología de captura y aprovechamiento
- Establecer las condiciones de operación óptimas para el proceso de captura y aprovechamiento de CO_2

2 *Marco teórico*

2.1 Captura de CO_2

El aumento continuo de los gases de efecto invernadero atmosféricos como resultado de la quema de combustibles fósiles ha sido identificado como la mayor contribución al calentamiento global y al cambio climático. Debido a la gran cantidad de emisiones, el CO_2 contribuye en más del 60% del calentamiento global entre los gases de efecto invernadero.

Sin embargo, los combustibles fósiles seguirán desempeñando un papel importante en la generación de calor y energía y en las operaciones industriales. Por lo tanto, este reconocimiento mundial ha atraído gran atención al desarrollo y mejora de tecnologías y estrategias para mitigar las emisiones de CO_2 [1].

El proceso de captura de CO_2 consiste en separar este compuesto de los demás gases resultantes de los procesos industriales o de combustión. Las tecnologías de captura de CO_2 se pueden agrupar en tres grandes rubros:

- Posterior a la combustión (Post-combustión)
- Previo a la combustión (Pre-combustión)
- Combustión oxígeno-gas (Oxy-combustión)

2.1.1 Post-combustión

La captura post-combustión basada en la absorción química con soluciones acuosas de amina es actualmente la tecnología más madura y viable para la eliminación de CO_2 de los gases de combustión de las centrales eléctricas a gran escala alimentadas con combustibles fósiles. Esta tecnología es adecuada para el tratamiento de gases de proceso con bajas presiones parciales de CO_2 , como es el caso de los gases de combustión de las centrales eléctricas convencionales.

La ventaja distintiva de la captura de CO_2 post-combustión es que puede ser adaptada a las centrales eléctricas existentes sin modificaciones significativas. El CO_2 se separa del gas de combustión típicamente por medio de un disolvente a base de amina, que después se regenera a temperatura elevada y se recicla continuamente. La principal desventaja de esta tecnología es la alta demanda energética requerida por la regeneración del disolvente [2].

2.2 Aprovechamiento de CO_2

Entre las opciones para mitigar las emisiones industriales de CO_2 son:

- Captura y almacenamiento de CO_2
- Captura y aprovechamiento de CO_2

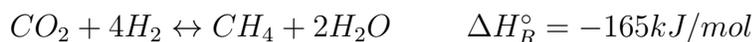
Actualmente se cuentan con un gran número de estudios de los procesos de captura y almacenamiento de CO_2 , esta tecnología se limita a capturar el CO_2 con algunas de las tres técnicas de recuperación, pre-combustión, oxy-combustión o post-combustión, para posteriormente transportar y almacenar el flujo de CO_2 en el subsuelo (secuestro geológico) o en el mejor de los casos usarlo como fluido en la extracción de petróleo, lo que implica un elevado costo total del sistema, que incluye el costo de captura y compresión de CO_2 , el costo del transporte hacia los campos petrolíferos (normalmente a través de una tubería) y si fuera el caso el costo del almacenamiento de CO_2 . La mayoría de los estudios sólo consideran los costos de captura de CO_2 y no incluyen los costos de transporte y almacenamiento.

La captura y aprovechamiento de CO_2 se refiere a la captura de emisiones de CO_2 de origen industrial y el uso posterior de estas emisiones como materia prima para la producción de nuevos productos, tales como combustible, especialidades químicas y materiales de construcción, con potencial para crear un nuevo paradigma de carbono que hace del CO_2 un activo a ser utilizado en lugar de un pasivo para ser almacenado.

2.2.1 Reacción de metanación de dióxido de carbono

En este trabajo se propone utilizar el CO_2 como reactivo en una reacción química que lo transforme en un producto útil para la planta generadora de este gas contaminante. Se sugiere acoplar al proceso de captura un reactor que transforme el CO_2 en CH_4 para su utilización como combustible en la CCC , logrando un ciclo para la producción y consumo del CO_2 .

El metano puede formarse por la hidrogenación de óxidos de carbono mediante la reacción de metanación (también conocida como reacción de Sabatier, que fue quien la descubrió en 1902):



La reacción de metanación se lleva a cabo con los reactivos en fase gas y un catalizador en fase sólida, esto hace que el sistema sea bifásico y heterogéneo. El reactor utilizado para llevar a cabo esta reacción es de lecho fijo (lecho empaquetado de partículas que es atravesado por el fluido).

2.3 Estudios exergeticos

La ingeniería de procesos incluye diferentes sistemas térmicos en los cuales se puede analizar el aprovechamiento energético, para posteriormente realizar mejoras al mismo desde el diseño o mediante modificaciones de las variables de proceso. Al hacer uso del balance energético a través de la primera ley de la termodinámica se tiene una limitación importante, ya que al analizar un proceso real es complejo cuantificar el grado de aprovechamiento de la energía suministrada al proceso, debido a que no se tienen en cuenta las irreversibilidades generadas en los equipos. Consecuencia de esto, surge la necesidad de aplicar otro tipo de evaluación, en este caso el análisis exergetico el cual utiliza la primera y la segunda ley de la termodinámica.

Los estudios exergeticos son considerados una herramienta de estudio y diagnóstico de sistemas, útil en el diseño de soluciones alternativas que busquen reducir la utilización innecesaria de recursos, y por ende los impactos potenciales generados por la misma, orientando así hacia la búsqueda del desarrollo sostenible, la figura 2.1 muestra el algoritmo de programación para los cálculos exergeticos.

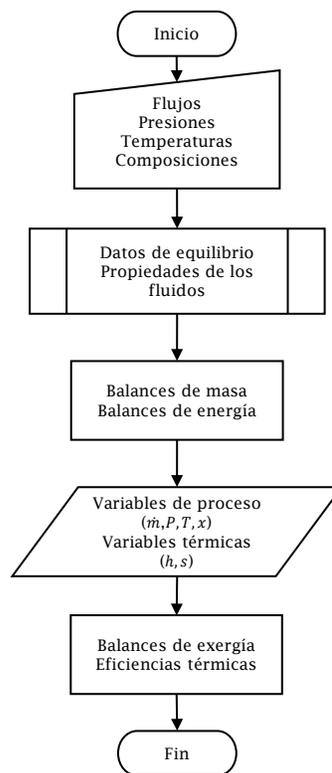


Fig. 2.1 Algoritmo de programación para los estudios exergeticos

A continuación se describen los elementos teóricos planteados por diferentes autores que permiten fundamentar el proceso de investigación de los capítulos

posteriores. Para el mejor entendimiento de los balances y ecuaciones de diseño se recomienda tener presente el Apéndice A de este trabajo, que muestra la nomenclatura y simbología de las variables que conforman las ecuaciones aquí mencionadas.

2.3.1 Ecuaciones de balance

Un proceso es cualquier operación o serie de operaciones que provocan un cambio físico o químico en una sustancia o mezcla de sustancias. El material que entra en un proceso se denomina alimentación y el que sale se denomina producto. A menudo los procesos constan de múltiples pasos, y cada uno de ellos se lleva a cabo en una unidad de proceso asociada a un conjunto de corrientes de entrada y salida. Los flujos y concentraciones en cada corriente del proceso se resuelven mediante el principio de conservación de la materia, aplicando balances globales y por componente para cada especie química. En dichos procesos también se experimentan gradientes de temperatura en cada corriente, asegurando la existencia de la transferencia de energía en las diferentes unidades del proceso, para cuantificar el cambio neto (incremento o disminución) en la energía del sistema se resuelven balances de energía y exergía en estado estacionario, el contenido de energía total de un *volumen de control* permanece constante; por lo tanto, el cambio en la energía total del volumen de control es cero. Se conoce como exergía al trabajo máximo que en teoría pudiera obtenerse al pasar el sistema de su estado inicial al estado de equilibrio con el ambiente al entrar ambos en contacto. El balance exergético en estado estacionario de manera general se puede escribir como la exergía que entra al sistema igualándola a la suma de las exergías que salen, se destruyen y se pierden del sistema. La destrucción de la exergía se debe a la presencia de irreversibilidades durante el proceso y también está relacionada con la generación de entropía.

La exergía específica total de un flujo de materia se define por medio de dos componentes: la exergía química y física como se puede ver en la siguiente ecuación. En la Ec. 2.10 h_0 y s_0 representan los respectivos valores de entalpía y entropía cuando se calculan en el estado muerto. La exergía química del sistema es el potencial de generar trabajo que posee éste respecto al ambiente al pasar del estado “ambiental” a un estado no sólo de equilibrio termomecánico sino también químico.

Para las ecuaciones de conservación se tendrán en cuenta las siguientes consideraciones:

- Flujo permanente.
- Cambio en energía cinética es despreciable.
- Cambio en energía potencial es despreciable.

Tabla 2.1 Ecuaciones de balance

 Balance de masa

Ecuación general de conservación

$$\textit{Entrada} + \textit{Generación} - \textit{Salida} - \textit{Consumo} = \textit{Acumulación} \quad (2.1)$$

Para procesos reactivos en estado estacionario

$$\textit{Entrada} + \textit{Generación} - \textit{Salida} - \textit{Consumo} = 0 \quad (2.2)$$

Para procesos no reactivos en estado estacionario

$$\textit{Entrada} = \textit{Salida} \quad (2.3)$$

$$\sum \dot{m}_e = \sum \dot{m}_s \quad (2.4)$$

Ecuación de balance por componente

$$\sum \dot{m}_e x_i = \sum \dot{m}_s x_i \quad (2.5)$$

 Balance de energía

Ecuación en estado estacionario

$$Q_{vc} - W_{vc} + \sum \dot{m}_e \left(h_e + \frac{1}{2} V_e^2 + g z_e \right) - \sum \dot{m}_s \left(h_s + \frac{1}{2} V_s^2 + g z_s \right) = 0 \quad (2.6)$$

Ecuación con flujo permanente, energía cinética y potencial despreciable

$$Q_{vc} - W_{vc} = \dot{m}_s h_s - \dot{m}_e h_e \quad (2.7)$$

 Balance de Exergía

Ecuación en estado estacionario

$$\sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j - \dot{W}_{vc} + \sum_e \dot{m}_e ex_{Te} - \sum_s \dot{m}_s ex_{Ts} - ex_d = 0 \quad (2.8)$$

Exergía Total

$$ex_T = ex_F + ex_Q \quad (2.9)$$

Exergía física

$$ex_F = (h - h_0) - T_0 (s - s_0) \quad (2.10)$$

Exergía química

$$ex_Q = \sum y_i E_i + RT_0 \sum y_i \ln(y_i) \quad (2.11)$$

Exergía Destruída

$$ex_d = T_0 S_{gen} \quad (2.12)$$

2.3.2 Eficiencias térmicas

De acuerdo con la segunda ley de la termodinámica ningún equipo puede funcionar de modo tal que su único efecto (en el sistema y sus alrededores) sea convertir completamente todo el calor absorbido por el sistema en trabajo hecho por el sistema. La eficiencia energética de un sistema puede describirse en función de la cantidad de la energía añadida en forma de calor Q que se convierte en una producción neta de trabajo W . El porcentaje de la conversión de energía de calor a trabajo se expresa por el siguiente cociente.

$$\eta = \frac{\dot{Q}_u}{\dot{Q}_F} \quad (2.13)$$

Se define la eficiencia exergética como la proporción entre el producto y el recurso de un sistema expresados en términos de la exergía.

$$\varepsilon = \frac{(1 - \dot{T}_0/\dot{T}_u)\dot{Q}_u}{(1 - \dot{T}_0/\dot{T}_F)\dot{Q}_F} \quad (2.14)$$

$$\varepsilon = \eta \frac{(1 - \dot{T}_0/\dot{T}_u)}{(1 - \dot{T}_0/\dot{T}_F)} \quad (2.15)$$

Obsérvese que tanto η como ε miden la efectividad de la conversión de recursos en productos. El parámetro ε , definido respecto del concepto de exergía, se denomina eficiencia exergética. Debe entenderse que tanto η como ε miden la efectividad con que las entradas se convierten en productos. El parámetro η lo hace en términos energéticos, mientras que el parámetro ε lo hace en términos exergéticos. Como se analizará a continuación, el valor de ε es generalmente menor que la unidad.

2.4 Estudio exergoeconómico

La exergoeconomía es la rama de la ingeniería que combina adecuadamente a nivel de componentes del sistema, evaluaciones termodinámicas basadas en un análisis exergético con principios económicos, para proporcionar información útil para el diseño y operación de un sistema rentable, pero no obtenible mediante análisis de energía o exergía y análisis económicos. La exergoeconomía se basa en la noción de que la exergía es la única base racional para asignar costos monetarios a las interacciones que un sistema experimenta con su entorno y las fuentes de ineficiencias termodinámicas dentro de él.

El objetivo del análisis exergoeconómico es determinar el costo en el que se genera cada producto de un sistema. Esto implica asignar a cada producto, el costo total para producirlo, es decir, el costo del combustible y otros insumos, más el costo de poseer y operar el sistema.

El costo total para cada producto de un sistema es igual al coste total de las corrientes de entrada más el costo de operación de la misma. Esto se expresa mediante el balance de la ecuación.

$$C_T = \sum_{i=1} C_i + C_{op} \quad (2.16)$$

Donde C es la tasa de costo de la respectiva corriente (\$/h), C_{op} representa la tasa de costo asociado con la operación del equipo.

Las tasas de los gastos indicados por C en la ecuación.2.16 son evaluados con el uso de exergía, siendo la exergía una base racional para la asignación de costos. Por lo tanto, para una corriente que entra o sale, escribimos:

$$C = cEx \quad (2.17)$$

donde c denota el costo por unidad de exergía ((\$/kW h)) y E es la velocidad de transferencia de exergía asociada.

$$cEx = \sum_{i=1} C_i Ex_i + C_{op} \quad (2.18)$$

2.5 Estado del arte

Una etapa en el proceso de investigación es el estado del arte, donde se realiza la búsqueda de artículos científicos relacionados al área de estudio mediante palabras claves. En este trabajo en particular se divide el estado del arte en dos líneas de investigación, la primera que corresponde al proceso de captura de CO_2 (captura post-combustión de CO_2) y la segunda al aprovechamiento del mismo (reacción de metanación).

2.5.1 Captura post combustión de CO_2

Con el objetivo de obtener datos relevantes así como enfoques teóricos de nuestro objeto de estudio se realizó una búsqueda de artículos sobre la captura de CO_2 en procesos industriales, principalmente mediante la técnica post-combustión.

La base de datos utilizada para la búsqueda fue la que ofrece el consorcio *Connricyt*, bajo las siguientes palabras clave:

- Carbon dioxide capture
- Post-combustion
- Absorption
- Exergy analysis
- Desorption

Jose D. Figueroa et al [3] mencionan que existen tres caminos tecnológicos para la captura de CO_2 de la generación de energía derivada del carbón: captura posterior a la combustión, captura previa a la combustión y oxicomustión. La captura posterior a la combustión se aplica principalmente a los generadores de energía alimentados con carbón que se mezclan con aire. Las centrales eléctricas existentes utilizan aire para la combustión, que es casi cuatro quintas partes de nitrógeno y generan un gas de combustión que está a presión atmosférica y típicamente tiene una concentración de CO_2 del 15 %. Por lo tanto, la fuerza motriz termodinámica para la captura de CO_2 de los gases de combustión es baja (la presión parcial de CO_2 es típicamente inferior a 0.15 atm), creando un reto técnico para el desarrollo de procesos de captura avanzados. A pesar de esta dificultad, la captura de carbono posterior a la combustión tiene el mayor potencial a corto plazo para

reducir las emisiones de GEI, ya que puede ser adaptada a unidades existentes que generen dos tercios de las emisiones de CO_2 en el sector eléctrico.

Mohammad R.M. Abu-Zahra et al [4] realizaron un estudio de optimización y parametrización técnica para un proceso de captura de CO_2 de una central de carbón de 600MW de potencia, basada en el proceso de absorción-desorción con MEA como solución absorbente, mediante simulaciones en ASPEN Plus con la subrutina RADFRAC. Esta optimización tuvo como objetivo reducir los requerimientos de energía para la regeneración de disolventes, investigando los efectos del porcentaje de eliminación de CO_2 , la concentración de MEA, la concentración diluida de CO_2 en el disolvente, la presión de funcionamiento del desorbedor y la temperatura del disolvente con concentración diluida de CO_2 . Se encontró un requerimiento mínimo de energía térmica, usando una concentración de MEA al 40 % en peso y una presión del desorbedor de 210kPa, Aunque las condiciones para el solvente en el proceso no podrán ser realizables debido a las limitaciones impuestas por la corrosión y la degradación del disolvente.

Aroonwilas y Veawab [5] realizaron el estudio de sensibilidad y paramétrico mediante simulaciones utilizando un modelo integrado de planta de energía- absorción de gas. El modelo integrado consta de dos módulos de trabajo: ciclo de potencia y captura de CO_2 . El módulo de ciclo de alimentación comprende una serie de submodelos interconectados de componentes del proceso. El módulo de ciclo de potencia se basó en los principios de la combustión del carbón, la química de la combustión, la transferencia de calor de la zona de combustión al gas de combustión generado y el vapor, y la termodinámica del ciclo de potencia del vapor. Como tal, la simulación de este módulo proporciona información esencial sobre la tasa de consumo de carbón, la eficiencia térmica, la eficiencia neta de la planta y la producción de electricidad. El módulo de captura de CO_2 , el segundo componente del modelo integrado, fue desarrollado específicamente para evaluar el desempeño de los procesos de absorción de CO_2 utilizando soluciones de aminas, este módulo de captura es capaz de producir las especificaciones de diseño de todo el proceso de absorción, incluyendo el absorbedor de gas y el regenerador de disolvente, así como la información operativa del proceso.

Debido a la seguridad, sostenibilidad de la oferta, se acepta la necesidad de seguir utilizando el carbón como principal combustible para producir electricidad a partir de las centrales eléctricas, el costo de la tecnología post-combustión sigue siendo muy elevado, Romeo et al [6] proponen diferentes posibilidades para superar los requerimientos energéticos mediante la integración de depuración de aminas en una central eléctrica comercial y presentan un análisis técnico y económico del desempeño de estos enfoques. Aunque algunos esquemas presentan pocas sanciones de eficiencia, resulta esencial calcular el costo específico por tonelada de CO_2 , el principal objetivo es escoger la configuración adecuada para implementar esquemas rentables a gran escala que conduzcan a proyectos de demostración de captura de CO_2 . El uso de una turbina de gas para suministrar

energía eléctrica de compresión y extraer vapor del ciclo de vapor es la opción óptima con respecto a la penalización de eficiencia en el rendimiento de la planta de energía. Sin embargo, la evaluación económica muestra que el funcionamiento del GT reduce el CO_2 evitado e incrementa el costo de captura hasta $6\epsilon/\text{ton } CO_2$ con referencia a una configuración con modificaciones del ciclo del vapor.

Odeh y Cockerill [7] examinan las emisiones del ciclo de vida de tres tipos de centrales basadas en combustibles fósiles, el carbón supercrítico pulverizado (super-PC), el ciclo combinado de gas natural (NGCC) y el ciclo combinado de gasificación integrada (CCGI). Los resultados muestran que, para una eficiencia de captura de CO_2 del 90%, las emisiones de GHG del ciclo de vida se reducen en un 75 – 84% dependiendo de la tecnología utilizada. Con emisiones de GEI inferiores a $170g/kWh$, la tecnología IGCC es favorable para NGCC con CCS.

Alie et al [8] presentan un método de descomposición del diagrama de flujo del proceso que ayuda a su convergencia y a la optimización de las variables clave de funcionamiento del proceso, en particular la concentración de amina y la temperatura de MEA que entra en el desorbedor. Este método se aplicó a tres concentraciones diferentes de CO_2 (fracción molar, base húmeda): 3% (para simular el gas de combustión de una turbina de gas), 14% (gas de combustión de una planta de carbón) y 25% (gas de combustión de una planta de cemento). El método de descomposición demostró ser útil para la investigación de los parámetros del proceso tanto en el absorbedor como en el desorbedor. Los resultados del diagrama de flujo desacoplado proporcionaron buenas estimaciones iniciales para la convergencia del diagrama de flujo integrado. Los resultados de las corrientes de flujo desacopladas e integradas fueron similares. Se encontró una carga mínima de rehervidor con una concentración de MEA de 0.25 para todas las concentraciones de CO_2 estudiadas. El enfoque de descomposición descrito aquí es útil para simular la totalidad del flujo de proceso integrado. Además, ayuda a comprender la sensibilidad de los parámetros del proceso, tales como la temperatura y la concentración de la corriente de MEA diluida en el consumo de energía principal del proceso, es decir, la del desorbedor. Este enfoque es también útil para generar conjuntos completos de condiciones de proceso y rangos de especificación de diseño que luego se pueden usar para inicializar el proceso integrado y sus derivaciones. Los resultados de los procesos desacoplados e integrados son similares para todos los casos estudiados, lo que ilustra la validez y utilidad del enfoque de descomposición.

Carranza-Sánchez y de Oliveira [9] presentan simulaciones para evaluar el desempeño exergético de los procesos en una plataforma offshore considerando dos configuraciones: con y sin sistema de captura de CO_2 . Utilizaron la formulación de equilibrio exergético para evaluar el rendimiento de las configuraciones. Desarrollaron las simulaciones en Aspen *HYSYS*. El consumo exergético requerido para la calefacción de petróleo en el proceso de separación tiene una notable influencia en la irreversibilidad de toda la planta. Los resultados del análisis exergético son

útiles para evaluar e identificar procesos con potencial para mejorar la eficiencia de la planta y su desempeño ambiental. La implementación de CCS tiene un incremento considerable en la destrucción de exergía de la planta. La reducción del 77 % en las emisiones de CO_2 se penaliza con una reducción de la eficiencia exergética de 2.8 puntos. La implantación del CCS convierte la planta offshore en un 1.9 % más favorable en términos medioambientales según el índice de renovabilidad de exergía.

Amrollahi et al [10] Simulan una unidad de captura de CO_2 después de la combustión y realizan un análisis de exergía, incluyendo cálculos de irreversibilidad para todas las unidades de proceso. Con la identificación de irreversibilidades importantes, se sugirieron nuevas propuestas para el proceso de absorción química integrada a la planta de energía. Mediante balances de exergía y los modelos de caja negra para los componentes de la planta, realizaron una investigación para determinar el efecto de cada componente sobre la eficiencia global de la exergía. La simulación de la planta de absorción química se realizó utilizando el software UniSim Design con Amine Property Package que proporciona los datos termodinámicos. Para los cálculos de exergía, las hojas de cálculo se crearon con Microsoft Excel importando datos de UniSim y GT PRO. Los resultados muestran que para la planta de absorción química actual, la eficiencia exergética comparada con el trabajo de separación reversible está entre 9 % y 21 %.

Amrollahi et al [11] aplicaron un análisis de exergía para evaluar la eficiencia exergética de una planta de energía NGCC integrada con una planta optimizada de captura y compresión de CO_2 después de la combustión. Analizaron varias configuraciones de plantas de absorción química para la captura de CO_2 y se compararon con su demanda total de trabajo y sus pérdidas por exergía, la configuración del proceso de absorción química modificada de LVR con absorción entre enfriamiento resultó el mejor proceso de acuerdo con la menor demanda de potencia y las pérdidas de exergía. Sin embargo, estas configuraciones de proceso modificadas pagarían ahorros de energía con sus mayores costos de inversión. Esto requiere la combinación de análisis económico y técnico general para la planta de energía con captura y compresión para evitar diseños costosos y no operables.

Hanak et al [12] Desarrollaron y validaron experimentalmente un modelo de una planta de energía supercrítica alimentada con carbón (CFPP), investigaron las oportunidades de ahorro de energía a través del análisis de la red de intercambiadores de calor (HEN). Se analizaron varios diseños de HEN, revelando que el calor puede ser recuperado del gas de combustión que sale del CFPP, y usado para calentar el agua de alimentación de la caldera para mejorar la eficiencia de la planta. Tal configuración dio como resultado una reducción de la penalización energética en un 4.15 %, mejorando el rendimiento de la planta integrada. Finalmente, se deduce del análisis de exergía que se pueden lograr mayores ahorros de energía reduciendo la destrucción de exergía en el PCC.

