PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE VALPARAÍSO FACULTAD DE INGENIERÍA ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



PROYECTO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

UP-GRADING DE BIOGÁS MEDIANTE EL USO DE LÍQUIDO IÓNICO COMO MEDIO DE CAPTURA DE CO₂

Josué Toro Carrasco

Profesor Guía: Dr. Carlos Carlesi Jara

Resumen

En los últimos años el cambio climático se ha hecho muy notorio, debido a la cada vez más creciente concentración de CO_2 en la atmósfera. El uso masivo de los combustibles fósiles ha resultado una de las principales razones por las cuales la concentración de CO_2 ha aumentado a niveles alarmantes. Por esta razón, se hace imperioso el uso de nuevas tecnologías, mediante las cuales se pueda obtener combustible de una manera renovable y sostenible en el tiempo, además de menos contaminante.

La tecnologías utilizadas para la captación de CO₂ son variadas, pero resulta mucho más conocida el proceso convencional basado en la absorción de este contaminante en soluciones de amina, como lo es el MEA. Entre los beneficios que trae esta tecnología es que presenta una alta tasa de absorción, pero entre las desventajas resultan las pérdidas por volatilidad de este solvente, un importante ítem. Ahora, el proceso inverso, la desorción requiere una gran cantidad de energía, por lo que se requeriría un solvente capaz, con el que se puede minimizar el gasto.

En este trabajo de título se propone el uso de líquidos iónicos para la captación del CO_2 , de una corriente de Biogás, para luego enriquecerla en su componente combustible. El uso del líquido iónico se considera debido a las características que lo hacen interesantes, tal como su despreciable presión de vapor, y por consiguiente menos pérdidas en el proceso. Se propone el uso de [bmim][BF₄] como solvente para la absorción de CO_2 , dada su alta tasa de absorción (cercana a 0,5 mol CO_2 /mol LI).

Por tal razón se observó el comportamiento de ambos solventes como medio de captura de CO₂ en la corriente de biogás para enriquecimiento. Ambos procesos fueron desarrollados en igualdad de condiciones, para una corriente inicial de biogás con una concentración de 60% en CH₄ y 40% en CO₂. Se definió una captura del 90% del CO₂ presente, en columnas de absorción y desorción con Raschig Rings como elemento de relleno. Finalmente se determinaron las dimensiones necesarias de los equipos para tales requerimientos. Además de la comparación técnica de su uso, también se hizo una evaluación económica.

Los resultados obtenidos indican que actualmente, aún el uso de líquido iónico no es comparable económicamente al proceso convencional, ya que solo el costo del líquido iónico supera el 60% del costo del producto, además de los efectos térmicos, en donde la energía

de desorción es cerca de 4,2 veces la energía empleada en el proceso convencional por tonelada.

Dedicatoria y agradecimientos

...y es en ese momento cuando te das exactamente cuenta una vez más: la vida es como un viaje en tren; algunos comienzan el viaje junto a ti, otros se suben a la mitad del camino, otros se bajan... Muchos se bajan antes de que llegues al final de tú viaje, y no con un afán egoísta, sino que cada quien tiene diferentes paradas y combinaciones de línea... Nos bajamos o subimos. Piensas en la errónea parada que tomaste...pero recuerdas que el camino te lo haces al andar...El Destino, la Suerte es así...de repente algo sucede y ya no hay más recorrido...Hoy estamos aquí, Mañana no se sabe...Mientras tanto en "el tren de la vida"...muy pocos permanecen junto a ti hasta el final...Quizás sea el momento de dar las Gracias por vivir... Gracias a los que han aportado algo en mí vida, Gracias por tener la suerte de haberles conocido... A cada una de esas personas que me han enseñado algo, en todo ámbito, independiente de la relación que haya tenido..., después de todo muchas personas nos dejan algo en nuestro corazón, algo mágico que recordaremos a lo largo de este viaje "en tren"

Dedico este trabajo a mi familia, quienes estuvieron en todo momento conmigo en este casi interminable viaje a esta estación, de la que no recuerdo su número. Agradezco mis padres, Josué Toro y Enedina Carrasco, por ser mis pilares fundamentales en mi formación como persona y por ser la fuerza que me impulsan a ser mejor... Sé que no siempre les retribuyo de la forma que esperan, pero Who Cares!!... lo importante es que me aman y los amo con todo mi corazón.