Rubin et al [13] para estimar las tendencias de los costos de las plantas con captura de CO_2 , primero descomponen la planta en las áreas de proceso o subsistemas que incluyen todo el equipo necesario para llevar a cabo las funciones de generar energía, controlar la contaminación del aire y capturar el CO_2 . El costo de la planta total se calcula como la suma de todos los costos del área de procesos para aumentar los niveles de la capacidad instalada total. Una curva se ajusta entonces a la tendencia del costo total para obtener una tasa de aprendizaje para la planta con la captura de CO_2 . Mientras que las tecnologías de transporte y almacenamiento de CO_2 también son componentes vitales de un sistema completo de *CCS*, estos componentes se encuentran fuera del ámbito de su trabajo.

Corti [14] evaluó el comportamiento de la unidad de absorción con respecto a los diferentes parámetros del proceso, realizó un análisis de sensibilidad, basada en una eficacia de eliminación de CO_2 fijo de 80 %, variando la fracción de masa alcalino (entre 0.5 % y 4.5 % en porcentaje en masa), la temperatura de la solución (entre 278.15 y 308.15 K) y la presión de diseño del absorbedor (entre 0.1 y 7 MPa).

2.5.2 Reacción de metanación

Con la finalidad de conocer el estado del arte de la reacción de metanación del CO_2 se realizó una búsqueda de artículos publicados en los últimos años, obteniendo las investigaciones más importantes que se han realizado en torno al tema, la cinética de la reacción y el diseño de reactores de lecho empacado.

La base de datos utilizada para la búsqueda fue la que ofrece el consorcio *Conricyt*, bajo las siguientes palabras clave:

- Sabatier Reaction
- Methanation and carbon dioxide
- Fixed-bed reactors
- Fluidized-Bed Reactor
- Synthetic natural gas

Kriston et al [15] describen el desarrollo de un reactor para la reacción de Sabatier basado en microcanales con aplicación en la revitalización del aire en el hábitat espacial de marte. Los diseños de microcanal ofrecen ventajas para un reactor compacto con excelente control térmico, desarrollando un catalizador en polvo de $Ru - TiO_2$.

Hoekman et al [16] construyeron y operaron un sistema de reactores a escala de laboratorio para demostrar la viabilidad de reaccionar catáliticamente dióxido de carbono (CO_2) con hidrógeno (H_2) generado de forma renovable (electricidad

generada por energía solar y eólica) para producir metano (CH_4) de acuerdo con la reacción de Sabatier. Utilizaron un recipiente de reacción cilíndrico envasado con un catalizador de metanación comercial (*HaldorTopsøePK-7R*).

Sebastiano y Enrico [17] diseñaron el proceso y la simulación de una planta de incineración de residuos integrada con un nuevo sistema de secuestro químico de CO_2 para la producción de CH_4 , implementado en el simulador *CAMEL-Pro* para realizar los cálculos en estado estacionario del proceso. Presentan un análisis termo-económico para evaluar el desempeño exergético del sistema propuesto y el final costo de los productos.

Wang et al [18] estudiaron los desarrollos en la reactividad catalítica, la innovación en reactores y el mecanismo de reacción. Afirmaron desde el punto de vista científico, el desarrollo de catalizadores con metales económicos tales como hierro y compuestos de cobre, pueden ser activos en condiciones suaves para reducir el consumo de energía, la introducción de la catálisis electroquímica y la energía solar con los reactores no sólo rompe el equilibrio de la reacción, sino que también suministra el hidrógeno del agua in situ.

Chein and Yu [19] utilizan un reactor tubular de lecho fijo como modelo físico y resuelven numéricamente ecuaciones no isotérmicas aximétricas para el flujo de gas, la transferencia de energía y el transporte de especies. La temperatura de entrada del reactivo se utiliza como parámetro primario para alcanzar la conversión máxima de CO_2 . Realizan una comparación entre los catalizadores $Ru-Al_2O_3$ y $Ni-Al_2O_3$, obteniendo una mayor conversión de CO_2 con el primero.

Baolin et al [20] desarrollaron un modelo en estado estacionario tridimensional para el sistema de reacción de Sabatier en un reactor de lecho empacado, el modelo tridimensional incluye flujo de fluidos, dispersión de gases, transferencia de calor y masa y reacción química mediante el acoplamiento de algunas ecuaciones correlacionadas semi-empíricas en la ciencia de la ingeniería química en la teoría de la dinámica de fluidos computacional (CFD software). Al utilizar este modelo como herramientas de diseño, se propone un lecho apilado optimizado, en comparación con el lecho empacado de ensayo, la longitud del reactor correspondiente puede reducirse de 220 a 150 mm con la misma conversión de hidrógeno y menor caída de presión.

Schoder et al [21] prepararon catalizadores soportados que contenían Ni y Ru y se usaron para la reacción de Sabatier, las investigaciones sobre el efecto de la presión demostraron de manera impresionante la influencia sobre el equilibrio químico. El CO_2 y el H_2 pueden ser convertidos casi completamente con $> 99.9\%$ de selectividad al metano sobre $Ru-ZrO_2$.

Liu y Hinrichsen [22] realizaron investigaciones numéricas de la hidrodinámica y las reacciones cinéticas en un reactor de metanización de lecho fluidizado, acoplando la cinética de metanación con el modelo de flujo de dos fluidos. Los modelos de flujo reactivo gas-sólido se implementan dentro del software Open-

FOAM. La resolución de la rejilla se investiga utilizando mallas bidimensionales y tridimensionales (2D y 3D). La altura de la cama se pronostica razonablemente con los modelos Gidaspow y Syamlal.

Sundmacher et al [23] utilizan un enfoque de optimización dinámica para identificar trayectorias de control, desarrollaron un modelo dinámico y bidimensional de un reactor de tubo de lecho empacado para la metanación de dióxido de carbono, mientras controlan la formación dinámica de puntos calientes dentro del lecho de catalizador, probaron la aplicabilidad de su metodología e investigaron la viabilidad de la metanización dinámica de dióxido de carbono.

Ronsch et al [24] seleccionan, adaptan y prueban las ecuaciones de velocidad para el modelado dinámico y para la simulación de procesos de metanación que operan con catalizadores comerciales de $Ni - Al_2O_3$ y se prueban en un modelo de reactor dinámico. Afirman que el contenido de níquel del catalizador es un indicador para la elección de una ecuación de velocidad.

Ducamp et al [25] desarrollaron un modelo para la simulación de un reactor reactor-intercambiador de lecho empacado dedicado a la metanización de CO_2 en un catalizador $Ni - Al_2O_3$ industrial a partir de la caracterización experimental de los parámetros de transferencia de calor y cinética. Estos parámetros se integran en las ecuaciones de balance de masa, calor y momento en el lecho y en la escala de partículas para construir un modelo 2D heterogéneo del reactor de lecho empacado. La tasa de conversión de CO_2 y la selectividad de CH_4 en la salida del reactor y elevaciones de temperatura en el reactor se simulan con el modelo con una discrepancia inferior al 10 %.

Tremel et al [26] desarrollaron un modelo de proceso para la producción a pequeña escala de SNG (gas natural sintético) con el uso del paquete de software Aspen Plus. La gasificación se basa en un gasificador indirecto con una entrada térmica de 500 kW. El sistema de gasificación consiste en un reformador de lecho fluidizado y un combustor de lecho fluidizado que están interconectados a través de tubos de calor.

3 Metodología

A continuación se presenta la metodología desarrollada para alcanzar los objetivos de este trabajo. La Figura 3.1 muestra los pasos a seguir para la obtención de resultados:

1. Definir el sistema de captura y aprovechamiento de CO_2 , mediante un diagrama de flujo, enumerando las corrientes del proceso e identificando las unidades involucradas.
2. Definir el volumen de control en cada unidad de proceso para los cálculos de balance y diseño.
 - 2.1. Formular el sistema de ecuaciones para los balances y el diseño.
 - 2.2. Colectar los valores de las variables de proceso (flujos, presión, temperatura, composición).
 - 2.3. Realizar un análisis de grados de libertad para identificar las variables a especificar y poder resolver el sistema de ecuaciones.
 - 2.4. Desarrollar el modelo, mediante programación modular utilizando el lenguaje de cómputo MATLAB.
 - 2.5. Realizar análisis de sensibilidad, basado en el resultados de grados de libertad.
 - 2.6. Obtener funciones objetivo para realizar un estudio de optimización y poder establecer los valores de operación en la unidad de proceso.
 - 2.7. Solucionar los sistemas de ecuaciones
3. Integrar las unidades de proceso para realizar el estudio exergético y exergoeconómico.

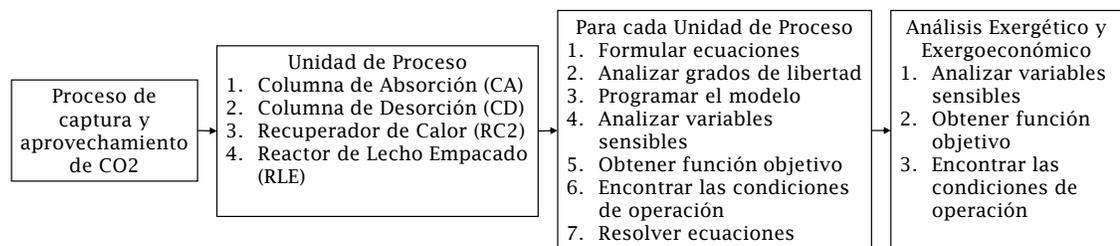


Fig. 3.1 Diagrama de la metodología

3.1 Proceso de captura y aprovechamiento de CO_2

Se desea reducir las emisiones de CO_2 en la corriente de gas de chimenea de "La Central Ciclo Combinada de Tula Hidalgo", diseñando un proceso continuo de captura y aprovechamiento de CO_2 . En la Figura 3.2 se muestran las unidades que conforman el proceso de captura y aprovechamiento de CO_2 ($CACO_2$), a continuación se describen cada una de ellas siguiendo las corrientes del proceso.

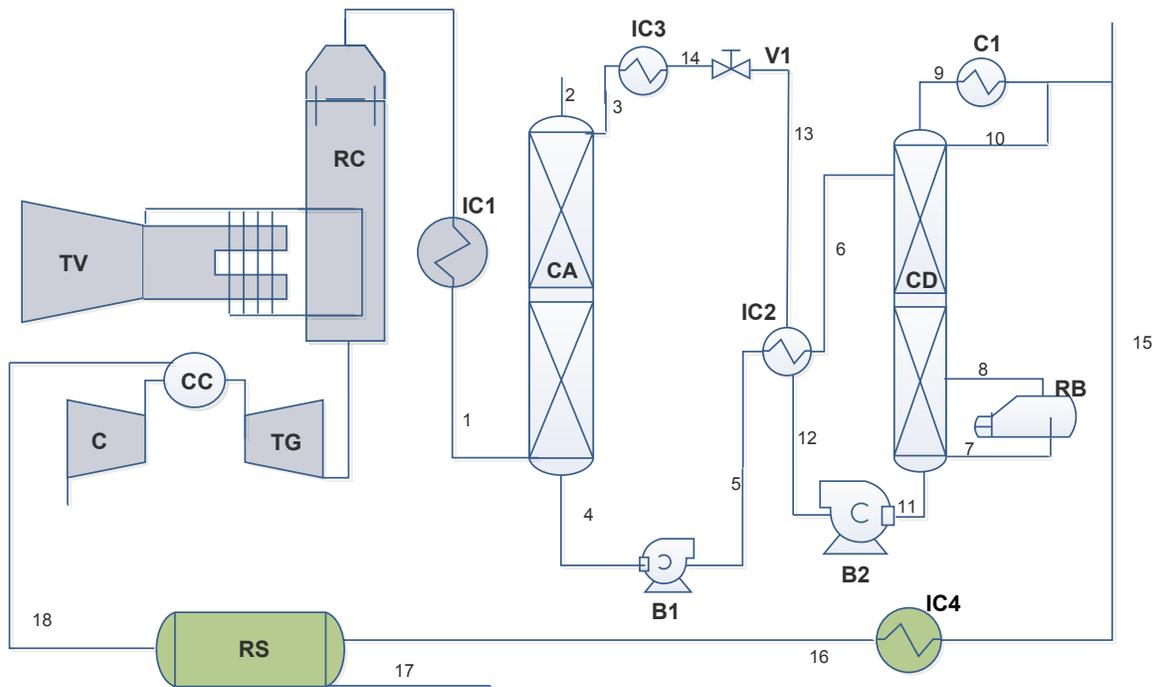


Fig. 3.2 Diagrama de flujo para la captura y aprovechamiento de CO_2

- Los gases de escape provenientes del recuperador de calor ($RC1$) de la CCC , pasan a través de un intercambiador de calor ($IC1$) para disminuir su temperatura e ingresar al proceso de captura de CO_2 .
- Los gases enfriados ingresan a una columna de absorción empacada (CA) por la parte inferior, teniendo contacto a contracorriente con una solución absorbente que reacciona químicamente con el CO_2 .
- El gas tratado se ventila a la atmósfera (corriente 2) y la solución absorbente con el CO_2 se bombea ($B1$) hacia la columna de desorción (CD), pasando por un recuperador de calor ($RC2$) que aumenta su temperatura previo al proceso de desorción, utilizando energía recuperada de la regeneración de la solución absorbente.

- En la columna de desorción (*CD*) la solución se pone en contacto con vapor generado en el rehervidor para obtener el CO_2 en mezcla con vapor (corriente 9).
- El vapor que se encuentra en mezcla con CO_2 es condensado obteniendo el principal producto del proceso de captura (CO_2) para su posterior aprovechamiento (corriente 15).
- Por la parte inferior de la columna de desorción (*CD*) se obtiene la solución absorbente regenerada con una mínima cantidad de CO_2 , que se bombea (*B2*) hacia la columna de absorción (*CA*).
- La solución absorbente regenerada pasara por un intercambiador de calor (*IC2*) y por una válvula de expansión (*V1*) para disminuir su temperatura y presión respectivamente, y poder ingresar a la columna de absorción a las condiciones de operación.
- El CO_2 recuperado pasará al proceso de aprovechamiento donde reaccionará con una corriente de H_2 , produciendo gas metano CH_4 mediante una reacción catalítica heterogénea en un reactor de lecho empacado (*RLE*).
- El CH_4 producido entra a la cámara de combustión (*CC*) de la *CCC* para obtener los gases de escape del ciclo.

3.2 Columna de absorción (CA)

La primera unidad de proceso para la captura postcombustión de CO_2 , es la columna de absorción, la cual es alimentada por los gases a de escape de la central de ciclo combinado (*CCC*). La Fig. 3.3 muestra una columna de absorción empacada, especificando las corrientes de alimentación y de productos, alimentando el gas por la parte inferior y por la parte superior la solución absorbente.

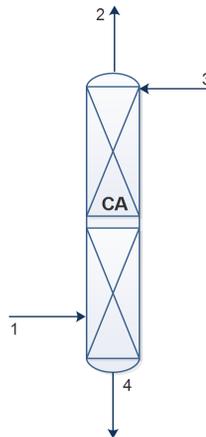


Fig. 3.3 Columna empacada de absorción

3.2.1 Ecuaciones de diseño y balance

Para el diseño de la columna de absorción empacada se analizan los siguientes parámetros:

- Seleccionar el tipo y el tamaño del empaque
- Determinar el diámetro de la columna (capacidad), para manejar los flujos de líquido y gas
- Determinar la altura de la columna requerida para la separación especificada

La ecuación para la altura de la columna se escribe de la siguiente manera:

$$Z_C = \frac{G/A_s}{k_{Ga}} \int_{y_s}^{y_e} \frac{dy}{y - y^*}$$

$$Z_C = HUT_{0G} NUT_{0G} = HUT_{0L} NUT_{0L} \quad (3.1)$$

La integral de la Ecuación 3.1 representa el cambio en la concentración de gas dividido entra la fuerza impulsora promedio y se llama número de unidades de transferencia (NUT), la otra parte de la ecuación tiene las unidades de longitud y se llama altura de una unidad de transferencia (HUT). Los subíndices $0G$ y $0L$ muestran que se basa en la fuerza impulsora global para la fase gaseosa y líquida respectivamente, un método de diseño consiste en determinar NUT a partir del diagrama de equilibrio, multiplicándolo por HUT , que se calcula a partir de las correlaciones de transferencia de masa [27, 28].

Número de unidades de transferencia, modelo NUT_{0G} y NUT_{0L}

El (NUT) de la ecuación 3.1 se integra de forma numérica para soluciones concentradas y de manera directa para soluciones diluidas. Las concentraciones pueden considerarse como diluidas, cuando la fracción mol en la corriente de gas y líquido son menores o aproximadas a 0.10. La integral tiene el siguiente resultado:

$$\int_{y_s}^{y_e} \frac{dy}{y - y^*} = \frac{y_e - y_s}{(y - y^*)_M} \quad (3.2)$$

donde $(y - y^*)_M$, es la media logaritmica de la fuerza impulsora:

$$(y - y^*)_M = \frac{(y_e - y_e^*) - (y_s - y_s^*)}{\ln [(y_e - y_e^*) / (y_s - y_s^*)]} \quad (3.3)$$

y_e^* es la fracción molar de soluto en gas que está en equilibrio con el líquido de la fracción molar x_s y y_s^* es la fracción molar de soluto en vapor que está en

equilibrio con el líquido de la fracción molar x_e . Los valores de y_e^* y y_s^* se pueden obtener a partir de la línea de equilibrio, tanto la línea de equilibrio como la línea de operación son líneas rectas bajo condiciones diluidas.

La altura de unidad de transferencia para la CA de este trabajo se basa en la fuerza impulsora global para la fase gaseosa NUT_{0G} su solución fue con el método de integración de Simpson 1/3, donde a y b son constantes de la curva de equilibrio para el sistema $MEA - H_2O - CO_2$.

$$\int_{y_s}^{y_e} \frac{dy}{(y_e - (a \exp^{b((y_e - y_s)/(L/G) + x_e)})} \quad (3.4)$$

Altura de una unidad de transferencia total, modelo HUT_{0G} y HUT_{0L}

La altura de relleno necesaria para una unidad de transferencia se llama altura de unidad de transferencia y determinarla requiere conocer la velocidad de transferencia de masa y está a su vez requiere los coeficientes de transferencia de masa para torres empacadas. Un modelo que se utiliza para predecir la transferencia de masa y el rendimiento hidráulico de los empaques estructurados es el modelo SRP desarrollado por la Universidad de Texas en Austin [29] [30]. Este modelo evalúa: caída de presión, la retención de líquidos, el área interfacial efectiva, el coeficientes de transferencia de masa y los puntos de transición. El modelo SRP considera la fracción vacía como una serie de columnas húmedas por donde pasa el flujo de gas, la geometría del empaque depende del ángulo y las dimensiones de las ondulaciones. Para calcular la retención de líquidos y el área interfacial efectiva, el modelo SRP usa un factor de corrección que toma en cuenta la superficie de empaque que no está completamente humedecida por el líquido. la Tabla 3.1 muestra las ecuaciones de este modelo.

Ecuaciones de balance

Uno de los objetivos de este trabajo es resolver los valores de las variables de proceso en cada corriente del sistema, además, de realizar los cálculos de diseño para cada unidad de proceso. En las columnas empacadas la determinación del diámetro y la altura requieren calcular los coeficientes de transferencia de materia y los balances de masa [31].

En un diagrama de relaciones molares ($X - Y$), la ecuación 3.5 se denomina recta de operación y representa las composiciones del gas y del líquido en los distintos puntos de la columna L_S/G_S . Para la absorción, la recta de operación esta siempre por encima de la curva de equilibrio, mientras que para la desorción esta por abajo. Conocer el valor de la pendiente en la CA permite conocer la cantidad de líquido que se va a utilizar, especificando la cantidad del gas que se va a tratar G_S , la composición del CO_2 en la fase gaseosa y la composición en

el líquido entrante, mientras que en la *CD* se puede conocer el flujo de vapor necesario para la regeneración de la solución absorbente.

$$Y = \frac{L_S}{G_S} X_e + Y_s - \frac{L_S}{G_S} X_s \quad (3.5)$$

Tabla 3.1 Ecuaciones del modelo *SRP*

Gas	
velocidades superficiales	
$U_{Gs} = F_G / \sqrt{\rho_G}$	(3.6)
$U_{Ls} = U_{Gs}(\rho_G / \rho_L)$	(3.7)
Velocidades efectivas	
$U_{Ge} = \frac{U_{Gs}}{\varepsilon(1 - h_L)\text{sen}\theta}$	(3.8)
$U_{Le} = \frac{U_{Ls}}{\varepsilon h_L \text{sen}\theta}$	(3.9)
Área de superficie efectiva	
$\frac{a_e}{a_p} = F_{SE} \frac{29.12(W_{eL} Fr_L)^{0.13} s^{0.359}}{Re_L^{0.2} s^{0.6} (1 - 0.93 \cos \gamma) (\text{sen}\theta)^{0.3}}$	(3.10)
Coefficientes de transferencia de masa	
$k_G = 0.054 \left(\frac{\rho_G (U_G + U_L) s}{\mu_G} \right)^{0.8} \left(\frac{\mu_G}{D_G \rho_G} \right)^{0.333} \left(\frac{D_G}{s} \right)$	(3.11)
$k_L = 2 \sqrt{\frac{D_L U_{Ls}}{\pi s}}$	(3.12)

3.2.2 Colección de datos

Para el caso de estudio, los gases de combustión de la *CCC* contiene disuelto el soluto (CO_2) que se desea recuperar, el apéndice B presenta los cálculos estequiométricos realizados para conocer la composición del flujo de gas a tratar, la Tabla 3.2 muestra los resultados.

Tabla 3.2 Flujo de gases de combustión y composición

Compuesto	Composición másica (%)	Flujo másico (kg/s)
CO_2	4.50	12.55
O_2	16.38	45.70
N_2	75.44	210.47
H_2O	3.69	10.29
Total	100	278.99

El modelo para el diseño del proceso fue desarrollado para un solo tren de tratamiento, el cual incluye las unidades mostradas en la Figura 3.2, la literatura establece la cantidad máxima de flujo por cada tren, técnica y económicamente viable [32]. Para las simulaciones en este trabajo, el flujo total de gases emitidos por la *CCC* se divide en 5 trenes de tratamiento, cada uno con una capacidad de $55.80 kg/s$ de gases a tratar, la Tabla 3.3 muestra los valores conocidos en la corriente de alimentación del gas (corriente 1).

Tabla 3.3 Variables especificadas en la CA

Corriente	Flujo másico (kg/s)	P (kPa)	T ($^{\circ}C$)	Composición másica (%)
1	55.80	101.32	40	CO_2 (4.50), O_2 (16.38), N_2 (75.44), H_2O_G (3.69)

3.2.3 Análisis de grados de libertad

En un diseño habrá un cierto número de variables que se deben especificar para definir el problema, y que se pueden manipular para buscar el mejor diseño. En el modelado es esencial garantizar que se especifique el número necesario de variables para definir el problema correctamente. La diferencia entre el número de variables involucradas en un proceso y el número de relaciones se ha denominado número de grados de libertad (*GL*).

Para un sistema de N_E ecuaciones y N_V variables, el número de grados de libertad, *GL*, esta dado por:

$$GL = N_V - N_E \quad (3.13)$$

Para el análisis de grados de libertad en la columna de absorción se especifican las variables y las ecuaciones independientes en la Tabla 3.4 con una breve explicación de las mismas y posteriormente se obtienen los grados de libertad para esta unidad del proceso con la ecuación 3.13

Tabla 3.4 Análisis de grados de libertad en CA

Variable Independiente	Cantidad	Explicación
Variables de corriente	22	4 componentes en las corrientes 1 y 2, 3 componentes en las corrientes 3 y 4, presiones y temperaturas en las 4 corrientes
Variable del sistema	3	1 reacción y 2 de diseño (la altura de empaque y el diámetro de la CA)
Total	25	
Ecuación Independiente	Cantidad	Explicación
Flujos especificados	1	Flujo másico de alimentación de gas
Composición de corrientes especificadas	3	Las composiciones de la corriente 1
Variables de corrientes especificadas	5	Las presiones en las 4 corrientes y la temperatura en la corriente 1
Ecuaciones de balance de materia	6	6 componentes en el sistema (CO_2 , O_2 , N_2 , H_2O_G , MEA , H_2O_L) para 6 ecuaciones de balance de materia
Ecuaciones de balance de energía	1	Balance de energía con reacción química en la columna de absorción
Ecuaciones de diseño	1	Ecuación para calcular la altura empacada
Datos de equilibrio	1	Para el sistema $H_2O - MEA - CO_2$
Calor de disolución	1	Al preparar la solución absorbente se libera energía elevando la temperatura de la solución
Total	19	
GL	25-19=6	Se requieren especificar 6 ecuaciones y/o valores de variables para la solución

De acuerdo al análisis obtenido en la Tabla 3.4, se propone especificar 5 valores de variables y una relación adicional. La selección del tipo de empaque estructurado se considerará como la relación a especificar para los cálculos de diseño, en este trabajo el modelo cuenta con 4 tipo de empaques: Flexipac, Melapak, Montz y Sulzer BX. La Tabla 3.5 muestra el rango de las variables para el posterior análisis de sensibilidad así como sus valores base. Las variables que se requieren

especificar se describen a continuación:

1. Porcentaje de remoción de CO_2 : En este proceso el objetivo es capturar el CO_2 a una mayor eficiencia, obteniendo un beneficio ambiental al evitar las emisiones de este gas de efecto invernadero. Diferentes estudios demuestran que este parámetro se relaciona directamente con la eficiencia de la planta, una mayor eficiencia de captura de CO_2 hace que la eficiencia neta de la planta de energía disminuya [33].
2. Flujo de solución absorbente : Para lograr una misma eficiencia de eliminación de CO_2 se tiene que operar el proceso con un porcentaje en exceso de la solución ya que parte del solvente se pierde en el proceso de regeneración. A través del porcentaje de solución en exceso se varia el flujo de la solución de manera indirecta [34].
3. Composición de solución absorbente: Una forma de reducir el flujo de disolvente es aumentar la concentración de amina. Esto se debe a que el disolvente con mayor concentración puede absorber más CO_2 por unidad de volumen. [35] [36].
4. Composición de CO_2 en la solución absorbente: Se propone alimentar la solución absorbente libre de CO_2 .
5. Calor de absorción: El calor liberado cuando la MEA absorbe CO_2 , es la principal fuente de energía en el sistema [37, 38].

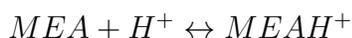
Tabla 3.5 Principales parámetros para la unidad del proceso CA

Parámetro	Valor	Valor Base
Porcentaje de remoción de CO_2 ($\%PR_{CA}$)	80-99	99
Composición de solución absorbente ($\%_{MEA}, m/m$)	15-30	30
Porcentaje de solución en exceso ($\%_{SE}$)	50-150	100

Solución absorbente

La selección de la solución absorbente adecuada depende de la pureza del gas a tratar, de las condiciones de operación del proceso de captura (flujo, presión y temperatura) y de la calidad del producto CO_2 . Las soluciones acuosas de alcanolaminas, son solventes utilizados para absorber gases ácidos en corrientes gaseosas de procesos. Los diferentes grupos de alcanolaminas tienen diferentes velocidades de reacción con respecto a varios gases ácidos, las alcanolaminas primarias son las aminas más reactivas hacia el CO_2 [39–41] .

La solución absorbente seleccionada en este trabajo de investigación es una alcanolamina primaria (monoetanolamina, MEA) que puede eliminar el CO_2 de la corriente de gas a través de una reacción exotérmica reversible. La reacción entre la MEA y el CO_2 es bastante compleja, sin embargo, las reacciones generales se pueden representar de la siguiente forma [34, 42].



La MEA también es de las aminas, la menos costosa y la de menor peso molecular, sin embargo tiene la presión de vapor más alta y las soluciones de MEA son más corrosivas que otras soluciones de aminas. El uso de MEA está limitado a solo 15 – 30 % en peso sin corrosión excesiva. La Tabla 3.6, muestra los valores de las propiedades de la MEA.

Tabla 3.6 Propiedades de la monoetanolamina (MEA)

Propiedad	
Peso molecular ($kg/kmol$)	61.08
Gravedad específica (20/20°C)	1.0179
Punto de ebullición (°C) a 101.32 kPa	171
Presión de vapor (kPa) a 20 °C	0.05
Solubilidad en agua %m/m a 20 °C	Completa
Viscosidad absoluta (cps) a 20 °C	24.1
Calor de vaporización (kJ/kg) a 101.32 kPa	826
Entalpia de solución (kJ/mol $_{CO_2}$) a 30 %m/m	72
Constante de velocidad (mol/Ls)	7600

Datos de equilibrio

Al poner en contacto un gas con un líquido en el que es soluble, las moléculas del gas pasan al líquido formando una disolución, y al mismo tiempo las moléculas disueltas en el líquido tienden a volver en la fase gaseosa, estableciendo un equilibrio dinámico entre las moléculas del gas que pasan a la disolución y las que retornan a la fase gaseosa.

El CO_2 se absorbe en una solución MEA – H_2O , al poner las dos fases en contacto pasaría el CO_2 a la fase líquida, aumentando así la concentración del

CO_2 en la solución hasta que la presión de vapor del CO_2 disuelto sea igual a la presión parcial del CO_2 en la fase gaseosa, alcanzando las condiciones de equilibrio entre fases. La Figura 3.4 expresa en forma gráfica mediante presiones parciales y fracciones molares la solubilidad del CO_2 en la solución $MEA - H_2O$ a diferentes concentraciones de MEA y dos temperaturas promedio $40^\circ C$ y $110^\circ C$ [43].

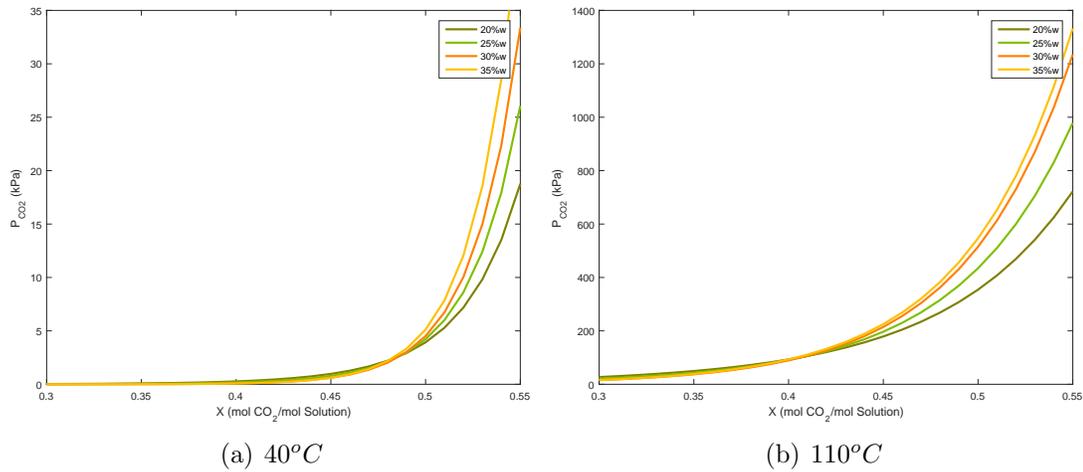


Fig. 3.4 Curvas de equilibrio para el sistema $H_2O - MEA - CO_2$

Alternativamente, los valores de equilibrio también pueden calcularse usando la Ley de Henry (Ecuación 3.14), que se utiliza para representar la relación de equilibrio en concentraciones *diluidas*, como se puede ver la Ley de Henry predice una relación de equilibrio lineal, aún así, la mayoría de las relaciones de equilibrio son en realidad no lineales. La constante de la ley de Henry de CO_2 en $H_2O - MEA$ desarrollada en este trabajo se muestra en la Figura 3.5 en función de la temperatura .

$$P_{CO_2} = Hx_{CO_2} \quad (3.14)$$

Propiedades de los fluidos

Los fluidos tienen propiedades físicas que permiten caracterizar y cuantificar su comportamiento, para este trabajo al no tener fluidos puros si no en mezcla, estas propiedades estarán en función de la temperatura y de la composición en las corrientes del proceso. En la mayoría de los estudios reportados han sido desarrollados utilizando softwares comerciales de simulación de procesos, donde

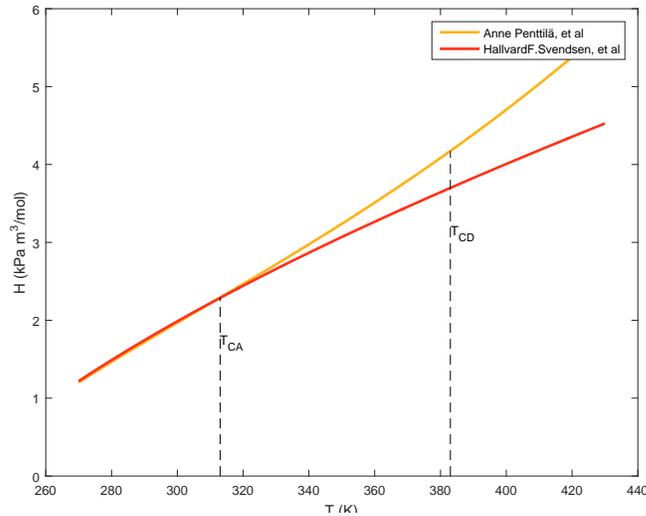


Fig. 3.5 Constante de la ley de Henry de CO_2 en $H_2O - MEA$

estos valores se obtienen empleando el modelo *NRTL* y la ecuación de estado *RK* (Redlich-Kwong) para el sistema $MEA - CO_2 - H_2O$. El modelo *NRTL* ha sido validado para predecir con precisión el equilibrio vapor-líquido, la capacidad calorífica y la entalpía de absorción de CO_2 del sistema con un amplio rango de aplicación otorgando confianza a los resultados obtenidos [44].

El modelo desarrollado para la captura y aprovechamiento de CO_2 determina las propiedades físicas de los fluidos utilizando diferentes correlaciones para compuestos en mezcla, los valores de las sustancias puras requeridas para los cálculos se obtuvieron de la base de datos de RefProp. La Tabla 3.7 muestra las correlaciones de algunas propiedades físicas de líquidos y gases, los resultados obtenidos de estos cálculos se utilizaron para determinar: el coeficiente global de transferencia de masa k_{yG} y los parámetros del modelo *SRP*.

Las Figuras 3.6 y 3.7, muestran el comportamiento de las propiedades densidad y viscosidad para la corriente gaseosa y líquida respectivamente, para los fluidos puros y en mezcla. La composición en la mezcla gas de CO_2 y líquida de *MEA* corresponden a los valores base de este estudio.

Tabla 3.7 Correlaciones para las propiedades de los fluidos

Gas	
Densidad	$\rho_{ij} = \frac{P_T P M_{ij}}{RT} \quad (3.15)$
Viscosidad	$\mu_m = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \mu_i}{\sum_{j=i}^n y_j \Phi_{ij}} \quad (3.16)$
	$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{P M_i}{P M_j} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{P M_j}{P M_i} \right)^{1/4} \right] \quad (3.17)$
Difusión	$D_{ij} = \frac{0.00185 T^{3/2} [(P M_i + P M_j) / P M_i P M_j]^{1/2}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \quad (3.18)$
Líquido	
Densidad	$\bar{\rho}_m = \sum_{i=1}^n x_i \rho_i \quad (3.19)$
Viscosidad	$\ln \mu_m = \sum_{i=1}^n x_i \ln \mu_i \quad (3.20)$
Tensión superficial	$\sigma_m^{1/4} = \psi_w \sigma_w^{1/4} + \psi_o \sigma_o^{1/4} \quad (3.21)$
	$\log_{10} \frac{(\psi_w)^q}{1 - \psi_w} = \frac{441}{T} \left[\sigma_o \tilde{V}_o^{2/3} - q \sigma_w \tilde{V}_w^{2/3} \right] + \log_{10} \left[\frac{(x_w \tilde{V}_w)^q}{x_o \tilde{V}_o} (x_w \tilde{V}_w + x_o \tilde{V}_o)^{1-q} \right] \quad (3.22)$
	$\psi_o = 1 - \psi_w \quad (3.23)$
Difusión	$D_m = 7.4 x 10^{-8} \frac{(\psi_B P M_B)^{1/2} T}{\mu V_A^{0.6}} \quad (3.24)$

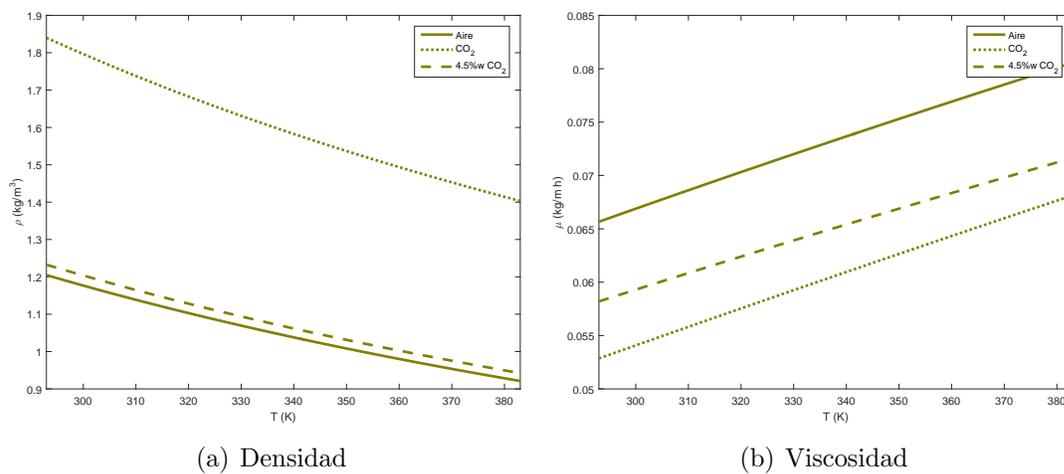


Fig. 3.6 Propiedades físicas de la corriente gaseosa

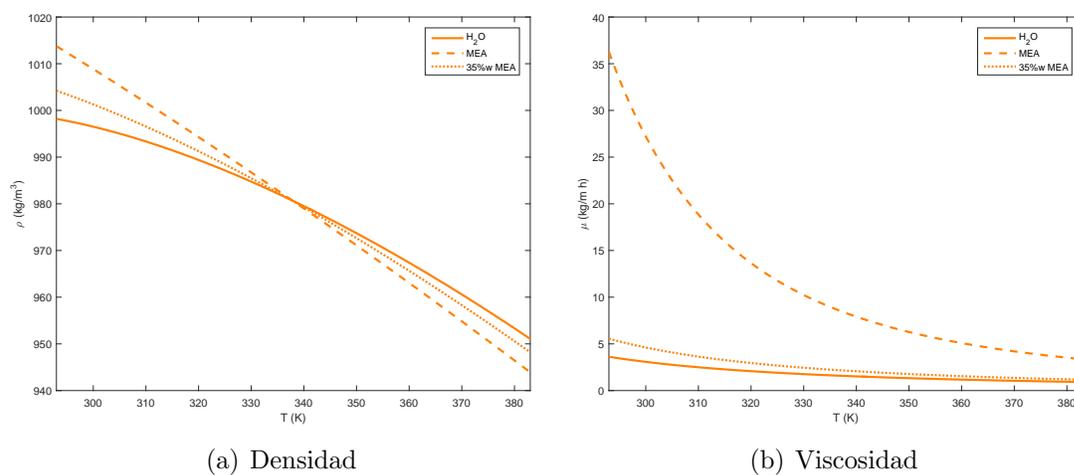


Fig. 3.7 Propiedades físicas de la corriente líquida

Datos de empaque

Otro de los parámetros que se analizan para el diseño de la columna de absorción empacada es la selección del empaque, los empaques tienen que proporcionar una

gran área de transferencia entre el gas y el líquido, debe de tener baja resistencia al flujo de gas, una distribución uniforme del líquido y del gas a través de la sección transversal de la columna. La literatura clasifica dos tipos de empaques, los aleatorios y los estructurados, estos últimos son elementos de empaque hechos de malla metálica u hojas de metal perforadas, el material se pliega y se arregla con una geometría regular para dar un área de superficie alta con una alta fracción de vacío.

Los empaques estructurados utilizados fueron de los fabricantes Flexipac, Mellapak, Montz y Sulzer, la Figura 3.8 muestra el diseño de superficie de este tipo de empaque. El modelo desarrollado cuenta con las características de cada uno de estos empaques mostrados en la Tabla 3.8. El tipo de empaque esta relacionado directamente con los parámetros de diseño de las columnas empacadas. El diámetro de una columna empacada involucra la velocidad de los fluidos con correlaciones que dependen de la constante de empaque específica para el cálculo de los parámetros hidrodinámicos en el punto de carga C_{lp} , mientras que para el cálculo de la altura de unidad de transferencia HUT sus correlaciones requieren especificar los datos geométricos del empaque: el ángulo entre las corrugaciones del embalaje θ y la longitud de los lados corrugados s .

Tabla 3.8 Características de los empaques estructurados

Empaque	a_t (m^2/m^3)	ε	θ (deg)	s (m)	C_{lp}
Flexipac	350	0.985	45	0.011	3.157
Mellapak	250	0.970	45	0.013	3.157
Montz	200	0.979	45	0.016	3.116
Sulzer BX	490	0.900	60	0.009	3.116

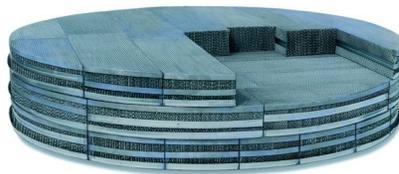


Fig. 3.8 Empaques estructurados de metal (Montz B1-200)

3.2.4 Programación del modelo

La programación del modelo fue desarrollada por el método de la aproximación secuencial modular, el algoritmo de programación para el modulo CA se presenta

en la Figura 3.9. Los valores de entrada se obtienen a partir de la recolección de datos de la CCC, los datos variables son los presentados en la Tabla 3.5, teniendo como datos de salida, las variables de diseño (altura empacada y diámetro de la columna) y los valores de las variables de proceso para cada corriente involucrada en la unidad, con estos últimos valores se calculan las variables correspondientes para el estudio exergético.

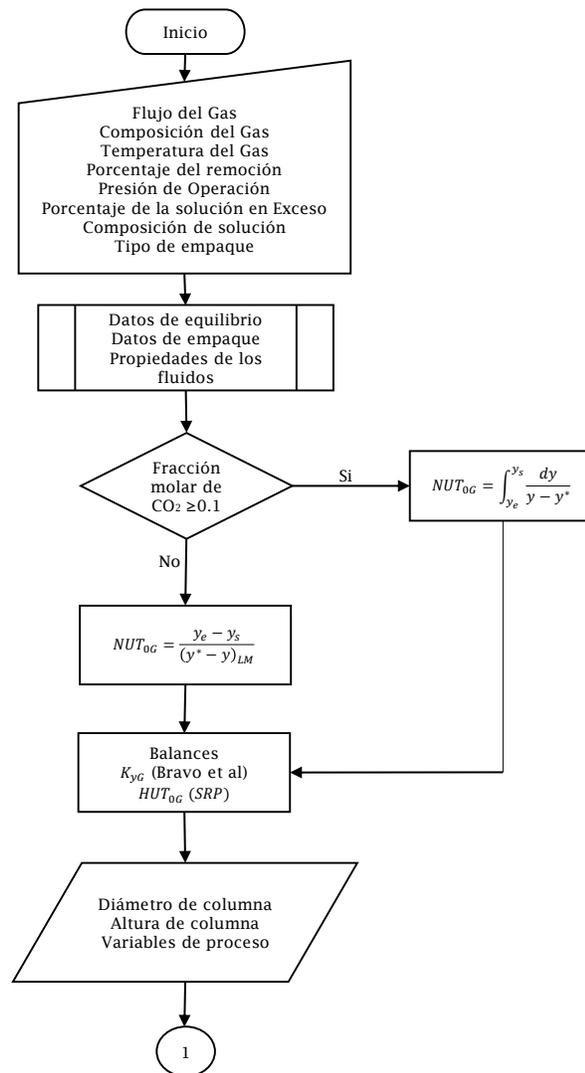


Fig. 3.9 Algoritmo de programación para el proceso de absorción

3.2.5 Análisis de sensibilidad

Este análisis se enfoca en conocer el comportamiento de las variables de diseño; diámetro y altura de la columna de absorción variando los parámetros identificados en la sección 3.2.3 de este capítulo.

Diámetro (CA)

La capacidad de una columna empacitada está determinada por su área de sección transversal. Las columnas se diseñan para funcionar a la mayor caída de presión que garantice una buena distribución del líquido y el gas. El diámetro y por lo tanto el área de la sección transversal de la columna se pueden determinar a partir de las correlaciones que están en función de las cantidades de flujo, de las propiedades físicas de los fluidos y de las características del empaque.

La Tabla 3.9 muestra los resultados de esta variable en los diferentes tipos de empaques para los parámetros en su valor mínimo y en su valor máximo. Los resultados muestran el valor del diámetro para la CA entre un rango de 4.69 - 5.92 m, siendo los empaques Montz los que presentaron los mínimos valores. La figura 3.10 muestra los resultados numéricos de sensibilidad para el diámetro de la columna, siendo la variable con mayor sensibilidad la concentración de MEA. El diámetro de la CA es poco sensible a las variables del proceso.

Para las posteriores simulaciones se selecciona el empaque Montz ($B - 200$) y se especifica el valor del diámetro en la CA de 5 m

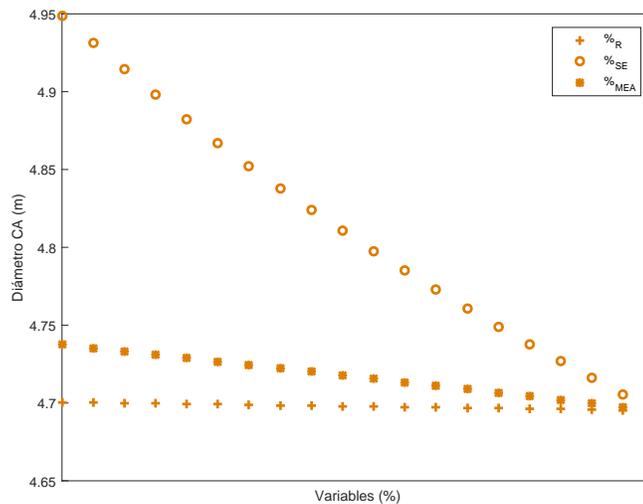


Fig. 3.10 Analisis de sensibilidad para el diámetro en la CA

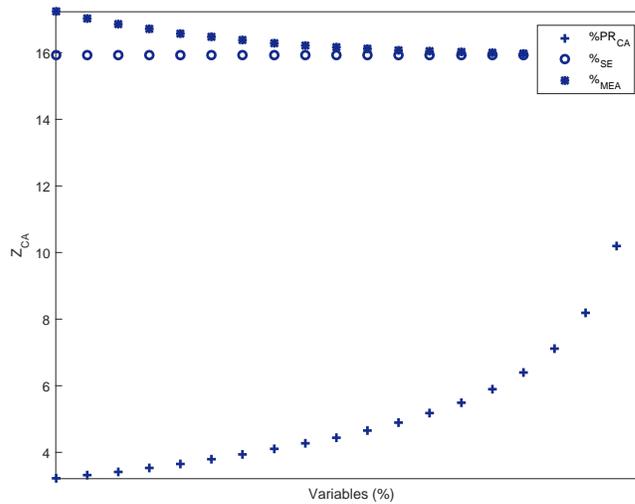
Altura de empaque (CA)

Como se menciona en la sección 3.2.1, la altura de la sección empacada en una columna de absorción es el producto del NUT y la HUT que a su vez están en función de diferentes variables involucradas en el proceso, como los flujos de los

Tabla 3.9 Resultados de los diámetros para los diferentes tipos de empaque

Empaque	D_{CA} (m), Lim_{inf}	D_{CA} (m), Lim_{sup}
Flexipac	5.31	4.96
Mellapak	5.15	4.81
Montz	5.03	4.69
Sulzer BX	5.92	5.51

fluidos, la concentración del soluto y la temperatura a la que se encuentran dichos fluidos. Del análisis de grados de libertad se requiere especificar el porcentaje de remoción de CO_2 ($\%PR_{CA}$), la concentración de la solución absorbente ($\%MEA$) y el porcentaje de solución en exceso ($\%SE$). La Figura 3.11 muestra el efecto que tienen estas variables en el cálculo de la altura de empaque, se puede ver que la concentración de la solución absorbente es un parámetro clave en el diseño del proceso de captura ya que afecta directamente el tamaño de la altura empacada, estudios demuestran que el coeficiente global de transferencia de materia aumentan a medida que aumentan las concentraciones del solvente [45], como se puede ver en la Ecuación 3.1 la altura de empaque disminuye cuando este parámetro aumenta. La tendencia del parámetro $\%PR_{CA}$ tiene un comportamiento exponencial. El porcentaje de solución en exceso y de la concentración de MEA tienen poco efecto en la altura empacada, disminuyendo conforme aumentaron los valores de estos parámetros.