Lo dedico también a mis hermanitos, con quienes más que una hermandad, tengo una amistad (more than Brotherhood...a wide friendship). Jahaziel, gracias por estar siempre ahí, dándome ese empuje con buenas y duras palabras, pero que no tenían otro fin que hacer de mí una mejor persona. Felipe, gracias por ser como eres, como tu simpleza y candidez supiste impulsarme de una forma silenciosa pero tácita. Y otro agradecimiento especial a mi hermanita del alma, sé que ahora no hablas, pero ten por seguro que tu alma pura por siempre me acompañará.

Gracias a mis amigos, con quienes no siempre estoy en contacto y sé que posiblemente sientan que no soy siempre el que esperan, pero cuando les digo que mi corazón y

pensamientos están con ustedes, créanme que lo digo con verdad, pues también he sentido su fuerza y mejores deseos en mi interior.

Agradecimientos también mis profesores, con quienes compartí esa hermosa y titánica etapa universitaria, en especial a mi profesor guía, Carlos Carlesi, quien tuvo esa paciencia shaolinesca, de esperarme en que diera por finalizado este Trabajo de Título.

Mis agradecimientos también a quien me ciñe de fuerza y me hace despertar día a día... a mi Dios, pues sin él estaría perdido, sin esperanza en este mundo...le agradezco recordando uno de mis Salmos favoritos, el 103... "Bendice, Alma mía a Jehova, y bendiga todo mi ser su Santo Nombre. Bendice, Alma mía a Jehová, y no olvides ninguno de sus beneficios...Él es quien perdona todas tus iniquidades, El que sana todas tus dolencias; El que rescata del hoyo tu vida, El que te corona de favores y misericordias; El que sacia de bien tu boca, De modo que te rejuvenezcas como el águila...Misericordioso y clemente es Jehová; Lento para la ira, y grande en misericordia."

Tabla de contenidos

| 1 ENERGÍAS RENOVABLES, BIOMASA Y PRODUCCIÓN DE BIOGÁS | 2 |
|--|----------|
| | |
| 1.1 INTRODUCCIÓN | 2 |
| 1.2 ENERGÍAS RENOVABLES | 3 |
| 1.3 BIOMASA | 7 |
| 1.4 CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA | 12 |
| 1.4.1 PROCESOS BÁSICOS | 12 |
| 1.4.2 IMPLEMENTACIÓN TÉCNICA | 15 |
| 1.4.3 Combustión directa | |
| 1.4.4 Carbonización | 17 |
| 1.4.5 GASIFICACIÓN | |
| 1.4.5.1 Gasificadores de Lecho Fijo | 19 |
| 1.4.5.2 Gasificadores de Lecho fluidizado | 20 |
| 1.4.5.3 Limpieza de Gases | 21 |
| 1.4.5.4 Utilización del gas | 22 |
| 1.5 CONVERSIÓN BIOQUÍMICA | 23 |
| 1.5.1 FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA | 23 |
| 1.5.1.1 Procesos básicos | 23 |
| 1.5.1.2 Producción del sustrato | |
| 1.5.1.3 Fermentación | 25 |
| 1.5.1.4 Producción de Alcohol puro | 25 |
| 1.5.1.5 Usos | |
| 1.5.2 DIGESTIÓN ANAEROBIA | 27 |
| 1.5.3 BIOGÁS | 27 |
| 1.5.3.1 Tipos de biogases combustibles | |
| 1.5.3.2 Sustratos para producción de biogases combustibles | 29 |
| 1.5.3.3 Sustratos básicos | |
| 1.5.3.4 Producción de Biogás | |
| 1.5.3.5 Usos | |
| 1.5.3.6 Descripción general del mercado del Biogás | |
| 1.5.3.7 Una mirada | |
| 1.6 BIBLIOGRAFÍA | |
| | |
| 2 SISTEMAS DE CAPTURA DE CO ₂ | |
| | <u></u> |
| | 20 |
| 2.1 INTRUDUCCION | |
| | 40 40 |
| | |
| 2.4 PROCESOS DE CAPTURA OXI-COMBUSTION | |