**Fig. 3.11** Análisis de sensibilidad para la altura de empaque en la CA

La primera parte de este trabajo requiere especificar las condiciones de operación para el diseño del proceso de captura y aprovechamiento de CO_2 , como se puede ver en la primera operación unitaria (CA) la solución de las ecuaciones lleva a un problema multivariable (Figura 3.12) donde tenemos como objetivo

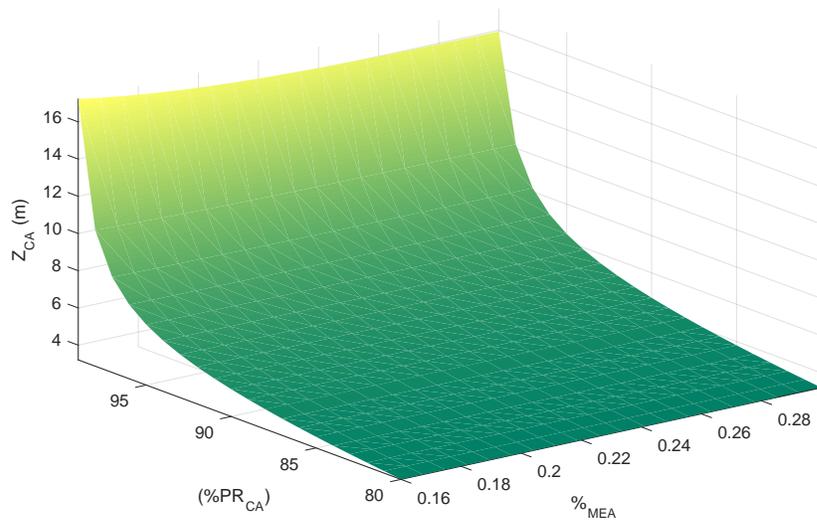


Fig. 3.12 $Z_C = f(\%PR_{CA}, \%MEA)$

determinar los valores de la concentración de *MEA* y el porcentaje de remoción de CO_2 óptimos, considerando una mínima altura empacada.

3.2.6 Función objetivo

La función objetivo es la expresión matemática que se necesita para optimizar, esta describe la correlación entre las variables de decisión y los parámetros del proceso. En la mayoría de las optimizaciones de ingeniería química las funciones objetivo son para el beneficio del proceso. Las restricciones son relaciones adicionales entre las variables de decisión y los parámetros del proceso que no sean la función objetivo. El límite de cualquier variable puede ser incorporado como restricción.

Para este estudio se formularon 3 funciones objetivos relacionadas con el diseño de cada unidad significativa del proceso de Captura y Aprovechamiento de CO_2 .

- Altura de la sección empacada en la columna de absorción *CA*
- Altura de la sección empacada en la columna de desorción *CD*
- Masa de catalizador para el reactor de lecho empacado *RLE*

En este trabajo se desarrollaron modelos de redes neuronales artificiales para predecir las funciones objetivo bajo la topología mostrada en la Figura 3.13. Se utilizaron redes de retropropagación de tres niveles, el primer nivel corresponde a los datos de entrada (variables de la función objetivo), el segundo representa una capa de oculta con variación en el número de neuronas y por último la capa de salida que produce los valores de la función.

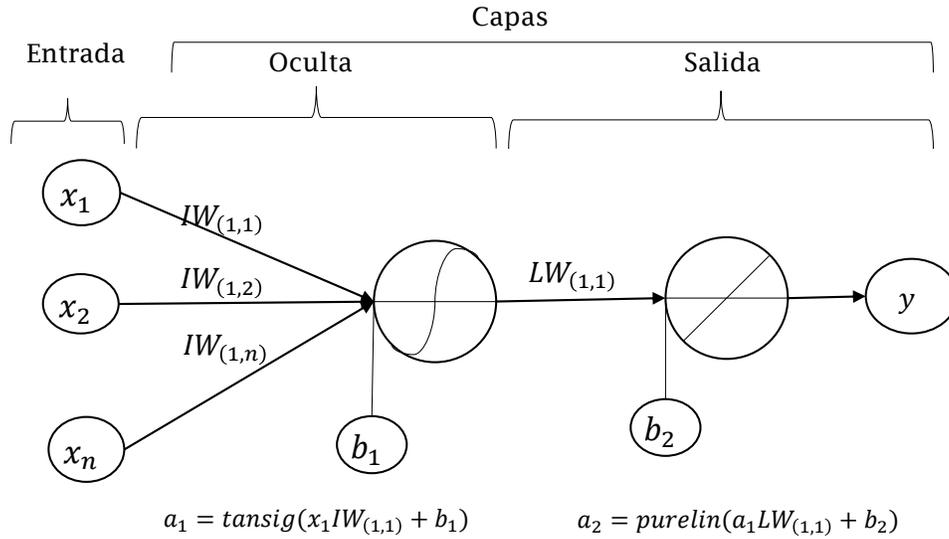


Fig. 3.13 Estructura de red neuronal

La función de transferencia tansig (Ecu 3.2.6) se usó entre las capas de entrada y ocultas, mientras que la función purelin se usó en las capas ocultas y de salida, la función de entrenamiento fue Levenberg-Marquardt (trainlm). Los conjuntos de datos se dividieron en subgrupos de entrenamiento, validación y prueba, cada uno contiene el 50%, 25% y 25% de los datos simulados respectivamente.

$$y = \left(\frac{2}{1 + e^{-2x}} \right) - 1 \quad (3.25)$$

Altura de empaque (CA)

Teniendo como objetivo minimizar el tamaño de la columna de absorción que directamente disminuye el costo de la construcción, se aproximó a una función objetivo con datos de entrada: concentración de la solución ($\%MEA$) y porcentaje de remoción ($\%PR_{CA}$). Los rangos de las variables estudiadas se presentarán en la Tabla 3.5, el patrón de salida comprende una neurona que representa la altura de la columna de absorción (Z_{CA}). Se reconoce que la selección de neuronas en la capa oculta puede tener un efecto significativo en el rendimiento de la red, para esta red se tienen 2 neuronas en la capa oculta y 1 neurona en la salida (Figura 3.14). La Tabla 3.10 muestra la matriz de pesos para la función objetivo $Z = f(\%PR_{CA}, \%MEA)$: IW: pesos entre capas de entrada y ocultas; LW: pesos entre capas ocultas y de salida.

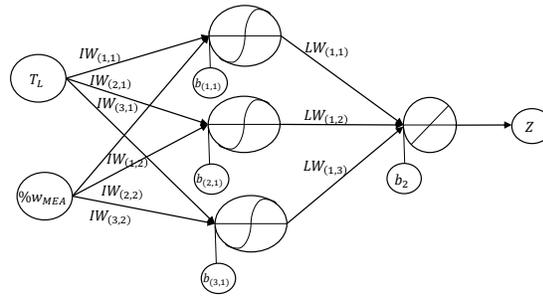
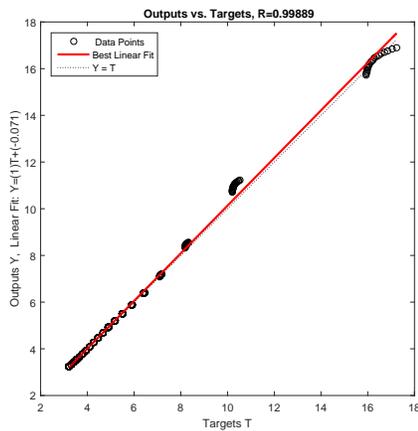


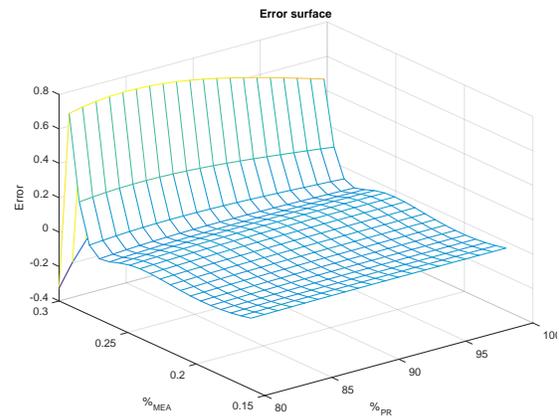
Fig. 3.14 Estructura de red neuronal (CA)

Tabla 3.10 Matriz de pesos y bias para la función $Z_{CA} = f(\%PR_{CA}, \%MEA)$

Neurona	$IW (\%PR_{CA})$	$IW (\%MEA)$	Bias	LW
1	-0.0091	72.7281	-14.5672	-49.1254
2	0.0077	-2.4658	0.0380	26.9623
			Bia	54.9503



(a) Respuesta de la red entrenada



(b) Error de aproximación

Fig. 3.15 Resultados de la aproximación para la función Z_{CA}

3.2.7 Condiciones de operación

La elección y la estimación de los valores iniciales de las corrientes son factores importantes en la convergencia de los cálculos para las unidades del proceso. El caso de estudio corresponde a La Central de Ciclo Combinado de Tula, en el estado de Hidalgo, con una capacidad de generación de 244 MW y un flujo de gases de combustión de 279 kg/s, siendo 11.5 kg/s de CO_2 (2.91 %v/v). Los valores de las condiciones iniciales y de los parámetros optimizados se muestran en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11 Condiciones de operación para la CA

Especificación	Valor
Porcentaje de remoción (%)	97.12
Porcentaje en exceso de la solución (%)	100
Composición de la solución (<i>m/m</i> %)	28.32
Tipo de empaque	Montz B200
Diámetro CA (<i>m</i>)	5
Altura de empaque CA (<i>m</i>)	8.19

3.2.8 Método de solución de las corrientes del proceso

El análisis de grados de libertad realizado para la CA asegura la solución simultánea de las ecuaciones de balance y diseño.

Uno de los objetivos de este trabajo es resolver los valores de las variables para cada corriente del proceso, para la unidad de absorción (CA) corresponden las 4 primeras corrientes (Tabla 3.12). La Figura 3.16 muestra la curva de equilibrio para el sistema $MEA-H_2O-CO_2$ a la temperatura y concentración previamente optimizada, en la misma gráfica se trazan las líneas mínima y de operación para estas condiciones del proceso.

Tabla 3.12 Corrientes de proceso para la CA

Corriente	Flujo másico (kg/s)	P (kPa)	T (°C)	Composición másica (%)
1	55.80	101.32	40.00	CO_2 (4.50), O_2 (16.38), N_2 (75.44), H_2O_G (3.69)
2	53.36	101.32	59.74	CO_2 (0.14), O_2 (17.13), N_2 (78.88), H_2O_G (3.85)
3	90.29	101.32	40.00	MEA (28.00), H_2O_L (72.00)
4	92.72	101.32	52.67	CO_2 (2.63), MEA (27.26), H_2O_L (70.11)

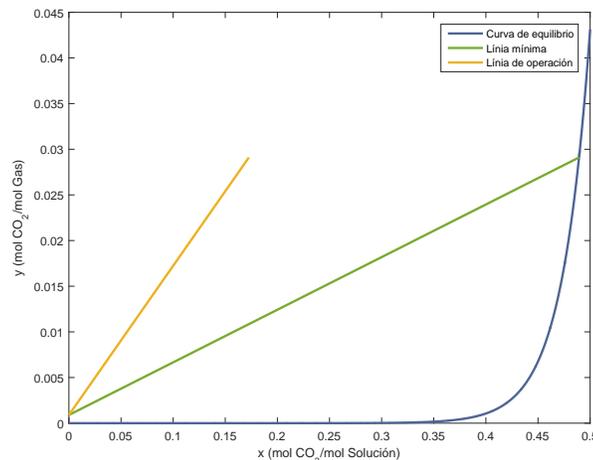


Fig. 3.16 Condiciones de operación para la CA

Para la programación por módulos empleada en este trabajo se tendrán datos en las corrientes de entrada para cada unidad de proceso, que junto con las subrutinas de las propiedades de los fluidos a dichas condiciones de entrada así como la solución numérica de las diferentes correlaciones se tendrá como resultado los valores de las corrientes de salida de esa unidad que serán posteriormente las condiciones de entrada de otra unidad.

3.3 Columna de desorción (CD)

La columna de desorción es la operación unitaria que regenera el agente absorbente utilizado en la columna de absorción, utilizando vapor de agua para separar el CO_2 contenido en la solución, con el fin de preparar la solución para ser reutilizada nuevamente en la columna de absorción. La figura 3.17 muestra la unidad con sus corrientes del proceso.

Para recuperar el CO_2 en una forma concentrada y regenerar la solución absorbente se utiliza vapor de agua como gas inerte, en un proceso global de absorción y desorción, el costo del vapor es lo más importante, el proceso se diseña para utilizar la menor cantidad posible de vapor. La columna de desorción se opera con un flujo de vapor cercano al mínimo, dejando que salga algo de soluto con la disolución agotada en vez de tratar de obtener una recuperación completa.

En la Tabla 3.19 se presentan, el flujo y las concentraciones en la alimentación del líquido para la CD resultado de los balances de la CA, la presión se establece como un valor constante igual al doble de la presión de operación de las columna de absorción [46, 47], la temperatura se establecerá como un parámetro variable.

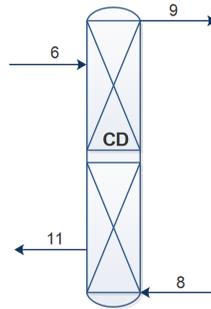


Fig. 3.17 Columna empacada de desorción

Tabla 3.13 Valores de entrada a la *CD*

Corriente	Flujo másico (kg/s)	P (kPa)	T ($^{\circ}$ C)	Composición másica (%)
6	92.72	202.64	-	CO_2 (2.63), MEA (27.26), H_2O_L (70.11)

Análisis de grados de libertad en la columna de desorción

Considerando los resultados obtenidos en la unidad de absorción como datos de entrada, la Tabla 3.14, presenta los resultados del análisis de grados de libertad para solucionar el diseño y las corrientes de la columna de desorción (*CD*).

De acuerdo al análisis se propone especificar 7 valores de variables y/o relaciones adicionales e igual que en la *CA* el tipo de empaque se considerará como una relación a especificar para los cálculos de diseño. Las variables que se requieren especificar para la solución del problema se describen a continuación y la Tabla 3.15 muestra el rango de las variables para el posterior análisis de sensibilidad así como sus valores base.

1. Porcentaje de remoción de CO_2 en la *CD* ($\%PR_{CD}$): En esta unidad el objetivo es desorber de la corriente líquida el mayor porcentaje de CO_2 , en trabajos previamente consultados este parámetro es menos eficiente que el de la *CA* [47, 48] .
2. Porcentaje en exceso de flujo de vapor ($\%_{VE}$): En los problemas de desorción, una de las variables a resolver, es determinar la cantidad de flujo de vapor que se requiere para desorber una cantidad de soluto. Los estudios de proceso de captura post-combustión, han llegado a la conclusión que la mayor desventaja en este tipo de sistemas es la recuperación del material absorbente, por las grandes cantidades de vapor que se necesitan a elevadas temperaturas [49–51].
3. Temperatura de la solución de alimentación: La literatura propone llevar a cabo el proceso de desorción a temperaturas mayores a $90^{\circ}C$ pero inferiores

a 120°C

4. Composición de CO_2 en en flujo de vapor: La corriente gaseosa en la CD esta compuesta por vapor y CO_2 , éste último en concentraciones muy pequeñas pero que numéricamente tiene un impacto en la eficiencia de desorción así como en el diseño de la unidad.
5. Calor de desorción: El calor liberado cuando la MEA absorbe CO_2 es la misma cantidad de calor que se requiere para el proceso inverso siendo la principal fuente de energía en el sistema [49]

En los cálculos de desorción se conocen generalmente: la cantidad de solución a tratar, las composiciones de la solución a la entrada y a la salida de la columna y la composición del vapor a la entrada, quedando como variables del balance de materia la cantidad de vapor a emplear y su composición a la salida de la columna [52, 53]. La Figura 3.18 muestra la curva de equilibrio para el sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{MEA} - \text{CO}_2$ a las condiciones para el proceso de desorción, existe una relación mínima de vapor correspondiente al punto en el que la línea de operación toca la línea de equilibrio, el valor límite de L/V es el coeficiente angular de la recta que pasa por las concentraciones en la fase líquida y vapor.

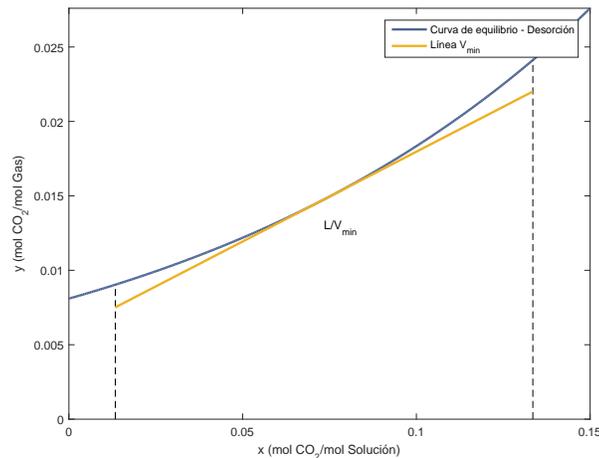


Fig. 3.18 Condiciones de equilibrio para la CD

Programación del modelo

Los resultados de la solución en la CA , específicamente el flujo y las concentraciones de la corriente 6 serán ahora datos de entrada para la solución de los

Tabla 3.14 Análisis de grados de libertad en la CD

Variable Independiente	Cantidad	Explicación
Variables de corriente	18	3 componentes en las corrientes 6 y 11, 2 componentes en las corrientes 8 y 9, presiones y temperaturas en las 4 corrientes
Variable del sistema	1	La altura de empaque en la columna de absorción
Total	19	
Ecuación Independiente	Cantidad	Explicación
Flujos especificados	1	Flujo másico de alimentación del líquido
Composición de corrientes especificadas	2	Las composiciones de la corriente 6
Variables de corrientes especificadas	3	La presión para llevar a cabo la desorción se considerará el doble del valor del proceso de absorción y la temperatura y presión del vapor en la corriente de alimentación.
Ecuaciones de balance de materia	4	4 componentes en el sistema (CO_2 , H_2O_G , MEA , H_2O_L) para 4 ecuaciones de balance de materia
Ecuaciones de balance de energía	1	Balance de energía con reacción química en la columna de desorción
Ecuaciones de diseño	1	1 ecuación para calcular la altura de empaque en la columna de desorción
Datos de equilibrio	1	Para el sistema $H_2O - MEA - CO_2$
Total	13	
GL	19-13=6	Se requieren especificar 6 ecuaciones y/o valores de variables para la solución

Tabla 3.15 Principales parámetros para la unidad del proceso CD

Parámetro	Valor	Valor Base
Porcentaje de desorción ($\%PR_{CD}$)	80-95	95
Porcentaje de vapor en exceso ($\%VE$)	50-150	100
Temperatura de la solución (T_L °C)	90-110	100
Composición de CO_2 en la alimentación del vapor ($\%vol$)	0-1	0.7

balances y ecuaciones de diseño en la CD, la Figura 3.19 muestra la secuencia

modular para la solución de las principales unidades del Proceso de Captura y Aprovechamiento de CO_2 , iniciando por la Columna de Absorción (CA), seguida por la Columna de Desorción (CD). Los resultados de la CD servirán para solucionar las ecuaciones en el Recuperador de Calor (RC2) y en el Reactor de Lecho Empacado (RLE).

En la unidad de desorción se establecen como datos de entrada las variables del resultado del análisis de grados de libertad. Las variables de salida serán los valores de las variables de proceso ($F_m, P, T, \%m/m$) en las corrientes involucradas y los parámetros de diseño (D_{CD} y Z_{CD}).

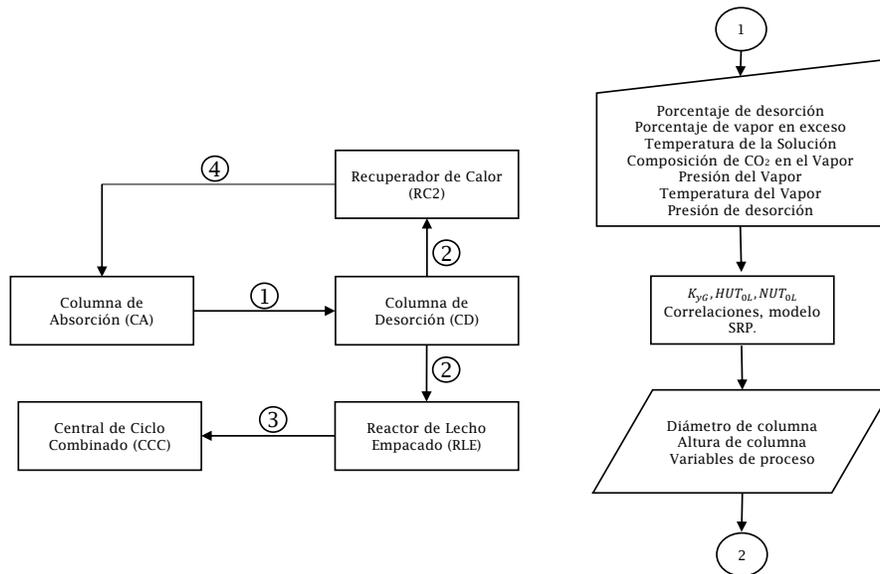


Fig. 3.19 Diagrama de bloques para la programación modular y algoritmo para el proceso de desorción.

Análisis de sensibilidad

Los parámetros de diseño que afectan el proceso de desorción se varían según el porcentaje de desorción, el vapor en exceso, la temperatura de la solución y la fracción de CO_2 en el flujo de vapor.

El primer parámetro seleccionado fue el tipo de empaque estructural para empaquetar la columna de desorción, la Tabla 3.16 compara los resultados de los diámetros para los cuatro tipos de empaques que se utilizaron en este trabajo, se pueden ver dos diámetros para cada uno de ellos, correspondiente a los valores límites de los parámetros a variar. Los empaques de la compañía Montz fueron también los seleccionados para esta unidad empacada del proceso.

Las variables poco tolerantes a los parámetros de diseño para la columna de

desorción fueron la temperatura de la solución y el porcentaje en exceso del flujo de vapor, el objetivo en esta primera parte del proyecto es obtener los valores mínimos para el diseño. La altura y el diámetro disminuyen significativamente cuando la temperatura de la solución aumenta; sin embargo, al aumentar el porcentaje en exceso de vapor el diámetro de la columna aumenta; pero, la altura empacada disminuye, para poder resolver las ecuaciones del modelo SRP que calculan la altura de la sección empacada se requiere conocer el diámetro de la columna, con esto se puede decir que son variables dependientes una de otra.

Tabla 3.16 Resultados de los diámetros para los diferentes tipos de empaque en la CD

Empaque	D_{CD} (m), Lim_{inf}	D_{CD} (m), Lim_{sup}
Flexipac	6.03	5.33
Mellapak	5.85	5.18
Montz	5.06	4.42
Sulzer BX	6.70	5.92

El procedimiento para resolver las condiciones de operación y resolver las corrientes del proceso fue como primer paso obtener la función objetivo que estuviera en función de las dos variables más sensibles a la altura empacada, con esta primera función objetivo y sus funciones de restricción para cada variable y sus valores límites también considerados como restricciones, se obtuvieron los valores óptimos para estos primeros parámetros, posteriormente se buscó una segunda función objetivo que estuviera en función de la concentración de CO_2 en la corriente de vapor y del porcentaje de remoción de CO_2 en la CD.

Función objetivo

Teniendo como objetivo minimizar el tamaño de la columna de desorción, se aproximó a una primera función objetivo con datos de entrada: La temperatura de la solución (T_L) y el porcentaje en exceso de vapor ($\%_{VE}$). Los resultados para estas primeras variables fueron $103.12^\circ C$ para la temperatura de la solución a desorber y de 121.16% de vapor en exceso, posteriormente con estos valores se obtuvo una segunda función para optimizar los parámetros: porcentaje de remoción en la desorción ($\%_{PR}$) y la concentración de CO_2 en la corriente de vapor ($\%_{CO_2}$). Los resultados de los pesos y bias para las funciones se muestran en la Tabla 3.17 y las Figuras 3.22 muestran los resultados de los errores de aproximación.

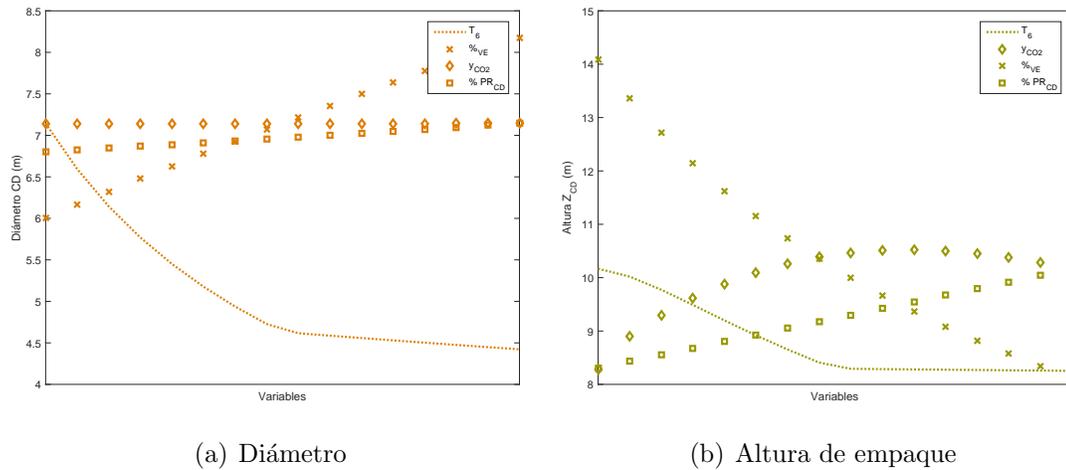


Fig. 3.20 Variación de los parámetros para la CD

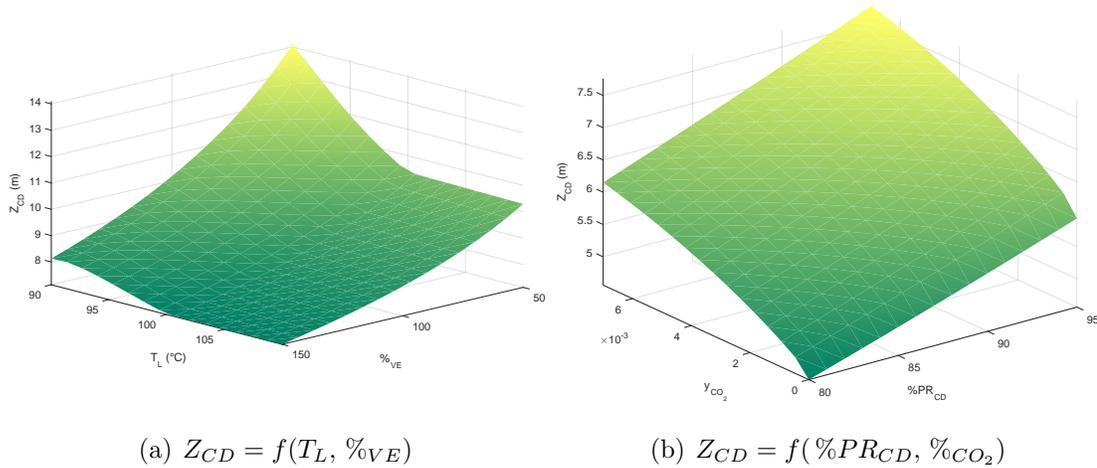


Fig. 3.21 Analisis de sensibilidad de la altura en la CD

Tabla 3.17 Matriz de pesos y bias para las función Z_{CD}

Neurona	$IW (T_L)$	$IW (\%VE)$	Bias	LW
1	-0.038185	0.0081789	3.8078	-10.078
2	0.065535	0.0065252	-4.9197	-145.52
			Bia	161.82
Neurona	$IW \%PR_{CD}$	$IW \%CO_2$	Bias	LW
1	9.6879	38.7176	5.1012	-602.6366
2	0.1526	2.0510	118.4119	-11.7805
3	-0.6685	-7.1099	46.3270	27.2027
			Bia	176.3937

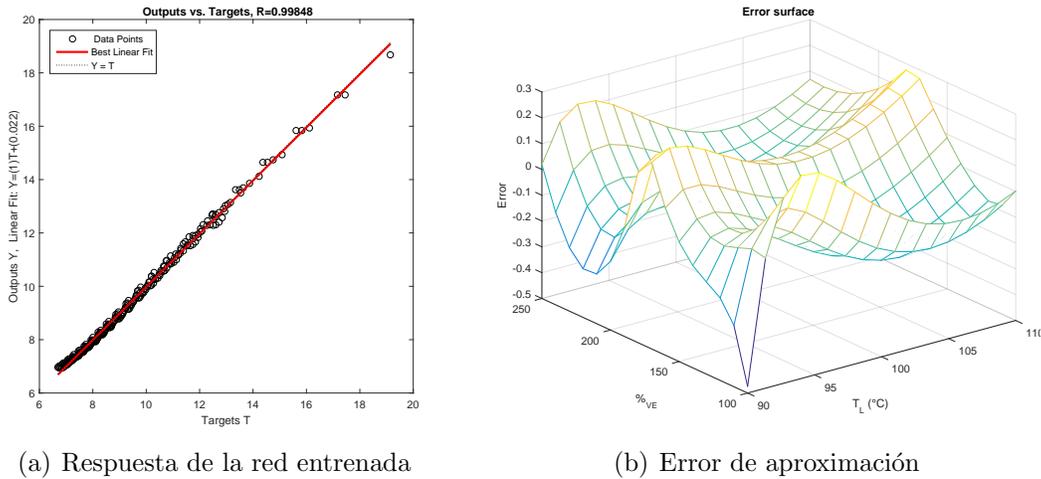


Fig. 3.22 Resultados de la aproximación para la función $Z = CD$

Condiciones de operación

La Tabla 3.18 presenta los resultados para los parámetros optimizados y los resultados de las dimensiones de la columna. Los procesos de desorción por lo general son menos eficientes que los procesos de absorción, las temperaturas reportadas de la solución que alimenta la CD se reportan inferiores a $120^{\circ}C$ para evitar que se produzcan mayores tasas de degradación de aminas y problemas de corrosión a elevadas temperaturas. Para este tipo de operaciones unitarias la corriente gaseosa siempre lleva en su composición una cantidad del gas contaminante mínima, en este caso la corriente de entrada del vapor lleva en su composición $0.33\%v/v$ de CO_2 .

Método de solución de las corrientes del proceso

Siguiendo con el objetivo de solucionar todas las variables de las corrientes del proceso, se obtienen los primeros resultados para las corrientes de la unidad de desorción a las condiciones de operación óptimas con el fin de lograr el menor tamaño de sección empacada, posteriormente se puede graficar la línea de operación

Tabla 3.18 Condiciones de operación para la *CD*

Especificación	Valor
Porcentaje de remoción ($\%_{CD}$)	91.23
Porcentaje en exceso de vapor (%)	121.16
Concentración de CO_2 en el vapor (%)	0.33
Temperatura de la solución ($^{\circ}C$)	103.12
Tipo de empaque	Montz B200
Diámetro CD (m)	4.79
Altura de empaque CD (m)	6.65

para estas condiciones. La pendiente de la línea de operación representa la razón de flujos (L/G) que siempre se encuentra por abajo de la curva de equilibrio para los procesos de desorción, tanto la línea mínima como la línea de operación tienen como valor fijo la concentración del soluto en la solución absorbente en la alimentación, mientras que las concentraciones en el vapor y en la solución absorbente a la salida son variantes a las condiciones de operación que a su vez provocan una variación en la altura de la columna. Estas concentraciones están directamente relacionadas con el número de unidades de transferencia, la Figura 3.23 muestra los límites para efectuar la integración entre las concentraciones de la solución absorbente ($x_{6_{CO_2}}$ y $x_{11_{CO_2}}$).

Tabla 3.19 Corrientes de proceso para la *CD*

Corriente	Flujo másico (kg/s)	P (kPa)	T ($^{\circ}C$)	Composición másica (%)
6	92.72	202.64	103.00	CO_2 (2.63), MEA (27.26), H_2O_L (70.11)
8	64.72	202.64	125.00	CO_2 (0.80), H_2O_G (99.20)
9	66.94	202.64	120.21	CO_2 (4.09), H_2O_G (95.91)
11	90.5	202.64	117.00	CO_2 (0.24), MEA (27.93), H_2O_L (71.83)

3.4 Recuperador de calor (RC2)

Los recuperadores de calor consiguen absorber una parte significativa de la energía calorífica de los fluidos en cualquier proceso productivo y transmitirla a otro fluido, con lo que se consiguen importantes ahorros en el consumo de energía. En este trabajo se presentarán los resultados del área de transferencia de calor para esta unidad del proceso de captura que permita aumentar la temperatura de la solución absorbente a la temperatura inicial del proceso de desorción.

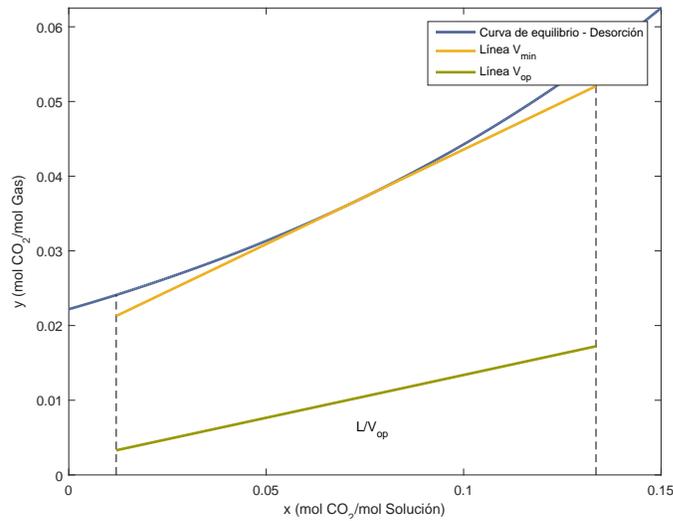


Fig. 3.23 Condiciones de operación para la *CD*

Análisis de grados de libertad para el recuperador de calor

El análisis de grados de libertad para esta unidad está basada en la solución de las ecuaciones de diseño para un intercambiador de calor de tubos y corazas siendo los más comunes en las aplicaciones industriales. Estos intercambiadores de calor contienen un gran número de tubos empacados en una coraza, uno de los fluidos fluye en el interior de los tubos, mientras el otro fluye a través de la coraza y sobre el exterior de los tubos.

Sin establecer ninguna otra especificación o valor de variable, las corrientes del recuperador de calor pueden ser calculadas en su totalidad (Tabla 3.21), sin embargo para conocer el área de transferencia de calor adicionalmente se tienen que establecer ciertos parámetros de diseño como son diámetros de los tubos, constante conductiva del material con el que será fabricado el recuperador de calor, la Tabla 3.22 muestra las ecuaciones utilizadas para el cálculo del área de transferencia de calor el cual resultó para esta primera simulación de 185.11 m^2 .

3.5 Reactor de lecho empacado (RLE)

Para el aprovechamiento de CO_2 en la *CCC* se propone la reacción de metanación influenciada por la termodinámica, cinética y el mecanismo de reacción. La

Tabla 3.20 Análisis de grados de libertad en *RC2*

Variable Independiente	Cantidad	Explicación
Variables de corriente	21	$N_V = 4(N_C + 2) + Q + W + 2$ $N_V = 4(3 + 2) + 1 + 0$
Total	23	
Ecuación Independiente	Cantidad	Explicación
Flujos especificados	4	Se especifican todos los flujos másicos $Fm_{5=6}$ y $Fm_{12=13}$
Variables de corrientes especificadas	7	Se conocen las presiones para cada corriente y las temperaturas de las corrientes 5,6 y 12
Composiciones de las corrientes	8	Se conocen las composiciones completas para cada corriente
Ecuaciones de balance de energía	1	$Q = F_m C_p \Delta T$
Ecuaciones de diseño	2	Ecuación de diseño del intercambiador y coeficiente global de transferencia de calor
Consideraciones	1	No hay pérdidas de calor hacia los alrededores del intercambiador
Total	23	
GL	23-23=0	El sistema esta dimensionado

Tabla 3.21 Corrientes del proceso para el *RC2*

Corriente	Flujo másico (kg/s)	P (kPa)	T (°C)	Composición másica (%)
5	92.72	202.64	52.82	CO_2 (2.63), MEA (27.26), H_2O_L (70.11)
6	92.72	202.64	103.00	CO_2 (2.63), MEA (27.26), H_2O_L (70.11)
12	90.50	222.904	117.20	CO_2 (0.24), MEA (27.93), H_2O_L (71.82)
13	90.50	222.904	66.77	CO_2 (0.24), MEA (27.93), H_2O_L (71.82)

metanización del CO_2 es una técnica de aprovechamiento de carbono, rentable y adecuada para plantas eléctricas. Cuando se quema el metano producido, el CO_2 absorbido en el proceso regresa al proceso de captura, promulgando en un sentido global un ciclo de cuasicero-emisiones.

A continuación se presentan las ecuaciones para el desarrollo del modelo matemático de un reactor químico que lleve a cabo la reacción de estudio, posteriormente se continúa con la metodología de este trabajo para poder presentar los valores de las variables en el proceso de aprovechamiento del CO_2 .

Tabla 3.22 Ecuaciones de diseño para el RC2

$$A_0 = \frac{Q}{U_0 \Delta T_m} = \frac{Q}{U_0 F \Delta T_{ml}} \quad (3.26)$$

$$\frac{1}{U_0} = \frac{A_0}{A_i} \left(\frac{1}{\eta h_i} + \frac{R_{f0}}{\eta_0} \right) + A_0 R_W + \frac{R_{f0}}{\eta_0} + \frac{1}{\eta_0 h_0} \quad (3.27)$$

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T_{c1} - T_{f2}) - (T_{c2} - T_{f1})}{\ln \frac{T_{c1} - T_{f2}}{T_{c2} - T_{f1}}} \quad (3.28)$$

$$A_0 = \pi d_0 N_t L \quad (3.29)$$

$$N_t = (CTP) \frac{\pi D_s^2}{4A_1} \quad (3.30)$$

$$D_s = 0.637 \sqrt{\frac{CL}{CTP} \left[\frac{A_0 (PR)^2 d_0}{L} \right]^{1/2}} \quad (3.31)$$

Ecuaciones de diseño y balance

Para diseñar el reactor químico con el propósito específico de convertir el CO_2 en CH_4 de la forma más eficiente, se formularon una serie de ecuaciones matemáticas para expresar variables, relaciones y parámetros de diseño, para tal fin es necesario conocer tanto la cinética como la termodinámica de las reacciones de interés.

El algoritmo general para obtener el diseño de un reactor químico se estructura en los siguientes 4 pasos:

1. Balance de moles
2. Leyes de velocidad
3. Estequiometría
4. Ecuación de diseño

La reacción de metanación se lleva a cabo con los reactivos en fase gas y el catalizador en fase sólida, esto hace que el sistema sea bifásico y heterogéneo, los reactores utilizados para llevar a cabo esta reacción son de lecho fijo (empacado) y

fluidizado. Un lecho fijo es un lecho empaquetado de partículas que es atravesado por el fluido, un lecho fluidizado esta formado por partículas sólidas finamente divididas que se levanta y se agita por medio de una corriente ascendente de fluido, en este trabajo se presenta la metodología para el diseño de un reactor de lecho empacado (RLE).

Los cálculos de diseño de reactor en los que intervienen reacciones heterogéneas fluido-sólido, la velocidad de reacción se basa en la masa del catalizador sólido (W_{cat}) y no en el volumen del reactor como es en las reacciones homogéneas.

Para la deducción de la ecuación de diseño de un reactor catalítico de lecho empacado, se realiza el siguiente balance de materia y se considera el diagrama del reactor de la Figura 3.24.

$$\text{entrada} - \text{salida} + \text{generacion} = \text{acumulacion} \quad (3.32)$$

$$F_A(W) - F_A(W + \Delta W) + r'_A \Delta W = 0 \quad (3.33)$$

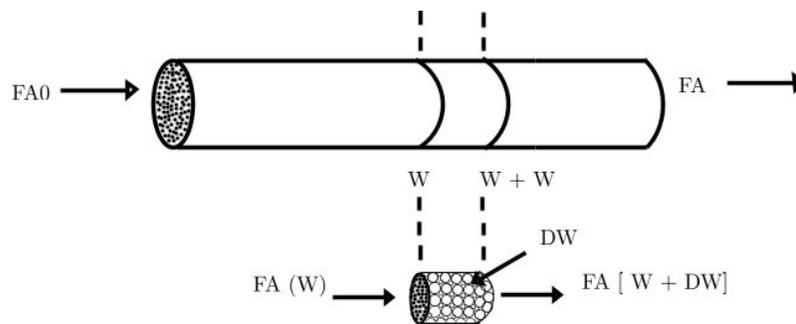


Fig. 3.24 Diagrama de reactor de lecho empacado

Para un sistema heterogéneo fluido-sólido, la velocidad de reacción de una sustancia A y se define como:

$$(r'_A) = \frac{\text{moles de } A}{(\text{tiempo})(\text{masa de catalizador})} \text{ masa de catalizador} = \frac{\text{moles de } A}{\text{tiempo}}$$

Después de dividir entre ΔW y de tomar el límite cuando $\Delta W \rightarrow 0$, se llega a la forma diferencial del balance de moles para un reactor de lecho empacado.

$$\frac{dF_A}{dW} = r'_A \quad (3.34)$$

La ley de velocidad puede expresarse en función de las concentraciones y la concentración en función de la conversión. Si la ley de velocidad depende de más de una especie, debemos relacionar entre sí las concentraciones de las diferentes especies. Los reactores de lecho empacado o fluidizado pertenecen a un sistema de

flujo continuo, y para nuestro caso en particular en estado gaseoso. La Tabla 3.23 muestra las concentraciones en función del volumen, del flujo y de la concentración inicial, mientras que la Tabla 3.24 presenta la expresiones cinéticas para la reacción de interés. En la ecuación 3.35, k es la constante de velocidad, P_i ($i = CO_2, H_2, CH_4$ y H_2O) es la presión parcial en *atm* de la especie i , K_i es la constante de equilibrio de adsorción superficial para la especie i y K_{eq} es la constante de equilibrio de la reacción.

Tabla 3.23 Concentraciones en un sistema de flujo gaseoso de volumen variable

En función del volumen	En función del flujo inicial	En función de la concentración inicial
$C_A = \frac{F_A}{v} = \frac{F_{A0}(1-X)}{v}$	$= \frac{F_{A0}(1-X)}{v_0(1+\varepsilon X)} \left(\frac{T_0}{T}\right) \frac{P}{P_0}$	$= C_{A0} \left(\frac{1-X}{1+\varepsilon X}\right) \frac{T_0}{T} \left(\frac{P}{P_0}\right)$
$C_B = \frac{F_B}{v} = \frac{F_{A0}(\Theta_B - (b/a)X)}{v}$	$= \frac{F_{A0}(\Theta_B - (b/a)X)}{v_0(1+\varepsilon X)} \left(\frac{T_0}{T}\right) \frac{P}{P_0}$	$= C_{A0} \left(\frac{\Theta_B - (b/a)X}{1+\varepsilon X}\right) \frac{T_0}{T} \left(\frac{P}{P_0}\right)$
$C_C = \frac{F_C}{v} = \frac{F_{A0}(\Theta_C + (c/a)X)}{v}$	$= \frac{F_{A0}(\Theta_C + (c/a)X)}{v_0(1+\varepsilon X)} \left(\frac{T_0}{T}\right) \frac{P}{P_0}$	$= C_{A0} \left(\frac{\Theta_C + (c/a)X}{1+\varepsilon X}\right) \frac{T_0}{T} \left(\frac{P}{P_0}\right)$
$C_D = \frac{F_D}{v} = \frac{F_{A0}(\Theta_D + (d/a)X)}{v}$	$= \frac{F_{A0}(\Theta_D + (d/a)X)}{v_0(1+\varepsilon X)} \left(\frac{T_0}{T}\right) \frac{P}{P_0}$	$= C_{A0} \left(\frac{\Theta_D + (d/a)X}{1+\varepsilon X}\right) \frac{T_0}{T} \left(\frac{P}{P_0}\right)$
$C_I = \frac{F_I}{v} = \frac{F_{A0}\Theta_I}{v}$	$= \frac{F_{A0}\Theta_I}{v_0(1+\varepsilon X)} \left(\frac{T_0}{T}\right) \frac{P}{P_0}$	$= \frac{C_{A0}\Theta_I}{1+\varepsilon X} \left(\frac{T_0}{T}\right) \frac{P}{P_0}$

Tabla 3.24 Ecuaciones cinéticas para el diseño del RLE

$$r_m = \rho_{cat} \frac{k K_{CO_2} K_{H_2}^4 P_{CO_2} P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{(1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2})^5} (1 - \beta) \quad (3.35)$$

Donde ρ_{cat} es la densidad del catalizador y β es el factor de aproximación al equilibrio definido como:

$$\beta = \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{CO_2} P_{H_2}^4 K_{eq}} \quad (3.36)$$

Coefficientes de transferencia de masa

$$k = 1.0635 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-113497.4}{RT}\right) \quad (3.37)$$

$$K_{CO_2} = 9.099 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{69691.8}{RT}\right) \quad (3.38)$$

$$K_{H_2} = 9.64104 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{39942.0}{RT}\right) \quad (3.39)$$

$$K_{eq} = \exp\left[(28183/T^2 + 17430/T - 8.2536 \log(T) + 2.8032 \times 10^{-3} T) + 33.165\right] \quad (3.40)$$

Análisis de grados de libertad

El aprovechamiento de CO_2 en el reactor catalítico tiene como datos de entrada el flujo de CO_2 capturado, proveniente del desorbedor. El flujo de CO_2 es de 2.73 kg/s con una presión total inicial de 101.32 kPa que se pone en contacto con un flujo de H_2 manteniendo una relación molar H_2/CO_2 igual a 4 en todas las simulaciones, así como el tipo de catalizador empleado Ni/Al_2O_3 . El análisis de grados de libertad para el RLE es explicado en la Tabla 3.25 e indica que faltan definir 2 variables para la solución, las cuales pueden ser en este caso la conversión (X_A) de CO_2 como reactivo limitante y la temperatura inicial de la reacción que sería para los flujos de las corrientes de entrada al reactor. Una vez analizada la sensibilidad de estos parámetros a la cantidad de catalizador, se procede a aproximar una función objetivo para la optimización, encontradas las condiciones óptimas para lograr la mayor conversión de CO_2 con la menor

cantidad de catalizador, se procede a calcular el volumen y las dimensiones del reactor.

Tabla 3.25 Análisis de grados de libertad para el *RLE*

Variable Independiente	Cantidad	Explicación
Variables de corriente	12	4 componentes en la corriente 18 y 1 componente en las corrientes 16 y 17, presiones y temperaturas en las 3 corrientes
Variable del sistema	1	1 reacción química
Total	13	
Ecuación Independiente	Cantidad	Explicación
Flujos especificados	1	Flujo másico de alimentación de CO_2
Variables de corrientes especificadas	3	Las presiones en las 3 corrientes
Ecuaciones de balance de materia	4	4 componentes en el sistema (CO_2 , H_2 , H_2O_G , CH_4) para 4 ecuaciones de balance de materia
Ecuaciones de balance de energía	1	Balance de energía con reacción química en el reactor
Relación térmica	1	Entalpía de reacción
Ecuaciones de diseño	1	1 ecuación para calcular cantidad de catalizador
Total	11	
GL	$13-11=2$	Se requieren especificar 3 ecuaciones <i>y/o</i> valores de variables para la solución

Programación del modelo

En este trabajo se desarrolló un algoritmo de programación en el programa de cómputo MATLAB para las simulaciones del reactor químico bajo las siguientes consideraciones:

1. Todas las especies de la mezcla de gases son gases ideales.
2. Se supone que el flujo de gas en el reactor es débilmente compresible, axisimétrico, constante y laminar.
3. Se supone que las partículas de catalizador son esféricas con un diámetro dp y el lecho de catalizador se trata como un medio poroso con porosidad ε homogénea y permeabilidad K .

- El lecho de catalizador está en equilibrio térmico local con la mezcla gaseosa circundante.

Análisis de sensibilidad

Las primeras simulaciones lograron obtener la máxima conversión que se puede logra a diferentes temperaturas en función de la masa del catalizador (W_{cat}), con estas simulaciones se lograron establecer los rangos de los parámetros a variar para la solución óptima de esta unidad de proceso. La temperatura de entrada del reactivo se utiliza como parámetro principal y se determina un intervalo de temperatura de entrada en la que la conversión de CO_2 tiene los valores más altos. En la Figura 3.25 se muestra que con una temperatura de entrada superior a la temperatura óptima, la conversión de CO_2 disminuye debido a que la reacción de metanación es reversible.