| 2.5 | PROCESOS DE ABSORCIÓN POST-COMBUSTIÓN | 47 |
|------------|---|----|
| 2.5.1 | Sistemas de Absorción | 48 |
| 2.5.2 | DETALLE DEL PROCESO DE REACCIÓN QUÍMICA | 49 |
| 2.6 | SISTEMAS BASADOS EN AMINAS | 50 |
| 2.6.1 | GENERALIDADES | 50 |
| 2.6.1 | 1 Monoetanolamina | 51 |
| 2.6.1 | 2 Dietanolamina | 52 |
| 2.6.1 | 3 Dietanolamina de metilo MDEA | 52 |
| 2.6.1 | 4 Diglicolamina DGA | 53 |
| 2.6.2 | FUNCIONAMIENTO DE LOS PROCESOS DE ABSORCIÓN CON AMINAS | 54 |
| 2.6.3 | CONCENTRACIÓN DE AMINAS EN SOLUCIÓN | 56 |
| 2.6.4 | POSIBLES EFECTOS MEDIOAMBIENTALES | 58 |
| 2.7 | SISTEMAS DE CAPTURA DE CO ₂ BASADO EN CARBONATOS | 59 |
| 2.8 | SISTEMAS BIOLÓGICOS DE CAPTURA DE CO ₂ | 60 |
| 2.9 | SISTEMAS DE SEPARACIÓN MEDIANTE MEMBRANAS | 62 |
| 2.9.1 | SEPARACIÓN A BASE DE MEMBRANA POLIMÉRICA | 63 |
| 2.10 | Bibliografía | 64 |
| | | |
| <u>3 L</u> | ÍQUIDOS IÓNICOS | 66 |
| | | |
| 3.1 | | 66 |
| 3.2 | PRINCIPALES ANIONES Y CATIONES UTILIZADOS | 68 |
| 3.3 | Líouidos iónicos: Generalidades | 69 |
| 3.3.1 | POR QUÉ LOS LÍQUIDOS IÓNICOS SON TAN INTERESANTES | 70 |
| 3.4 | ESTRUCTURAS Y COMPONENTES DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS | 71 |
| 3.4.1 | CATIONES | 71 |
| 3.4.2 | Aniones | 73 |
| 3.5 | CLASIFICACIÓN DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS | 74 |
| 3.5.1 | GENERACIONES DE LÍQUIDOS IÓNICOS | 76 |
| 3.5.1 | 1 Líquidos iónicos de Primera generación | 76 |
| 3.5.1 | .2 Líquidos iónicos de Segunda generación | 76 |
| 3.5.1 | 3 Líquidos iónicos de Tercera generación | 77 |
| 3.6 | Síntesis de Líquidos Iónicos | 78 |
| 3.6.1 | Alquilación o Neutralización | 78 |
| 3.6.2 | Intercambio Iónico | 79 |
| 3.6.3 | SÍNTESIS DE LÍQUIDOS IÓNICOS LIBRES DE HALÓGENOS | 80 |
| 3.7 | PROPIEDADES DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS | 82 |
| 3.7.1 | ESTABILIDAD TÉRMICA | 82 |
| 3.7.2 | RANGO LÍQUIDO | 82 |
| 3.7.3 | Punto de Fusión | 83 |
| 3.7.4 | Presión de Vapor | 84 |
| 3.7.5 | Viscosidad | 85 |
| 3.7.6 | DENSIDAD | 86 |
| 3.7.7 | Solubilidad y Polaridad | 87 |

| 3.7.8 | Estabilidad en agua | 88 |
|--|---|----------|
| 3.7.9 | CONDUCTIVIDAD | 90 |
| 3.7.10 | Potencial de Ventana Electroquímica | |
| 3.7.11 | Tensión Superficial | 92 |
| 3.7.12 | Toxicidad | |
| 3.8 A | APLICACIÓN DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS | 95 |
| 3.8.1 | Industria Química | |
| 3.8.2 | FARMACÉUTICA | |
| 3.8.3 | Procesado de celulosa | |
| 3.8.4 | Procesado de Algas | |
| 3.8.5 | Manejo de Gases | |
| 3.8.6 | REPROCESAMIENTO DE MATERIAL NUCLEAR | |
| 3.8.7 | ENERGÍA TÉRMICA SOLAR | |
| 3.8.8 | Alimentos y Bioproductos | |
| 3.8.9 | RECICLADO DE DESPERDICIOS Y METALES PESADOS | |
| 3.8.10 | BATERÍAS | |
| 3.9 A | Absorción de CO_2 en Líquidos Iónicos | 100 |
| 3.9.1 | Efecto del anión en la solubilidad de CO_2 | 101 |
| 3.9.2 | Captura de CO_2 con líquidos iónicos funcionalizados | 103 |
| 3.10 | BIBLIOGRAFÍA | 104 |
| 4 LA | F EKIIVIEN FACION T IVION FAJE DEL 313 FEIVIA DE FROEDA | ···· LUO |
| 4.1 | | |
| 4.1 li 4.2 D | NTRODUCCIÓN Descripción del proceso | |
| 4.1 li 4.2 C 4.3 C | NTRODUCCIÓN DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DESARROLLO EXPERIMENTAL | |
| 4.1 II 4.2 C 4.3 C 4.3.1 | NTRODUCCIÓN Descripción del proceso Desarrollo experimental Funcionamiento del sistema | |
| 4.1 II 4.2 C 4.3 C 4.3.1 4.3.2 | NTRODUCCIÓN Descripción del proceso Desarrollo experimental Funcionamiento del sistema Arreglo experimental y operación | |
| 4.1 II 4.2 C 4.3 C 4.3.1 4.3.2 4.4 A | NTRODUCCIÓN Descripción del proceso Desarrollo experimental Funcionamiento del sistema Arreglo experimental y operación Análisis teórico de los datos experimentales | |
| 4.1 II 4.2 C 4.3 C 4.3.1 4.3.2 4.4 A 4.4.1 | NTRODUCCIÓN Descripción del proceso Desarrollo experimental Funcionamiento del sistema Arreglo experimental y operación Análisis teórico de los datos experimentales Resultado observado | |
| 4.1 II 4.2 C 4.3 C 4.3.1 4.3.2 4.4 A 4.4.1 4.5 B | NTRODUCCIÓN Descripción del proceso Desarrollo experimental Funcionamiento del sistema Arreglo experimental y operación Análisis teórico de los datos experimentales Resultado observado Bibliografía | |
| 4.1 II 4.2 C 4.3 C 4.3.1 4.3.2 4.4 A 4.4.1 4.5 E | NTRODUCCIÓN Descripción del proceso Desarrollo experimental Funcionamiento del sistema Arreglo experimental y operación Análisis teórico de los datos experimentales Resultado observado Bibliografía | |
| 4.1 In 4.2 C 4.3 C 4.3.1 4.3.2 4.4 A 4.4.1 4.5 B | NTRODUCCIÓN Descripción del proceso Desarrollo experimental Funcionamiento del sistema Arreglo experimental y operación Análisis teórico de los datos experimentales Resultado observado Bibliografía SEÑO CONCEPTUAL DEL PROCESO PROPUESTO | 108 |
| 4.1 II 4.2 C 4.3 C 4.3.1 II 4.3.2 II 4.4.4 II 4.5 B 5 DIS | NTRODUCCIÓN Descripción del proceso Desarrollo experimental Funcionamiento del sistema Arreglo experimental y operación Análisis teórico de los datos experimentales Resultado observado Bibliografía SEÑO CONCEPTUAL DEL PROCESO PROPUESTO | |
| 4.1 II 4.2 C 4.3 C 4.3.1 II 4.3.2 II 4.3.2 III 4.4.1 III 4.5 E 5 DIS 5.1 III | NTRODUCCIÓN DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DESARROLLO EXPERIMENTAL FUNCIONAMIENTO DEL SISTEMA ARREGLO EXPERIMENTAL Y OPERACIÓN ARREGLO EXPERIMENTAL Y OPERACIÓN ANÁLISIS TEÓRICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES RESULTADO OBSERVADO BIBLIOGRAFÍA SEÑO CONCEPTUAL DEL PROCESO PROPUESTO | |