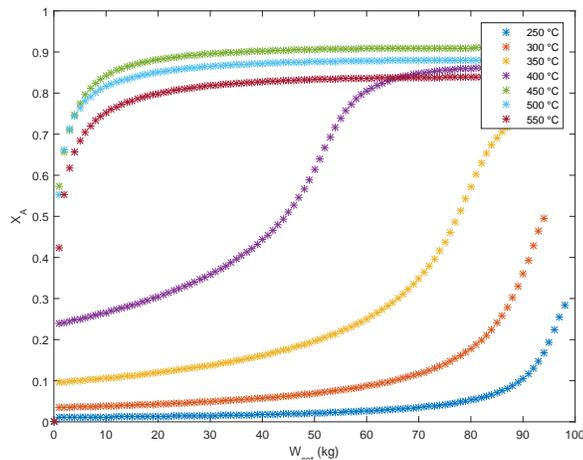


Fig. 3.25 Rendimiento de la reacción en función de la temperatura T_R y la masa de catalizador W_{cat}

Función objetivo

Para alcanzar una máxima conversión con un requerimiento mínimo de catalizador, se obtiene una función objetivo en función de la temperatura de la reacción (T_R) y de la conversión del reactivo limitante (X_A). La mayor conversión se obtiene a los $450^\circ C$ a partir de los 40 kg de catalizador, la simulación a $350^\circ C$ alcanza una máxima conversión del 75 % con 90 kg de catalizador. La temperatura tendrá como valor mínimo y superior, 350 y $450^\circ C$ respectivamente, mientras que la conversión tendrá un rango del 75-91 % de conversión. Las Figuras 3.26 muestran el comportamiento de estos parámetros en función de la masa del catalizador. La

Tabla 3.26 muestra los valores de los pesos y bias que predicen la función con 6 neuronas en la capa oculta y 1 neurona en la salida.

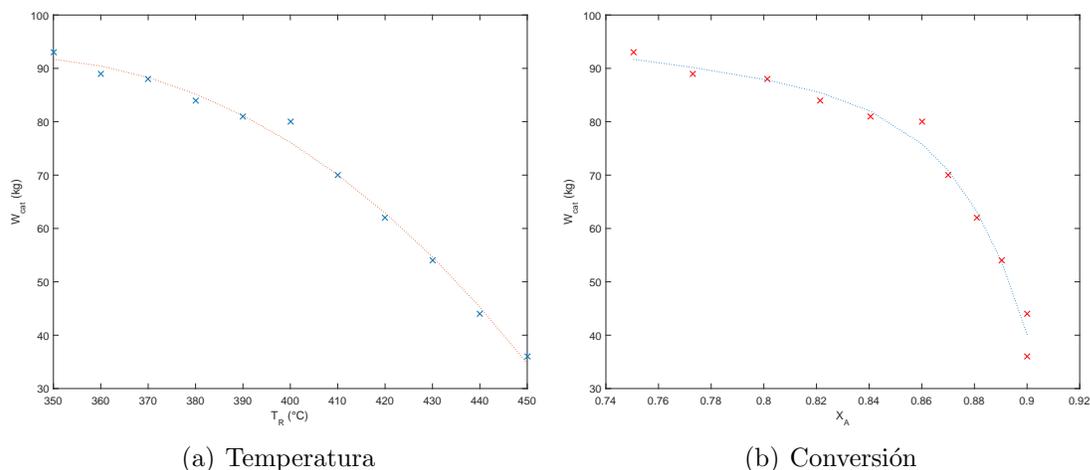


Fig. 3.26 Tendencia *RLE*

Tabla 3.26 Matriz de pesos y bias para la función ($W_{cat} = f(T_R, X_A)$)

Neurona	$IW T_R$	$IW X_A$	Bias	LW
1	-0.033149	-201.83	200.73	-1748.6
2	-0.31358	-9.6219	18	-833.78
3	0.005241	-4.865	-3.7013	-3606
4	0.030985	-33.746	19.641	-4351.6
5	-0.20443	22.63	36.439	-801.77
6	0.016013	0.78045	-6.1133	-64.519
			Bia	896.39

Condiciones de operación

Los datos de operación del reactor de lecho empacado para obtener los resultados de las variables de proceso se muestran en la Tabla 3.27. Para los valores de los parámetros optimizados el reactor tendrá un diámetro de 0.3 *m* y una longitud de 0.97 *m*.

Tabla 3.27 Condiciones de operación para el RLE

Especificación	Valor
Conversión (%)	82.32
Presión de la reacción (kPa)	101.32
Temperatura de la reacción (°C)	379.85
Relación molar H_2/CO_2	4
Masa del catalizador (kg)	81.45
Diametro del catalizador (m)	0.001
Densidad del catalizador ρ_{cat} (kg/m ³)	1186
Porosidad del catalizador ϵ	0.35
Diámetro del reactor (m)	0.3
Longitud del reactor (m)	0.97

Solución de las corrientes del proceso

Basándose en el resultado mostrado en la Tabla 3.27 se calcularon las concentraciones de las diferentes especies involucradas en la reacción en función de la conversión del CO_2 y su variación a lo largo del eje del reactor, como se esperaba se consumen CO_2 y H_2 mientras se forman CH_4 y H_2O (Figura 3.27). En Tabla 3.28 se presentan los resultados las corrientes involucradas en el RLE para estas condiciones de operación.

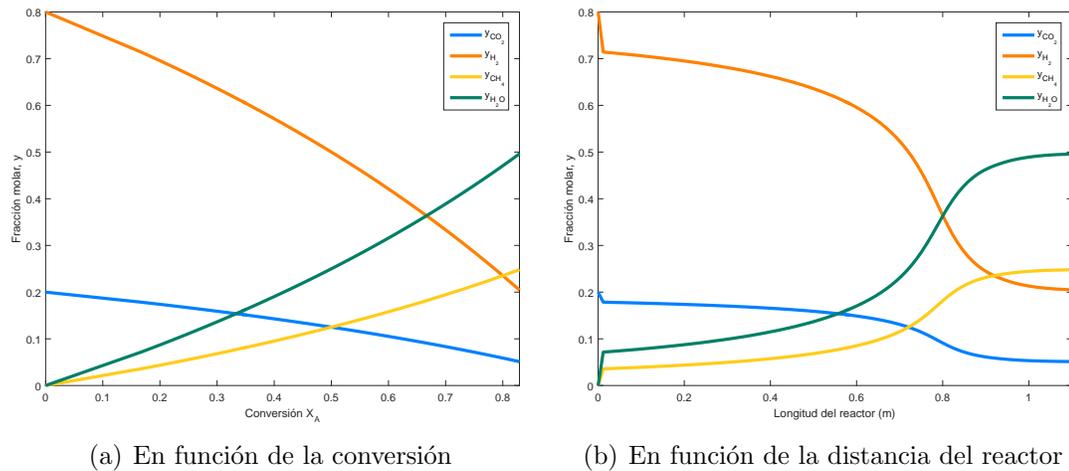
**Fig. 3.27** Concentraciones molares de los compuestos químicos en el RLE

Tabla 3.28 Corrientes de proceso para el RLE

Corriente	Flujo másico (kg/s)	P (kPa)	T (°C)	Composición másica (%)
16	2.73	101.32	380	CO_2 (100)
17	0.50	101.32	380	H_2 (100)
18	3.55	101.32	423.33	CO_2 (14.96), H_2O (56.99), H_2O (2.72) , CH_4 (25.33)

4 Resultados

El presente capítulo muestra los resultados obtenidos del análisis exergético y exergoeconómico de forma global y por cada unidad del proceso, para el proceso de captura y aprovechamiento de CO_2

4.1 Exergía del proceso de captura y aprovechamiento de CO_2

El análisis de exergía permite obtener un diagnóstico del proceso existente y sugiere formas técnicas para mejorar el proceso. Los cálculos de exergía para las corrientes del proceso consideran la suma de la exergía química y física. La información obtenida en las simulaciones a las condiciones de operación para cada unidad del proceso, proporciona los datos de flujo, presión, temperatura y composición para cada corriente (Tabla 4.1), datos necesarios para el cálculo de posteriores valores térmicos.

Tabla 4.1 Resultados de las corrientes del proceso

Corriente	Flujo másico (kg/s)	P (kPa)	T (°C)	Composición másica (%)
1	55.80	101.32	40.00	CO_2 (4.50), O_2 (16.38), N_2 (75.44), H_2O_G (3.69)
2	53.36	101.32	59.74	CO_2 (0.14), O_2 (17.13), N_2 (78.88), H_2O_G (3.85)
3	90.29	101.32	40.00	MEA (28.00), H_2O_L (72.00)
4	92.72	101.32	52.67	CO_2 (2.63), MEA (27.26), H_2O_L (70.11)
5	92.72	202.64	52.82	CO_2 (2.63), MEA (27.26), H_2O_L (70.11)
6	92.72	202.64	103.00	CO_2 (2.63), MEA (27.26), H_2O_L (70.11)
8	64.72	202.64	125.00	CO_2 (0.80), H_2O_G (99.20)
9	66.94	202.64	120.21	CO_2 (4.09), H_2O_G (95.91)
11	90.5	202.64	117.00	CO_2 (0.24), MEA (27.93), H_2O_L (71.83)
12	90.50	222.904	117.20	CO_2 (0.24), MEA (27.93), H_2O_L (71.82)
13	90.50	222.904	66.77	CO_2 (0.24), MEA (27.93), H_2O_L (71.82)
16	2.73	101.32	380	CO_2 (100)
17	0.50	101.32	380	H_2 (100)
18	3.55	101.32	423.33	CO_2 (14.96), H_2O_G (56.99), H_2 (2.72) , CH_4 (25.33)

Previo al cálculo de exergía se requiere obtener la entalpía y entropía para las condiciones de cada corriente, la exergía física se calcula utilizando la Ec.(2.10), en diferentes trabajos la exergía física es calculada como exergía pura para cada

componente del proceso, en este trabajo es necesario calcular la exergía de la mezcla al presentar corrientes con diferentes composiciones de las especies químicas, para cada corriente se requiere obtener la entalpía y entropía para las condiciones del estado (P0 y T0). La exergía química de cualquier flujo del proceso se calculará mediante la Ec. (2.11), las exergías químicas están incluidas en la base de datos de propiedades de los fluidos para cada sustancia en su estado puro [54,55]. Una vez que se calcula la exergía física y química de cada compuesto, se calcula la exergía de cada corriente como exergía específica (kJ/kg) (Tabla 4.2).

Tabla 4.2 Resultados energéticos para las corrientes del proceso

Corriente	h (kJ/kg)	s (kJ/kg K)	h_0 (kJ/kg)	s_0 (kJ/kg K)	ex_f (kJ/kg)	ex_q (kJ/kg)
1	8707.1	186.42	8290.51	185.07	13.44	12.54
2	9669.1	196.49	8659.16	193.29	57.61	8.21
3	326.46	0.51	269.44	0.32	1.31	2171.87
4	371.25	0.77	267.88	0.44	4.45	2143.43
5	371.86	0.77	267.88	0.44	4.56	2143.43
6	562.65	1.32	267.88	0.44	32.92	2143.43
8	13100.8	196.69	9819.26	187.04	406.12	525.98
9	12522.11	189.94	9501.22	181.01	359.07	520.07
11	624.65	1.37	269.29	0.33	45.61	2169.11
12	625.47	1.37	269.29	0.33	45.81	2169.11
13	428.72	0.83	269.29	0.33	10.08	2169.11
16	570.04	5.62	210.08	4.85	131.44	443.18
17	9076.8	64.73	3931.69	53.37	1759.5	118000
18	14497.67	129.51	6009.25	111.31	3062.25	37397.97

Los resultados de la exergía destruida en cada una de las unidades del proceso se muestran en la Tabla 4.3. Se puede ver en los datos que la mayor destrucción de exergía se presenta en la unidad de desorción mientras que la menor destrucción de exergía se tiene en el recuperador de calor. La irreversibilidad debida al sistema de bombeo en el proceso es muy baja y se considera despreciable en este estudio. En la CD , el flujo de vapor requerido para llevar a cabo el proceso de desorción es la primera causa de la cantidad de exergía destruida, mientras que en el recuperador de calor se aprovecha la mayor cantidad de exergía para los fines de su diseño.

Para el cálculo de costo exergético de cada flujo se requiere conocer el costo por unidad de energía para cada uno de los recursos (fuentes), en este estudio los principales recursos fue el costo de la solución absorbente (MEA) y el costo del gas natural. El costo total de la exergía destruida es comparada con el costo del metano producido en el proceso de captura y aprovechamiento de CO_2 , actualmente la planta requiere de 4.25 kg/s de CH_4 para producir 244 MW de potencia, con la implementación de un sistema de captura y aprovechamiento de CO_2 la central

tendría un ahorro aproximado del 6.11 % en el flujo de combustible por cada unidad de captura.

Tabla 4.3 Resultados de la exergía destruida y su costo en cada unidad de proceso

Unidad de proceso	Exergía destruida ($MJ/kgCO_2$)	Costo de la exergía destruida ($\$/h$)
Columna de adsorción CA	2.36	8319.80
Recuperador de calor $RC2$	0.22	26.00
Columna de desorción CD	21.67	2548.50
Reactor de lecho empacado RLE	2.99	351.53
Costo total, exergía destruida ($\$/h$)		11246
Costo de CH_4 , producido ($\$/h$)		2276.8

La Figura 4.1 muestra de manera gráfica la cantidad de energía que puede ser producida en la central termoeléctrica de ciclo combinado de Tula Hidalgo por tren de tratamiento para la captura y aprovechamiento de CO_2 ($CACO_2$). La eficiencia energética global de la central aumentaría de un 25 % a un 32 % si optará por la construcción de una tecnología ($CACO_2$) con las condiciones de diseño y de operación para las principales unidades del proceso calculadas anteriormente y presentadas como condiciones base para la minimización de la exergía destruida y costos de exergía en la siguiente sección.

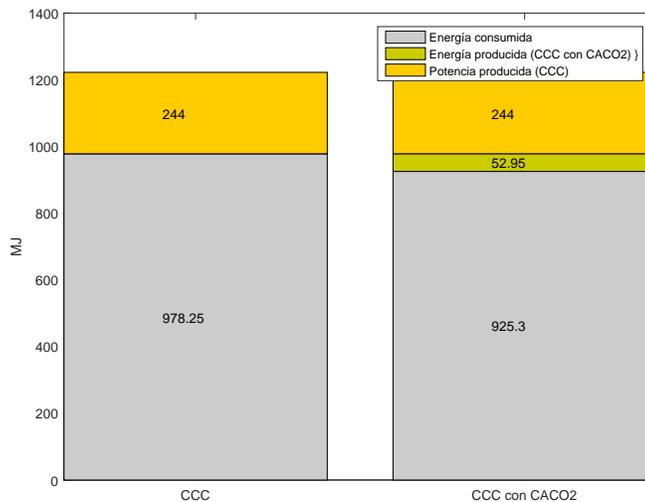


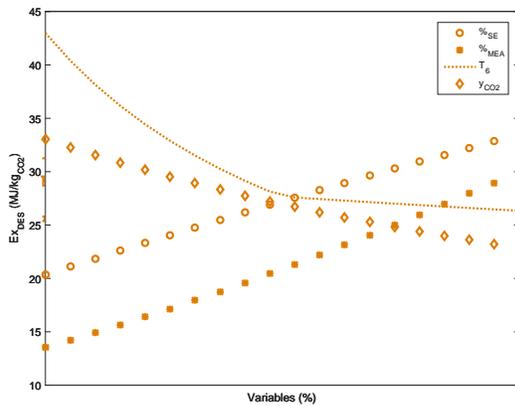
Fig. 4.1 Energía producida con el proceso de captura y aprovechamiento de CO_2

4.1.1 Sensibilidad de los parámetros operativos a la cantidad de exergía destruida

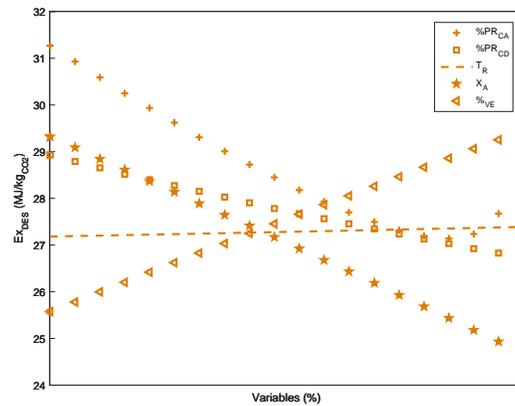
Se realizó un estudio de sensibilidad a la exergía destruida global del proceso de CAO_2 , la Tabla 4.4 muestra las nueve variables del proceso que influyen en la solución de las corrientes del proceso, determinados mediante un análisis de GL para cada unidad del proceso, donde ahora los valores base corresponden a los resultados óptimos obtenidos del análisis para el diseño de las unidades del proceso. Las Figuras 4.3 muestra el resultado del análisis de sensibilidad, donde las variables más sensibles corresponde a la Figura 4.3 (a) y las menos sensibles (b).

Tabla 4.4 Variables del proceso de captura

Variable	Valor	Valor Base
Porcentaje de remoción de CO_2 ($\%PR_{CA}$)	80-99	97
Composición de solución absorbente ($\%_{MEA}$, m/m)	15-30	28
Porcentaje de solución en exceso ($\%_{SE}$)	100-150	100
Porcentaje de desorción ($\%PR_{CD}$)	80-95	91
Porcentaje de vapor en exceso ($\%_{VE}$)	100-250	121
Temperatura de la solución (T_6 , $^{\circ}C$)	90-110	103
Composición de CO_2 en la alimentación del vapor ($\%y_{CO_2}$)	0-0.7	0.33
Temperatura de reacción (T_R , $^{\circ}C$)	350-450	380
Porcentaje de conversión (X_A)	75-91	82.32



(a) Parámetros más sensibles



(b) Parámetros menos sensibles

Fig. 4.2 Parametros sensibles a la exergía destruida total

Como se puede ver las variables relacionadas con la solución absorbente son las que tienen una mayor sensibilidad a la cantidad de exergía destruida, otra variable que tiene una significativa variación es la concentración de CO_2 en la corriente de Vapor. Los porcentajes de remoción así como las variables implicadas en el RLE son las menos sensibles al parámetro exergético total.

4.2 Optimización de los parámetros exergéticos

En esta sección se presentan los resultados de la optimización de los parámetros exergéticos (Exergía destruida, Eficiencia exergética y Costo exergético) para las principales unidades del proceso iniciando con la que tiene la mayor irreversibilidad (CD), seguida de la CA y el RLE , con la finalidad de minimizar las cantidades de exergía destruida.

4.2.1 Optimización de la columna de desorción CD

La columna de desorción fue la unidad que presentó la mayor irreversibilidad de todo el sistema, la Figura 4.3 muestra en comportamiento de los parámetros a optimizar sensibles a la cantidad de exergía destruida. La optimización de estos parámetros se realizó primero para las dos variables más sensibles (T_6 , $\%_{MEA}$), posteriormente los resultados de estas variables se consideran valores establecidos (valor base), para la optimización de las variables ($\%_{SE}$, y_{CO_2}) y por último el resultado de estas variables se establecen para optimizar las menos sensibles ($\%_{VE}$, $\%PR_{CD}$).

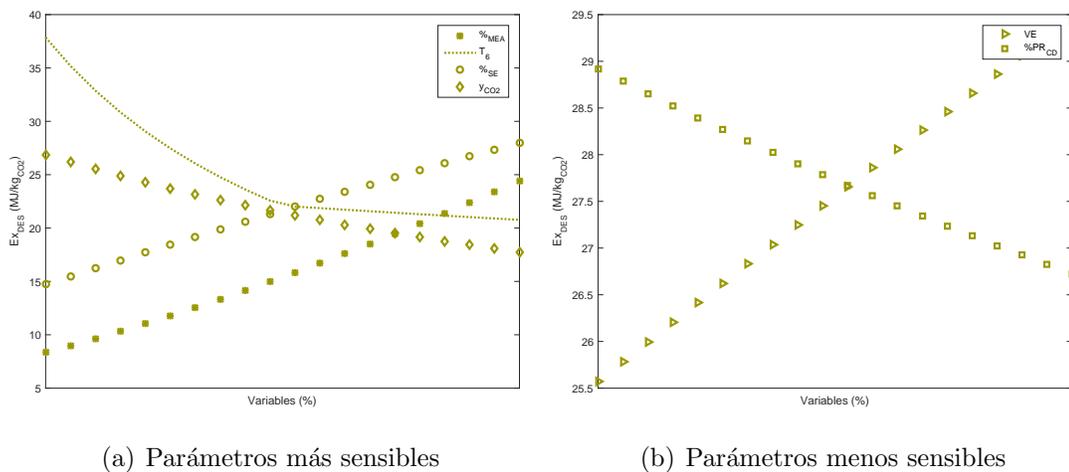
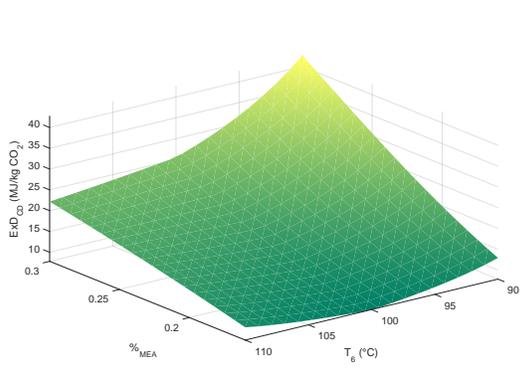
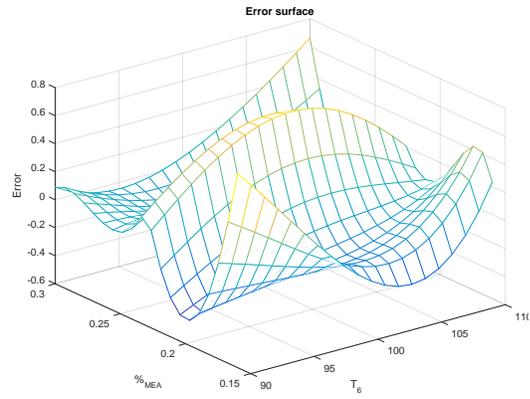


Fig. 4.3 Parámetros sensibles a la exergía destruida de la CD

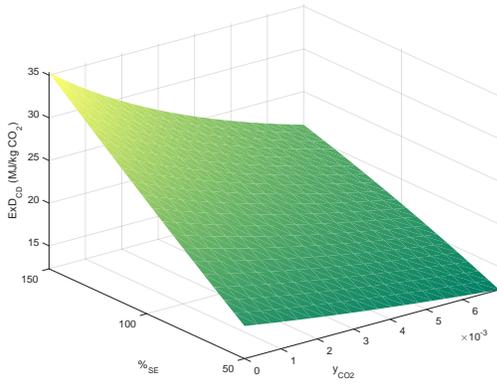
Funciones objetivo para la CD



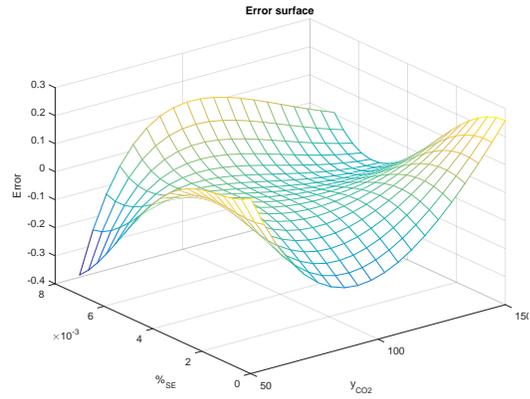
(a) $Ex_D = f(T_6, \%MEA)$



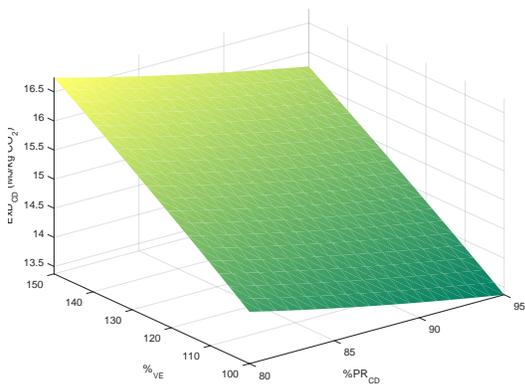
(b) Error de aproximación



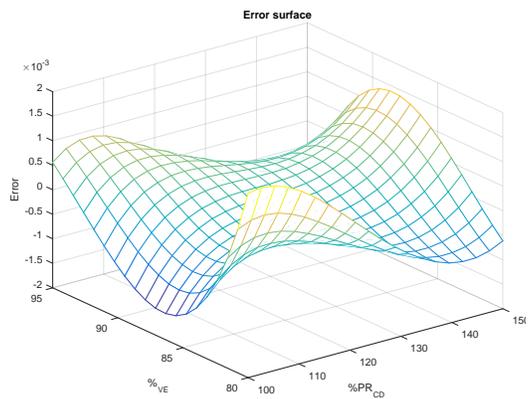
(c) $Ex_D = f(y_{CO_2}, \%SE)$



(d) Error de aproximación



(e) $Ex_D = f(y_{CO_2}, \%VE)$



(f) Error de aproximación

Fig. 4.4 Aproximación para las funciones de Ex_D en la CD

La Figura 4.4 presenta los resultados de las funciones objetivo para la CD , aproximadas mediante redes neuronales artificiales. La Tabla 4.5 presenta los valores de los pesos y bias para dichas funciones.

Tabla 4.5 Matriz de pesos y bias para la función ($ExD_{CD} = f(T_6, \%_{MEA})$)

Neurona	$IW T_6$	$IW \%_{MEA}$	Bias	LW
1	0.072487	-4.4131	-4.9073	-47.979
2	-0.038398	-4.788	5.0755	-16.111
			Bia	59.495
Neurona	$IW y_{CO_2}$	$IW \%_{SE}$	Bias	LW
1	-60.981	0.0033279	-2.3845	571.4
2	85.784	0.012687	-0.70097	6.9283
			Bia	574.84
Neurona	$IW \%PR_{CD}$	$IW \%_{VE}$	Bias	LW
1	-0.0001	0.0027	0.3029	23.0518
2	-0.0161	0.0014	0.2023	9.4850
			Bia	9.3194

4.2.2 Optimización de la columna de absorción CA

Los siguientes parámetros a optimizar, son los sensibles a la exergía destruida en la CA , estableciendo como valores base los resultados de las optimizaciones en la CD , las variables más sensibles en la CA fueron el porcentaje de remoción de CO_2 y la composición de la solución absorbente. Los pesos y bias para la función objetivo para la optimización se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Matriz de pesos y bias para la función ($ExD_{CA} = f(\%PR_{CA}, \%_{MEA})$)

Neurona	$IW \%PR_{CA}$	$IW \%_{MEA}$	Bias	LW
1	0.33143	-0.15349	-34.107	22.272
2	0.04837	8.2903	-7.0011	0.71303
3	-0.030157	-11.773	8.0345	5.7778
4	0.07499	35.486	1.2373	8.5826
			Bia	9.554

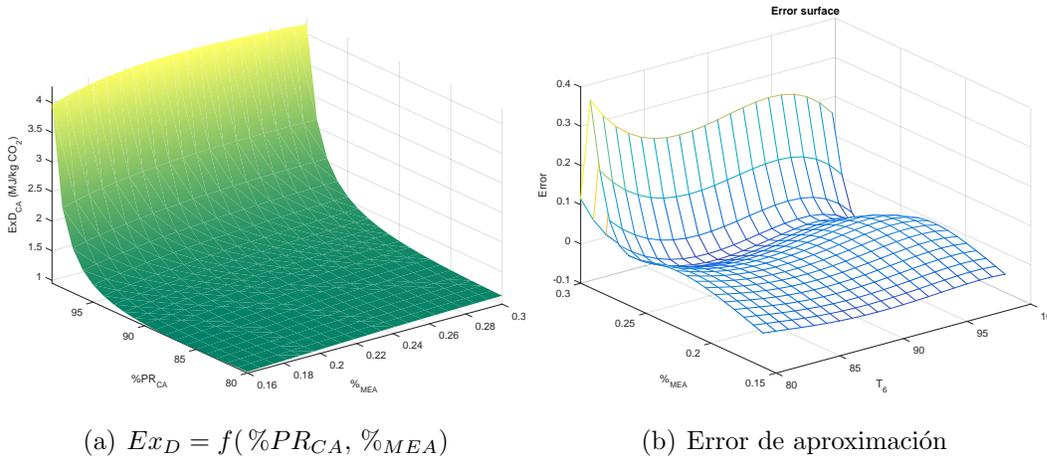


Fig. 4.5 Resultados de la función objetivo para la CA

4.2.3 Optimización del reactor de lecho empacado *RLE*

Los parámetros a optimizar en el *RLE* fueron el porcentaje de conversión del CO_2 y la temperatura inicial de la reacción de metanación, se tomaron como valores base todos los resultados de las optimizaciones de los parámetros de las unidades de absorción y desorción del proceso correspondiente a la captura de CO_2 . La Tabla 4.7 presentan los resultados de bias y pesos para la función objetivo.

Tabla 4.7 Matriz de pesos y bias para la función ($ExD_{RLE} = f(T_R, X_A)$)

Neurona	$IW T_R$	$IW X_A$	Bias	LW
1	-5.403e-05	0.75759	-0.91304	-42.035
2	0.091201	-24.569	21.978	-7.9376
			Bia	-1.6983

4.3 Resultados de los parámetros optimizados

En este trabajo se optimizaron diferentes variables en cada unidad de proceso con el objetivo en el **caso 1** de minimizar la altura de empaque en las columnas de absorción y desorción (*CA*, *CD*) y en el **caso 2** minimizar la cantidad de exergía destruida en cada unidad del proceso. La Tabla 4.8 muestra los resultados de los parámetros optimizados para cada caso así una vez establecidos estos valores optimizados se obtienen los resultados de los parámetros de diseño y los valores exergéticos.

Tabla 4.8 Resultados del proceso de CAO_2

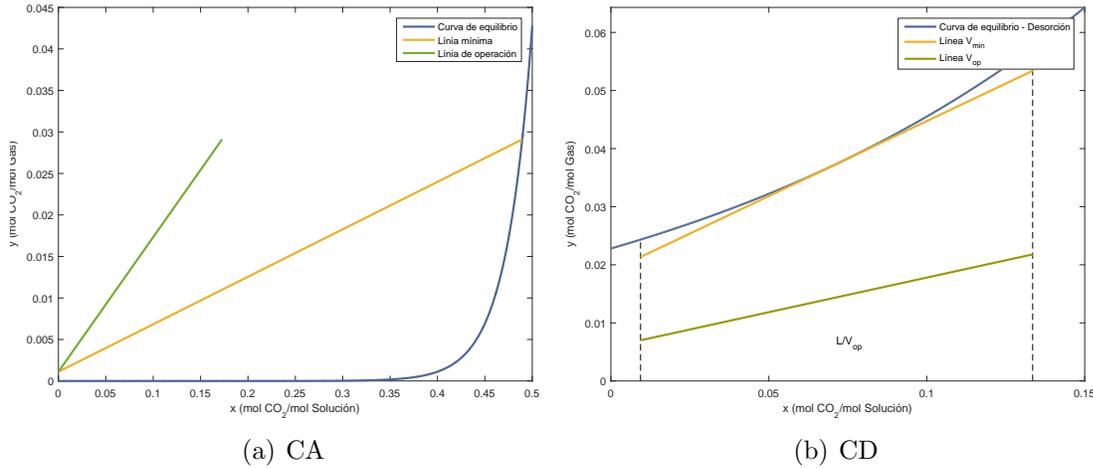
	Caso 1	Caso 2
Parámetro optimizado		
Porcentaje de remoción de CO_2 ($\%PR_{CA}$)	97.12	96.29
Composición de solución absorbente ($\%_{MEA}$, m/m)	28.32	27.54
Porcentaje de solución en exceso ($\%_{SE}$)	100	72.91
Porcentaje de desorción ($\%PR_{CD}$)	91.23	92.97
Porcentaje de vapor en exceso ($\%_{VE}$)	121.16	116.80
Temperatura de la Solución (T_6 , $^{\circ}C$)	103.12	106.47
Composición de CO_2 en la alimentación del Vapor ($\%y_{CO_2}$)	0.33	0.77
Temperatura de reacción (T_R , $^{\circ}C$)	379.85	375.25
Porcentaje de conversión (X_A)	82.32	82.47
Resultado de diseño		
Diámetro CA (m)	5	4.89
Altura de empaque CA (m)	8.19	7.37
Diámetro CD (m)	4.79	4.69
Altura de empaque CD (m)	6.65	7.59
Área de transferencia de calor (m^2)	185.11	179.33
Masa del catalizador (kg)	81.45	87.30
Longitud del reactor (m)	0.97	1.04
Resultados exergéticos		
Exergía destruida CA ($MJ/kgCO_2$)	2.36	1.81
Exergía destruida $RC2$ ($MJ/kgCO_2$)	0.22	0.15
Exergía destruida CD ($MJ/kgCO_2$)	21.67	14.42
Exergía destruida RLE ($MJ/kgCO_2$)	2.99	2.94
Costo de exergía destruida ($\$/h$)	11246.00	9494.90
Costo de CH_4 producido ($\$/h$)	2276.80	2567.80

4.4 Resultados de las corrientes del proceso

Una vez establecidos los valores óptimos de todos los parámetros del modelo, se realizan las simulaciones que resuelven las variables en cada corriente del proceso (Tabla 4.9) y se mantienen como condiciones de operación para lograr estos valores mínimos de exergía destruida. La Figura 4.6 muestran las condiciones de operación para las columnas empacadas y la Figura 4.7 muestra el comportamiento de las concentraciones de las especies químicas en el RLE .

Tabla 4.9 Resultados de las corrientes del proceso

Corriente	Flujo másico (kg/s)	P (kPa)	T (°C)	Composición másica (%)
1	55.80	101.32	40.00	CO_2 (4.50), O_2 (16.38), N_2 (75.44), H_2O_G (3.69)
2	53.38	101.32	53.70	CO_2 (0.17), O_2 (17.12), N_2 (78.85), H_2O_G (3.85)
3	77.71	101.32	40.00	MEA (27.54), H_2O_L (72.46)
4	80.13	101.32	55.67	CO_2 (3.02), MEA (26.71), H_2O_L (70.27)
5	80.13	202.64	55.83	CO_2 (3.02), MEA (26.71), H_2O_L (70.27)
6	80.13	202.64	106.47	CO_2 (3.02), MEA (26.71), H_2O_L (70.27)
8	49.05	202.64	125.00	CO_2 (1.69), H_2O_G (98.31)
9	51.31	202.64	120.21	CO_2 (5.99), H_2O_G (94.00)
11	77.88	202.64	118.74	CO_2 (0.22), MEA (27.48), H_2O_L (72.30)
12	77.88	222.90	118.96	CO_2 (0.22), MEA (27.48), H_2O_L (72.30)
13	77.88	222.90	67.93	CO_2 (0.22), MEA (27.48), H_2O_L (72.30)
16	3.08	101.32	375.25	CO_2 (100)
17	0.56	101.32	375.25	H_2 (100)
18	4.00	101.32	408.53	CO_2 (14.83), H_2O_G (57.09), H_2 (2.70) , CH_4 (25.38)

**Fig. 4.6** Condiciones de operación para la *CA* y *CD*

Con la configuración propuesta para el caso 2 se obtiene una notable disminución en la exergía destruida en cada unidad del proceso, además la eficiencia energética global en la planta aumenta de un 24.94 % a un 33.07 %, al implementar un sistema de captura y aprovechamiento de CO_2 . El cálculo de la eficiencia energética global es la energía que se suministra a la *CCC* (consumo de combustible) y que puede ser transformada en trabajo neto u otra forma de energía. Para el proceso con un sistema *CACO2* acoplado a la *CCC* la eficiencia tiene en su término de energía producida, la energía eléctrica y el CH_4 proveniente del apro-

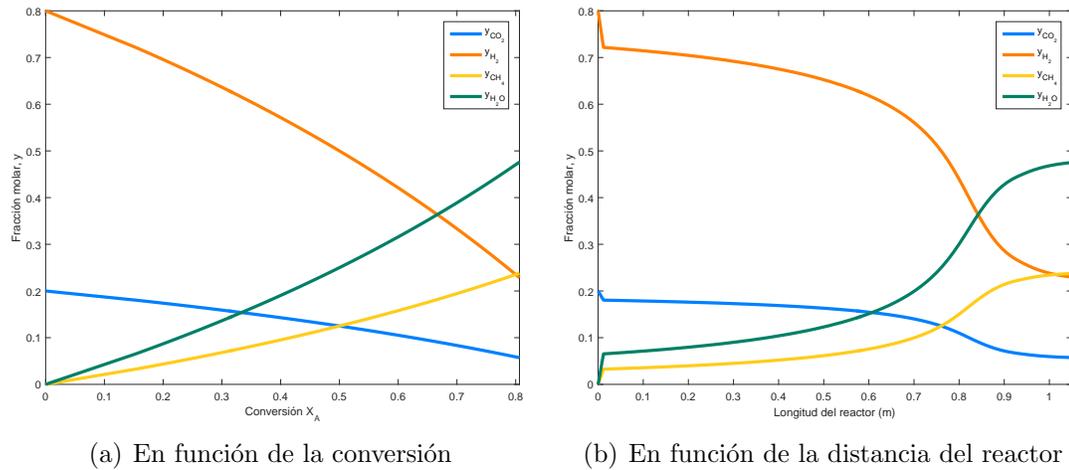


Fig. 4.7 Concentraciones molares de los compuestos químicos en el *RLE* con los parámetros optimizados

vechamiento de CO_2 , disminuyendo así el consumo de combustible y aumentando la producción de energía. En la Figura 4.8 se ilustra este aumento de eficiencia.

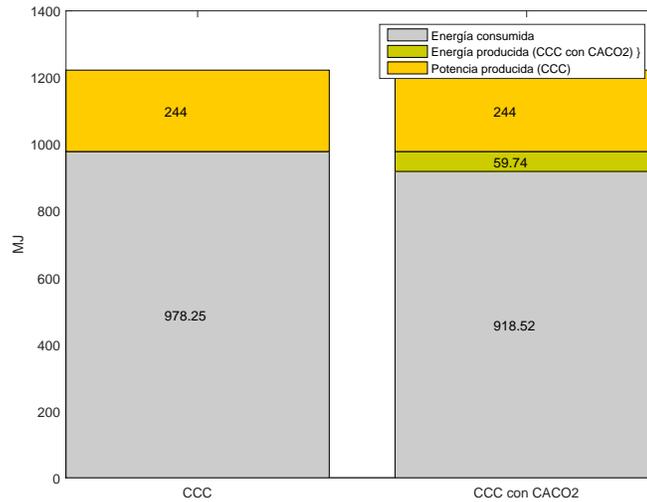


Fig. 4.8 Energía producida con el proceso de captura y aprovechamiento de CO_2 con los parámetros optimizados.

5 Conclusiones y recomendaciones

En el presente capítulo se muestran las conclusiones del trabajo de tesis así como algunas recomendaciones a partir de los resultados obtenidos.

5.1 Conclusiones

- Se realizó un diagrama de proceso para una tecnología de captura de CO_2 proveniente de la central termoelectrónica de ciclo combinado de Tula Hidalgo, a través de un sistema posterior a la combustión, el proceso global es innovador por el aprovechamiento de este gas contaminante como producto en una reacción de metanación mediante un reactor de lecho empacado *RLE* que tiene como finalidad lograr en conjunto con la planta eléctrica una tecnología cuasi-cero emisiones de CO_2 .
- Se modelaron las unidades del proceso de $CACO_2$ mediante ecuaciones de diseño y balance, para ello se obtuvo la estimación precisa de las propiedades físicas, termodinámicas y cinéticas del sistema. Los flujos, presiones, temperaturas, concentraciones y propiedades térmicas fueron determinadas para cada corriente del proceso.
- Se realizaron balances de exergía física y química en cada una de las unidades del proceso que permitieron cuantificar la exergía destruida en cada uno de ellos, así como su eficiencia exergética, estos resultados permitieron detectar que la unidad de desorción (*CD*) tiene la mayor irreversibilidad del proceso.
- Se calculó la exergía física y química en cada corriente del proceso que permitieron cuantificar la exergía destruida en cada unidad del proceso, estos resultados permitieron detectar que la unidad de desorción (*CD*) tiene la mayor irreversibilidad del proceso.
- La tecnología propuesta fue evaluada mediante una metodología que combina exergía y economía para optimizar el diseño y las condiciones de operación de las unidades del proceso.
- Se cuantificó la reducción de CO_2 en la central de ciclo combinado, al diseñar un circuito cerrado de la producción y aprovechamiento del gas contaminante.
- Mediante la implementación de redes neuronales se realizó la predicción de

las funciones objetivo para la optimización de las variables más sensibles a los parámetros de diseño y a los parámetros exergeticos.

5.2 Recomendaciones

- Incluir costos del material con el que se pueden construir cada una de las unidades del proceso, para estimar el costo de incorporar en la *CCC* esta nueva tecnología.
- Realizar las simulaciones en el *RLE* con diferentes tipos de catalizadores que tengan los mismos rendimientos, estimar sus tiempos de desactivación y realizar un estudio económico particular de los diferentes materiales de empaque.
- Modelar las ecuaciones para un reactor de lecho fluidizado y realizar simulaciones para las condiciones de operación que se proponen en este trabajo.
- Adicionar equipos auxiliares que dispongan el metano producido en el proceso *CACO2* a las condiciones de entrada de la combustión en la planta eléctrica. Si bien el producto de la reacción de metanación fue una mezcla de gases a elevada temperatura.
- Incluir al proceso de captura y aprovechamiento de CO_2 , un electrolizador de H_2O , para la obtención de H_2 .
- Realizar pruebas experimentales de procesos de desorción continuo a escala laboratorio para integrar las unidades del proceso, existen ya varios estudios experimentales de la unidad de absorción y resultados simulados de la unidad de absorción y desorción, pero aún no hay estudios experimentales del sistema que se propone en este trabajo.

A Nomenclatura

a_t	superficie específica total, (m^2/m^3)
C_{op}	costo de operación, ($\$/h$)
C_T	costo total, ($\$/h$)
C_i	costo de la corriente, ($\$/h$)
c	costo por unidad de exergía, ($\$/kW h$)
CTP	constante de cálculo del conteo de tubos
CL	constante de diseño del tubo
d_0	diámetro del tubo en el intercambiador de calor, (m)
D_s	diámetro de la carcasa en el intercambiador de calor, (m)
D_G	difusividad en fase gaseosa, (m^2/h)
D_{ij}	difusividad de la mezcla gaseosa, (m^2/h)
D_m	difusividad de la mezcla líquida, (m^2/h)
d_{eq}	diámetro equivalente del canal de flujo, (m)
ex_T	exergía específica total, (kJ/kg)
ex_{Te}	exergía específica total de entrada, (kJ/kg)
ex_{Ts}	exergía específica total de salida, (kJ/kg)
ex_F	exergía específica física, (kJ/kg)
ex_Q	exergía específica química, (kJ/kg)
ex_d	exergía específica destruida, (kJ/kg)
E_i	exergía química del componente puro i , (kJ/kg)
Ex	exergía total es la corriente, (kJ/s)
F_A	flujo molar del compuesto A, (mol/s)
g	gravedad, (m/s^2)
G_1	entrada de flujo de gas, ($kmol/h$)
G_2	salida de flujo de gas, ($kmol/h$)
G_s	flujo de gas inerte, ($kmol/h m^2$)
h_0	entalpía específica del estado muerto, (kJ/kg)
\dot{h}_e	entalpía de entrada específica, (kJ/kg)
\dot{h}_s	entalpía de salida específica, (kJ/kg)
HTU	altura de unidad de transferencia, (m)
K_G	coeficiente global de transferencia de masa, ($kmol/m^2 h atm$)
L	longitud del tubo en el intercambiador de calor, (m)
L_1	salida de flujo de líquido, ($kmol/h$)
L_2	entrada de flujo de líquido, ($kmol/h$)
L_s	flujo de líquido inerte, ($kmol/h m^2$)
\dot{m}_e	flujo másico de entrada, (kg/s)
\dot{m}_s	flujo másico de salida, (kg/s)

L_t	número de tubos en el intercambiador de calor, (m)
NTU	número de unidades de transferencia
MW	peso molecular, ($kg/kmol$)
P	presión, (kPa)
P_0	presión del estado muerto, (kPa)
PM_i	peso molecular del componente i , ($kg/kmol$)
PM_j	peso molecular del componente j , ($kg/kmol$)
PR	Relación de paso del tubo
\dot{Q}_{vc}	Flujo de calor en un volumen de control, (kW)
\dot{Q}_u	Flujo de calor del producto (kW)
\dot{Q}_F	Flujo de calor de la fuente (kW)
R	constante de gases, ($L atm/mol K$)
s	longitud del lado corrugado, (m)
S_0	entropía específica del estado muerto, ($kJ/kg K$)
S_{gen}	entropía generada, ($kJ/kg K$)
T	temperatura, (K)
T_0	temperatura del estado muerto, (K)
\dot{T}_u	Temperatura del producto (K)
\dot{T}_F	Temperatura de la fuente (K)
u_G	velocidad efectiva del gas, (m/h)
u_L	velocidad efectiva del líquido, (m/h)
V_e	velocidad de entrada, (m/s)
V_s	velocidad de salida, (m/s)
\dot{W}_{vc}	tasa de trabajo en un volumen de control, (kW)
W_{cat}	masa del catalizador, (kg)
x	composición molar del líquido
x_i	composición del componente i
x_1	composición molar del líquido a la salida
x_2	composición molar del líquido a la entrada
y	composición molar del gas
y_i	composición del componente i
y_1	composición molar del gas a la entrada
y_2	composición molar del gas a la salida
y^*	composición molar del gas en el equilibrio
Z_T	altura de la columna, (m)
z_e	elevación en el punto de entrada, (m)
z_s	elevación en el punto de salida, (m)
φ	coeficiente de fugacidad
γ^*	coeficiente de actividad
H	Constante de la ley de Henry, ($Pa m^3/mol$)
ν^∞	volumen molar parcial a dilución infinita en el solvente, (m^3/mol)
ϵ	constante de Lennard-Jones

ε	porosidad del empaque
μ_G	viscosidad del gas, ($kg/m\ h$)
μ_L	viscosidad del líquida, ($kg/m\ h$)
μ_m	viscosidad de la mezcla líquida, ($kg/m\ h$)
ρ_G	densidad del gas, (kg/m^3)
ρ_L	densidad del líquido, (kg/m^3)
ρ_m	densidad de la mezcla líquida, (kg/m^3)
σ	diámetro efectivo de colisión, (Å)
θ	inclinación del ángulo de corrugación, (deg)
η	eficiencia energética
ε_{ex}	eficiencia exergética
σ_m	tensión superficial de la mezcla líquida
σ_w	tensión superficial del componente w
σ_o	tensión superficial del componente o
ΔT_{lm}	diferencia de temperatura media logarítmica para flujos a contracorriente $^{\circ}C$

B Gases de combustión

En este apéndice se muestran los cálculos estequiométricos para conocer la composición del flujo de gases de combustión a tratar en el proceso de captura y a provechamiento de CO_2 . Las variables necesarias para iniciar los balances de materia y energía fueron recolectados del prontuario de la Central de Ciclo Combinado de Tula de la Comisión Federal de Electricidad, la tabla B.1 muestra los valores de las variables de proceso de los gases de combustión, el combustible utilizado en la central es gas natural con la composición molar presentada en la tabla B.2.

Tabla B.1 Variables de proceso-Prontuario TULA CFE

Variable	Valor	Unidades
Potencia	244	MW
Flujo de gases a tratar	278.99	kg/s
Temperatura de gases	146	°C
Presión de gases	1.5	atm

Tabla B.2 Composición del gas natural-Prontuario TULA CFE

Componente	%
Metano	92
Etano	7.13
Propano	0.77
Iso-butano	0.10
Consumo combustible	16630 kg/h

Para conocer la composición de los gases de escape a tratar de la CCC, se realizaron los cálculos estequiométricos de la reacción de combustión del Metano, teniendo como datos de entrada el flujo del combustible y el flujo de los gases de escape que se muestran en las tablas B.1,B.2.