| 4.1 II 4.2 C 4.3 C 4.3.1 4.3.2 4.4 A 4.4.1 4.5 B 5 DIS 5.1 II 5.2 C | NTRODUCCIÓN Descripción del proceso Desarrollo experimental Funcionamiento del sistema Arreglo experimental y operación Arreglo experimental y operación Análisis teórico de los datos experimentales Resultado observado Bibliografía Seño conceptual del proceso propuesto NTRODUCCIÓN Diseño del sistema propuesto | |
| 4.1 II 4.2 C 4.3 C 4.3.1 4.3.2 4.4 A 4.4.1 4.5 B 5 DIS 5.1 II 5.2 C 5.2.1 | NTRODUCCIÓN Descripción del proceso Desarrollo experimental Funcionamiento del sistema Arreglo experimental y operación Análisis teórico de los datos experimentales Resultado observado Bibliografía SEÑO CONCEPTUAL DEL PROCESO PROPUESTO NTRODUCCIÓN Diseño del sistema propuesto Elección del líquido iónico. | |
| 4.1 II 4.2 C 4.3 C 4.3.1 4.3.2 4.4 A 4.4.1 4.5 B 5 DIS 5.1 II 5.2 C 5.2.1 5.2.1 5.2.2 | NTRODUCCIÓN DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DESARROLLO EXPERIMENTAL FUNCIONAMIENTO DEL SISTEMA ARREGLO EXPERIMENTAL Y OPERACIÓN ANÁLISIS TEÓRICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES RESULTADO OBSERVADO BIBLIOGRAFÍA SEÑO CONCEPTUAL DEL PROCESO PROPUESTO DISEÑO DEL SISTEMA PROPUESTO ELECCIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO CONDICIONES DE OPERACIÓN EN COLUMNA DE ABSORCIÓN | |
| 4.1 In 4.2 C 4.3 C 4.3.1 In 4.3.2 In 4.3.2 In 4.4.1 In 4.5 B 5 DIS 5.2.1 In 5.2.1 5.2.1 5.2.2 5.2.3 | NTRODUCCIÓN DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DESARROLLO EXPERIMENTAL FUNCIONAMIENTO DEL SISTEMA ARREGLO EXPERIMENTAL Y OPERACIÓN ANÁLISIS TEÓRICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES RESULTADO OBSERVADO BIBLIOGRAFÍA SEÑO CONCEPTUAL DEL PROCESO PROPUESTO NTRODUCCIÓN DISEÑO DEL SISTEMA PROPUESTO ELECCIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO CONDICIONES DE OPERACIÓN EN COLUMNA DE ABSORCIÓN ELECCIÓN DEL EQUIPO DE CONTACTO | |
| 4.1 In 4.2 C 4.3 C 4.3.1 In 4.3.2 A 4.4.1 A 4.5 B 5 DIS 5.2.1 In 5.2.2 C 5.2.3 S.2.3.1 | NTRODUCCIÓN DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DESARROLLO EXPERIMENTAL FUNCIONAMIENTO DEL SISTEMA ARREGLO EXPERIMENTAL Y OPERACIÓN ANÁLISIS TEÓRICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES RESULTADO OBSERVADO BIBLIOGRAFÍA SEÑO CONCEPTUAL DEL PROCESO PROPUESTO DISEÑO DEL SISTEMA PROPUESTO ELECCIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO CONDICIONES DE OPERACIÓN EN COLUMNA DE ABSORCIÓN ELECCIÓN DEL EQUIPO DE CONTACTO Columna de Relleno | |
| 4.1 In 4.2 In 4.3 In 4.3.1 In 4.3.2 In 4.3.2 In 4.4.1 In 4.5 In 5 DIS 5.1 In 5.2.1 In 5.2.2 In 5.2.3 In 5.2.3.1 In 5.2.3.1 In 5.2.3.2 In | NTRODUCCIÓN DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DESARROLLO EXPERIMENTAL FUNCIONAMIENTO DEL SISTEMA ARREGLO EXPERIMENTAL Y OPERACIÓN ANÁLISIS TEÓRICO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES RESULTADO OBSERVADO BIBLIOGRAFÍA SEÑO CONCEPTUAL DEL PROCESO PROPUESTO DISEÑO DEL SISTEMA PROPUESTO ELECCIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO CONDICIONES DE OPERACIÓN EN COLUMNA DE ABSORCIÓN ELECCIÓN DEL EQUIPO DE CONTACTO COlumna de Relleno Características de Columnas de relleno | |
| 4.1 III 4.2 III 4.3 III 4.3.1 III 4.3.2 III 4.3.1 III 4.3.2 III 5 DIS 5.1 III 5.2.1 III 5.2.2 III 5.2.3 5.2.3.1 5.2.3.2 5.2.3.2 5.2.3.3 5.2.3.3 | NTRODUCCIÓN | 108 |