La siguiente ecuación muestra el balance de materia en la camara de combustión B.1.

$$\text{Entrada} + \text{Generacion} - \text{Salida} - \text{Consumo} = \text{Acumulacion} \quad (\text{B.1})$$

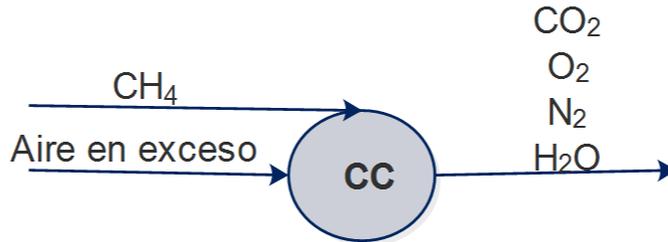
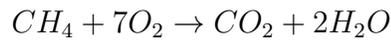


Fig. B.1 Proceso de combustión

Para obtener las fracciones molares del caso de estudio se considera una alimentación de 250 % de aire en exceso. Las siguientes ecuaciones muestran en balance de materia con reacción química para estimar los flujos y composiciones de los gases presentes en la mezcla de combustión (mezcla de gases a tratar en proceso de captura).

Desarrollo de cálculos estequiométricos



Balance del metano

$$\text{entrada} = \text{consumo}$$

$$1\text{kmol}/h = 1\text{kmol}/h$$

Balance del Oxígeno

$$\text{entrada} = \text{consumo} + \text{salida}$$

$$7\text{kmol}/h = 2\text{kmol}/h + 5\text{kmol}/h$$

Balance del Nitrógeno (Por cada Kmol de O_2 en el aire hay 3.76 Kmol de N_2)

$$\text{entrada} = \text{Salida}$$

$$26.32\text{kmol}/h = 26.32\text{kmol}/h$$

Balance del CO_2

$$\text{Generacion} = \text{Salida}$$

$$1\text{kmol}/h = 1\text{kmol}/h$$

Balance del H_2O

$$\text{Generacion} = \text{Salida}$$

$$2\text{kmol}/h = 2\text{kmol}/h$$

La tabla B.3 muestra las fracciones molares de una combustión teórica, así como sus respectivos flujos molares con base al flujo másico del combustible previamente obtenido.

Tabla B.3 Composición teórica

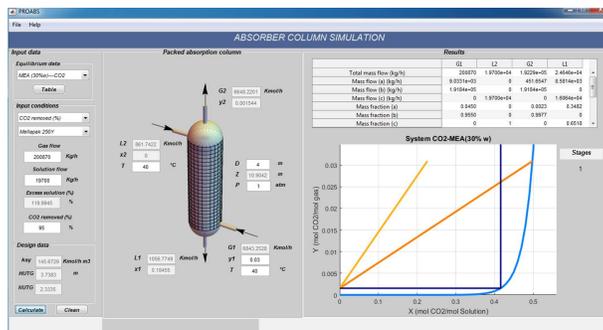
Compuesto	Fracción molar (%)	Flujo molar (kmol/h)	Fracción másica (%)	Flujo másico (kg/h)
CO_2	2.91	1039.37	4.50	45732.28
O_2	14.57	5196.87	16.38	166300
N_2	76.69	27356.22	75.44	765977.80
H_2O	5.83	2078.75	3.69	37417.5
Total	100	37749.93	100	1015427.80

Con estos resultados conocemos la cantidad de CO_2 a tratar en la CCC ($45732.28\text{kg}/h$).

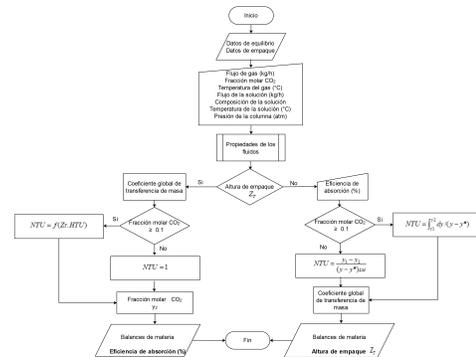
C Validación experimental

La validación del modelo se realizó con experimentos en una planta piloto de unidad de absorción en INEEL.

El algoritmo de programación presentado en la figura ref algoritmo se utilizó en este estudio. El algoritmo consiste en dos casos de entrada principales: caso (1) el porcentaje CO_2 eliminado (%) para devolver el tamaño de la columna empacutada y el caso (2) la altura de la columna para devolver la concentración CO_2 en el escape de gases. El algoritmo estaba programando en GUIDE MATLAB versión 7.8.0 (R2009a). El ejemplo de la ventana principal del simulador se muestra en la Figura ref simulador.



(a) Simulador de absorción



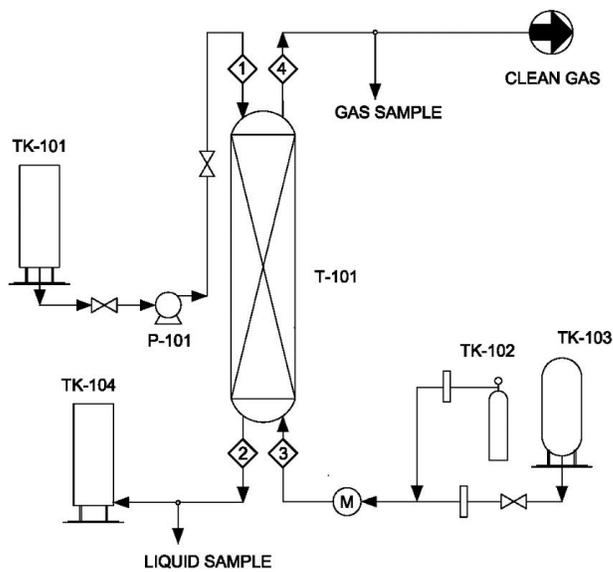
(b) Algoritmo de programación

Fig. C.1 Modelo desarrollado para la columna de absorción

Diseño experimental

La absorción de la columna experimental se muestra en la Figura. La unidad de laboratorio incluye una columna (T-101) hecha de vidrio de borosilicato Duran 3.3, con una altura de 1.70 m y un diámetro interno de 4 ”, el tipo de empaque utilizado era anillo pall de polipropileno de 5/8 ”, la altura total del empaque es de 1.20 m. Además, hay dos tanques de almacenamiento: uno para contener una solución MEA libre de CO_2 (TK – 101) y otro para la recepción de una solución rica en CO_2 (TK – 104); una bomba para alimentar el MEA a la columna (P – 101); para el gas acondicionado se encuentran: un CO_2 contenido depósito

presurizado ($TK-102$), un compresor de aire (mezclador de gas, M , y rotámetros) instrumentos de medición de flujo volumétrico ($TK-103$) y Hay A reacciona químicamente entre la solución absorbente y el dióxido de carbono cuando los gases fluyen (corriente 3) a través del absorbedor de lecho empacado ($T-101$) en contracorriente con la solución. El CO_2 se absorbe en una solución de amina (corriente 1) y se convierte en una solución concentrada en CO_2 (corriente 2). El gas purificado se ventila a la atmósfera desde la parte superior del absorbedor (corriente 4) utilizando un analizador certificado de gas (Analizador portátil de emisiones Testo 350) y un medidor de humedad y temperatura (Vaisala $M170$), respectivamente.



(a) Diagrama de flujo

(b) Laboratorio de captura de CO_2 **Fig. C.2** Proceso experimental

La tabla muestra los parámetros utilizados durante los experimentos y más tarde en las simulaciones. Se realizaron utilizando dos velocidades de flujo de gas diferentes, $104 \text{ NL}/\text{min}$ (Litros normales por minuto) con una concentración del $12\% \text{ CO}_2$ y $76 \text{ NL}/\text{min}$ con un $5,1\% \text{ CO}_2$ concentración, pruebas para CO_2 composición de una planta eléctrica de carbón y una de ciclo combinado respectivamente, además de dos concentraciones diferentes de MEA 25 y $30\% \text{ wt}$, los índices de flujo de la solución MEA se variaron para tener diferentes proporciones de $CO_2 : \text{MEA}$.

Tabla C.1 Configuración experimental

Caso	Flujo de gas (NL/min)	CO_2 Compo- sición ($vol\%$)	Composición MEA ($wt\%$)	Flujo de solución (mL/min)
1	104	12	25	410
2	104	12	25	675
3	104	12	30	344
4	104	12	30	559
5	76	5.1	25	128
6	76	5.1	25	299

$$V_1 = \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right) \left(\frac{T_1}{T_2} \right) \right] \quad (C.1)$$

Se compararon los resultados basados en el modelo desarrollado y la unidad de absorción en la escala de laboratorio. La tabla los incluye.

Hay coincidencia entre los valores de simulación y experimentación en todos los casos. Varios estudios que proponen modelos para la captura de CO_2 por columnas de absorción han informado resultados con errores relativos más altos que este trabajo.

Tabla C.2 Resultados experimentales con el modelo desarrollado.

Case	CO_2 remo- ved (%) Exp	CO_2 remo- ved (%) Sim	Rel.Error (%)	Column height (m) Exp	Column height (m) Sim	Rel.Error (%)
1	77.30	83.50	8.02	1.20	1.01	9.93
2	83.50	83.50	0.00	1.20	1.23	2.31
3	81.20	83.66	3.03	1.20	1.13	5.47
4	85.00	83.80	1.41	1.20	1.29	7.54
5	53.70	53.88	0.33	1.20	1.19	0.27
6	62.70	59.70	4.78	1.20	1.23	2.52

La validación ayuda a mejorar la precisión del modelo a partir de un sistema real, por lo tanto, el modelo construido fue validado experimentalmente obteniendo resultados favorables, esto se logró utilizando datos de la planta piloto. El simulador desarrollado predice CO_2 removed % con una desviación de 0-8 %, mientras que la altura de la columna es de aproximadamente 0.27-9.93 %.

A diferencia de los softwares comerciales para simular procesos, el simulador desarrollado en este trabajo es fácil de usar, el diagrama de flujo es fácil para la

verificación de resultados de equilibrio, los modelos y componentes se han incluido, sin embargo, se puede ingresar en otro modelo de columna. Debe hacerse en el lenguaje de programación MATLAB.

D Verificación del modelo

Las pruebas de validación en la ingeniería del software son el proceso de revisión que verifica que el programa computacional producido cumple con las especificaciones y necesidades del cliente. En este trabajo, ASPEN PLUS es utilizado para comparar los resultados obtenidos del simulador desarrollado en la Interfaz gráfica de Matlab de la columna de absorción.

La tabla (3) se muestran los resultados de balance obtenidos en ASPEN con respecto a los del modelo programado, encontrándose entre el modelo y ASPEN una discrepancia máxima de 1.7%, lo cual permite verificar la confiabilidad del programa desarrollado.

De la simulación del sistema de absorción, se obtuvo una absorción de 8932kg/h de CO_2 , mediante una columna de absorción de 4 m de diámetro y 22 m de altura.

Tabla D.1 Resultados simulados con el modelo desarrollado.

Case	ASPEN	PROABS	ASPEN	PROABS	ASPEN	PROABS	ASPEN	PROABS
F_{mT} (kg/h)	200870.20	200870.20	208971.96	209086.32	192147.73	195471.47	217694.43	217571.57
F_{mA} (kg/h)	9031.73	8931.84	0	0	482.59	446.59	8549.13	8485.25
F_{mC} (kg/h)	0	0	205787.63	209086.32	0	0	209145.30	209086.32
y_{mA}	0.0449	0.0444	0	0	0.0025	0.0022	0.0392	0.0389
y_{mC}	0	0	1	1	0	0	0.9509	0.9610

Al contar con el simulador **PROABS** se dispone de una herramienta de cálculo versátil que permite precisión, simplicidad y confiabilidad en los resultados, proporcionando además un gran conjunto de posibilidades en cuanto a la capacidad de poder manejar variables y obtener resultados instantáneos para su posterior análisis.

Los resultados obtenidos utilizando el simulador **PROABS**, se validaron comparándolos con los obtenidos por el software comercial ASPEN PLUS encontrándose entre ellos una discrepancia máxima de 1.7%, lo cual permite verificar la confiabilidad del programa desarrollado.

Bibliografía

- [1] Lu Wang, Ying Yang, Wenlong Shen, Xiangming Kong, Ping Li, Jianguo Yu, and Alirio E. Rodrigues. Co2 capture from flue gas in an existing coal-fired power plant by two successive pilot-scale vpsa units. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(23):7947–7955, 2013.
- [2] José D. Figueroa, Timothy Fout, Sean Plasynski, Howard McIlvried, and Rameshwar D. Srivastava. Advances in co2 capture technology—the u.s. department of energy’s carbon sequestration program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(1):9 – 20, 2008.
- [3] José D Figueroa, Timothy Fout, Sean Plasynski, Howard McIlvried, and Rameshwar D Srivastava. Advances in co2 capture technology—the us department of energy’s carbon sequestration program. *International journal of greenhouse gas control*, 2(1):9–20, 2008.
- [4] Mohammad RM Abu-Zahra, Léon HJ Schneiders, John PM Niederer, Paul HM Feron, and Geert F Versteeg. Co2 capture from power plants: Part i. a parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. *International Journal of Greenhouse gas control*, 1(1):37–46, 2007.
- [5] Adisorn Aroonwilas and Amornvadee Veawab. Integration of co2 capture unit using single-and blended-amines into supercritical coal-fired power plants: Implications for emission and energy management. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(2):143–150, 2007.
- [6] Luis M Romeo, Irene Bolea, and Jesús M Escosa. Integration of power plant and amine scrubbing to reduce co2 capture costs. *Applied Thermal Engineering*, 28(8-9):1039–1046, 2008.
- [7] Naser A Odeh and Timothy T Cockerill. Life cycle ghg assessment of fossil fuel power plants with carbon capture and storage. *Energy Policy*, 36(1):367–380, 2008.

- [8] Colin Alie, Leslie Backham, Eric Croiset, and Peter L Douglas. Simulation of co2 capture using mea scrubbing: a flowsheet decomposition method. *Energy conversion and management*, 46(3):475–487, 2005.
- [9] Yamid Alberto Carranza Sánchez and Silvio de Oliveira Jr. Exergy analysis of offshore primary petroleum processing plant with co2 capture. *Energy*, 88:46–56, 2015.
- [10] Zeinab Amrollahi, Ivar S Ertesvåg, and Olav Bolland. Thermodynamic analysis on post-combustion co2 capture of natural-gas-fired power plant. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(3):422–426, 2011.
- [11] Zeinab Amrollahi, Ivar S Ertesvåg, and Olav Bolland. Optimized process configurations of post-combustion co2 capture for natural-gas-fired power plant—exergy analysis. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(6):1393–1405, 2011.
- [12] Dawid P Hanak, Chechet Biliyok, Hoi Yeung, and Ryszard Bialecki. Heat integration and exergy analysis for a supercritical high-ash coal-fired power plant integrated with a post-combustion carbon capture process. *Fuel*, 134:126–139, 2014.
- [13] Edward S Rubin, Sonia Yeh, Matt Antes, Michael Berkenpas, and John Davison. Use of experience curves to estimate the future cost of power plants with co2 capture. *International journal of greenhouse gas control*, 1(2):188–197, 2007.
- [14] Andrea Corti. Thermoeconomic evaluation of co2 alkali absorption system applied to semi-closed gas turbine combined cycle. *Energy*, 29(3):415–426, 2004.
- [15] Kriston P Brooks, Jianli Hu, Huayang Zhu, and Robert J Kee. Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the sabatier process in micro-channel reactors. *Chemical Engineering Science*, 62(4):1161–1170, 2007.
- [16] S Kent Hoekman, Amber Broch, Curtis Robbins, and Richard Purcell. Co2 recycling by reaction with renewably-generated hydrogen. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(1):44–50, 2010.
- [17] Sebastiano Luca Romano, Enrico Sciubba, and Claudia Toro. Design and thermoeconomic evaluation of a waste plant with an integrated co2 chemical sequestration system for ch4 production. In *ASME 2014 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, pages V06BT07A056–V06BT07A056. American Society of Mechanical Engineers, 2014.

- [18] Wei Wang, Shengping Wang, Xinbin Ma, and Jinlong Gong. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 40(7):3703–3727, 2011.
- [19] RY Chein, WY Chen, and CT Yu. Numerical simulation of carbon dioxide methanation reaction for synthetic natural gas production in fixed-bed reactors. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 29:243–251, 2016.
- [20] Baolin Hou, Yanqiang Huang, Xiaodong Wang, Xiaofeng Yang, Hongming Duan, and Tao Zhang. Optimization and simulation of the sabatier reaction process in a packed bed. *AIChE Journal*, 62(8):2879–2892, 2016.
- [21] Melanie Schoder, Udo Armbruster, and Andreas Martin. Heterogeneously catalyzed hydrogenation of carbon dioxide to methane at increased reaction pressures. *Chemie Ingenieur Technik*, 85(3):344–352, 2013.
- [22] Yefei Liu and Olaf Hinrichsen. Cfd simulation of hydrodynamics and methanation reactions in a fluidized-bed reactor for the production of synthetic natural gas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(22):9348–9356, 2014.
- [23] Jens Bremer, Karsten HG Rätze, and Kai Sundmacher. Co2 methanation: Optimal start-up control of a fixed-bed reactor for power-to-gas applications. *AIChE Journal*, 63(1):23–31, 2017.
- [24] Stefan Rönsch, Jakob Köchermann, Jens Schneider, and Steffi Matthischke. Global reaction kinetics of co and co2 methanation for dynamic process modeling. *Chemical Engineering & Technology*, 39(2):208–218, 2016.
- [25] Julien Ducamp, Alain Bengaouer, and Pierre Baurens. Modelling and experimental validation of a co2 methanation annular cooled fixed-bed reactor exchanger. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 95(2):241–252, 2017.
- [26] Alexander Tremel, Matthias Gaderer, and Hartmut Spliethoff. Small-scale production of synthetic natural gas by allothermal biomass gasification. *International journal of energy research*, 37(11):1318–1330, 2013.
- [27] Packed-bed Vapor. *Packed Towers* .: 2009.
- [28] Ptima Edici. *No Title*.
- [29] Hamadi Cherif, Christophe Coquelet, Paolo Stringari, Denis Clodic, and Joseph Toubassy. Comparison of Models for the Prediction of Hydrodynamic Parameters in Structured Packing Columns for Biogas Purification. *International Journal of Renewable Energy Research*, 7(2):866–884, 2017.

- [30] James R. Fair, a Frank Seibert, M Behrens, P P Saraber, and Z Olujic. Structured Packing Performance. pages 1788–1796, 2000.
- [31] R Dasilveira. [No Title]. *Mycological Research*, 106(11):1323–1330, 2002.
- [32] Umberto Desideri and Alberto Paolucci. Performance modelling of a carbon dioxide removal system for power plants. *Energy Conversion and Management*, 40(18):1899–1915, 1999.
- [33] Adisorn Aroonwilas and Amornvadee Veawab. Integration of CO₂ capture unit using single- and blended-amines into supercritical coal-fired power plants: Implications for emission and energy management. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(2):143–150, 2007.
- [34] Mohammad R M Abu-Zahra, Léon H J Schneiders, John P M Niederer, Paul H M Feron, and Geert F. Versteeg. CO₂ capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(1):37–46, 2007.
- [35] Heat Recovery Systems and Clip Vol. Pergamon. 15(2):231–240, 1995.
- [36] Ugochukwu E Aronu, Shahla Gondal, Erik T Hessen, Tore Haug-Warberg, Ardi Hartono, Karl A Hoff, and Hallvard F Svendsen. Solubility of co₂ in 15, 30, 45 and 60 mass % mea from 40 to 120 c and model representation using the extended uniquac framework. *Chemical Engineering Science*, 66(24):6393–6406, 2011.
- [37] Inna Kim and Hallvard F. Svendsen. Heat of absorption of carbon dioxide (CO₂) in monoethanolamine (MEA) and 2-(aminoethyl)ethanolamine (AEEA) solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(17):5803–5809, 2007.
- [38] Young Eun Kim, Jin Ah Lim, Soon Kwan Jeong, Yeo Il Yoon, Shin Tae Bae, and Sung Chan Nam. Comparison of carbon dioxide absorption in aqueous MEA, DEA, TEA, and AMP solutions. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34(3):783–787, 2013.
- [39] D DeMontigny. *Carbon dioxide absorption studies using ultra-highly concentrated monoethanolamine solutions*. MA Sc. PhD thesis, Thesis, University of Regina, Regina, Saskatchewan, Canada, 1998.
- [40] An Chin Yeh and Hsunling Bai. Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce co₂ greenhouse gas emissions. *Science of the Total Environment*, 228(2-3):121–133, 1999.
- [41] Amit Chakma. Co₂ capture processes—opportunities for improved energy efficiencies. *Energy conversion and management*, 38:S51–S56, 1997.

- [42] U Desideri and A Paolucci. Performance modelling of a carbon dioxide removal system of power plants. 40:1899–1915, 1999.
- [43]
- [44] Kangkang Li, Ashleigh Cousins, Hai Yu, Paul Feron, Moses Tade, Weiliang Luo, and Jian Chen. Systematic study of aqueous monoethanolamine-based CO_2 capture process: model development and process improvement. *Energy Science & Engineering*, 4(1):23–39, 2016.
- [45] Jie Gao, Jun Yin, Feifei Zhu, Xin Chen, Ming Tong, Wanzhong Kang, Yanbo Zhou, and Jun Lu. Postcombustion CO_2 capture using diethylenetriamine (deta) solvent in a pilot-plant test bed compared to monoethanolamine (mea) solvent. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36(4):1131–1138, 2017.
- [46] Ralf Notz, Hari Prasad Mangalapally, and Hans Hasse. Post combustion CO_2 capture by reactive absorption: Pilot plant description and results of systematic studies with mea. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 6:84–112, 2012.
- [47] Akira Kishimoto, Yasuki Kansha, Chihiro Fushimi, and Atsushi Tsutsumi. Exergy recuperative CO_2 gas separation in post-combustion capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(17):10128–10135, 2011.
- [48] F Vega, S Camino, LM Gallego, M Cano, and B Navarrete. Experimental study on partial oxy-combustion technology in a bench-scale CO_2 capture unit. *Chemical Engineering Journal*, 362:71–80, 2019.
- [49] Chikezie Nwaoha, Raphael Idem, Teeradet Supap, Chintana Saiwan, Paitoon Tontiwachwuthikul, Wichitpan Rongwong, Mohammed Jaber Al-Marri, and Abdelbaki Benamor. Heat duty, heat of absorption, sensible heat and heat of vaporization of 2-amino-2-methyl-1-propanol (amp), piperazine (pz) and monoethanolamine (mea) tri-solvent blend for carbon dioxide (CO_2). 170:26–35, 2017.
- [50] Inna Kim, Karl Anders Hoff, and Thor Mejdell. Heat of absorption of CO_2 with aqueous solutions of mea: new experimental data. 63:1446–1455, 2014.
- [51] Takao Nakagakia, Ryutaro Yamabea, Yukio Furukawaa, Hiroshi Satob, and Yasuro Yamanakac. Experimental evaluation of temperature and concentration effects on heat of dissociation of CO_2 -loaded mea solution in strippers. 114:1910–1918, 2017.
- [52] Peter Harriott, Warren L McCabe, and Julian C Smith. *Operaciones unitarias en ingeniería química*. 1991.

-
- [53] Joaquín Ocón García and Gabriel Tojo Barreiro. *Problemas de ingeniería química: Operaciones básicas.-1976.-XV, 410 p., 2 h. pleg. con graf.: il., graf. Vol. II. DLM 19181-1980.-ISBN 84-03-20220-2.* Aguilar, 1976.
- [54] E Querol, B Gonzalez-Regueral, A Ramos, and José Luis Perez-Benedito. Novel application for exergy and thermoeconomic analysis of processes simulated with aspen plus®. *Energy*, 36(2):964–974, 2011.
- [55] Ali Ghannadzadeh, Raphaële Thery-Hetreux, Olivier Baudouin, Philippe Baudet, Pascal Floquet, and Xavier Joulia. General methodology for exergy balance in prosimplus® process simulator. *Energy*, 44(1):38–59, 2012.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



Cuernavaca, Morelos, 20 de mayo de 2019.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DE POSGRADO
EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la tesis titulada “Evaluación Exergética de una Tecnología para la Captura y Aprovechamiento del CO₂ en una Central de Ciclo Combinado” que presenta la alumna MIRIAM NAVARRETE PROCOPIO, para obtener el título de DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS con opción terminal en TECNOLOGÍA MECÁNICA.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. DAVID JUÁREZ ROMERO	Aprobatorio	
DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJON	Aprobatorio	
DR. JOSÉ ALFREDO RODRÍGUEZ RAMÍREZ	Aprobatorio	
DR. GUSTAVO URQUIZA BELTRÁN	Aprobatorio	
DRA. LAURA LILIA CASTRO GÓMEZ	Aprobatorio	
DR. VÍCTOR MANUEL VELÁZQUEZ FLORES	Aprobatorio	
DR. DARIO COLORADO GARRIDO	Aprobatorio	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.