| 5.2.4. | 1 Diámetro de la columna | 137 |
|------------|---|-----|
| 5.2.4. | 2 Cálculo de la altura de relleno | 138 |
| 5.2.5 | Estimación de Propiedades Físicas | 144 |
| 5.2.6 | ALTURA DEL RELLENO DEL DESORBEDOR | 146 |
| 5.2.6. | 1 Cálculo del Número de Unidades de Transferencia NTU | 147 |
| 5.2.6. | 2 Cálculo de Altura de Unidad de Transferencia HTU | 148 |
| 5.3 | BALANCE DE ENERGÍA | 149 |
| 5.3.1 | Absorbedor (T-1) | 149 |
| 5.3.2 | INTERCAMBIADOR CENTRAL (E-1) | 150 |
| 5.3.3 | Desorbedor (T-2) | 150 |
| 5.3.4 | INTERCAMBIADOR SUPERIOR (E-2) | 150 |
| 5.3.5 | INTERCAMBIADOR SUPERIOR SALIDA DEL DESORBEDOR (E-3) | 151 |
| 5.4 | EQUIPOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR | 151 |
| 5.5 | Impulsión de Fluidos | 151 |
| 5.6 | Bibliografía | 156 |
| | | |
| 6 E\ | /ALUACIÓN ECONÓMICA DEL PROCESO | 159 |
| | | |
| 6.1 | | 159 |
| 6.2 | Capital de Inversión | 160 |
| 6.2.1 | Capital Fijo | 160 |
| 6.2.1. | 1 Costos directos | 160 |
| 6.2.1. | 2 Costos Indirectos | 163 |
| 6.2.2 | Capital de Trabajo | 164 |
| 6.2.3 | Puesta en Marcha | 164 |
| 6.3 | Costo Total del Producto | 165 |
| 6.3.1 | Costo de producción | 165 |
| 6.3.1. | 1 Costos directos de producción | 165 |
| 6.3.1. | 2 Costos Indirectos de Producción | 168 |
| 6.3.1. | 3 Costos Generales de la Empresa | 168 |
| 6.4 | Análisis de Sensibilidad | 173 |
| 6.4.1 | VARIACIÓN DEL PRECIO DEL SOLVENTE: LÍQUIDO IÓNICO | 173 |
| 6.4.2 | VARIACIÓN DEL RECAMBIO DE MEA | 175 |
| 6.4.3 | Ajuste de la Tasa Mínima de Retorno | 176 |
| 6.5 | BIBLIOGRAFÍA | 178 |
| | | |
| <u>7</u> D | ISCUSIONES Y CONCLUSIONES DEL PROYECTO | 180 |
| | | |
| 7.1 | DISCUSIONES | 180 |
| 7.2 | CONCLUSIONES | 186 |
| 7.3 | FUTURAS APLICACIONES | 188 |
| | | |
| A. Dis | eño del sistema Absorción-Desorción MEA, Ll | 191 |

| A.1 Diseño de columna de Absorción MEA-CO ₂ | 192 |
|---|-------|
| A.1.1 Cálculo de propiedades físicas | 192 |
| A.1.2 Cálculo de diámetro de columna de absorción de CO ₂ con MEA | 194 |
| A.1.3 Cálculo de Altura: columna de absorción de CO ₂ con MEA | . 197 |
| A.1.3.1 Factor de Mejora: E | . 197 |
| A.1.3.2 Calculo de altura de relleno de Absorbedor de CO ₂ con MEA | 201 |
| A.1.4 Balance de masa en flujos Sistema con MEA | 202 |
| A.2 Diseño de Columna de Desorción de CO ₂ con MEA | 204 |
| A.2.1 Cálculo de Propiedades Físicas | 204 |
| A.2.2 Cálculo de Diámetro de columna de Desorción de CO ₂ con MEA | 205 |
| A.2.3 Cálculo de Altura de Relleno del Desorbedor de CO ₂ con MEA. | 208 |
| A.2.3.1 Cálculo de H _{oL} | 208 |
| A.2.3.2 Cálculo del N _{oL} | 209 |
| A.3 Diseño de columna de absorción de CO ₂ con LI | 211 |
| A.3.1 Cálculo del Diámetro de columna de absorción de CO ₂ con LI | 212 |
| A.3.2 Cálculo de Altura de columna de absorción de CO ₂ con LI | 215 |
| A.3.2.1 Factor de Mejora por reacción química: E | 217 |
| A.3.2.2 Cálculo de la Altura de Relleno de Absorbedor de CO ₂ con LI | 218 |
| A.3.3 Balance de masa en flujos de sistema absorción-desorción de CO2 con LI | 219 |
| A.4 Diseño de Columna de Desorción de CO ₂ con LI | 221 |
| A.4.1 Cálculo de Diámetro de columna de Desorción de CO ₂ con Ll | 221 |
| A.4.2 Cálculo de la Altura de Relleno de columna de Desorción de CO ₂ con LI | 224 |
| A.4.2.1 Cálculo de H _{ol} | 224 |
| A.4.2.2 Cálculo de NOL | 225 |
| A.5 Balance de Energía | 226 |
| A.5.1 Balance de Energía en sistema de Absorción-Desorción con MEA | 228 |
| A.5.2 Balance de Energía para Sistema de Absorción-Desorción con LI | 235 |
| A.6 Dimensionamiento de Equipos adicionales | 243 |
| A.6.1 Intercambiador de calor central E-1 | 243 |
| A.6.1.1 Intercambiador de Calor central E-1 Sistema CO2-MEA | 243 |
| A.6.1.2 Intercambiador de Calor central E-1 sistema CO ₂ -LI | 244 |
| A.6.2 Intercambiador de Calor Superior E-2 | 246 |
| A.6.2.1 Intercambiador de Calor Superior E-2 Sistema CO ₂ -MEA | 246 |
| A.6.2.2 Intercambiador de Calor Superior E-2 Sistema CO ₂ -LI | 247 |
| A.6.3 Dimensionamiento de Bombas por capacidad | 248 |
| A.6.3.1 Bombas empleadas en sistema Absorción-Desorción de CO ₂ -MEA | 248 |
| A.6.3.2 Bombas empleadas en Sistema de Absorción-Desorción CO ₂ -LI | 249 |
| A.6.4 Tanques contenedores | 250 |
| A.6.5 Equipo Compresor | 252 |
| A.6.6 Soplador | 253 |
| A 6.7 Tabla de Selección de Bombas | 255 |
| A.7 Bibliografía | 257 |
| B. Anexo: Evaluación Económica | 259 |
| B.1 Estimación de los costos de Equipos | 259 |
| | |

| B.1.1 Costo del Absorbedor | 260 |
|---|-----|
| B.1.1.1 Costo del Absorbedor de CO ₂ que utiliza MEA | 260 |
| B.1.1.2 Costo del Absorbedor de CO ₂ con LI | 261 |
| B.1.2 Costo del Desorbedor | 262 |
| B.1.2.1 Costo del Desorbedor de CO ₂ con MEA | 262 |
| B.1.2.2 Costo del Desorbedor de CO ₂ con LI | 262 |
| B.1.3 Costo de Material de relleno | 263 |
| B.1.3.1 Costo del relleno: Columna de Absorción-Desorción con MEA | 263 |
| B.1.3.2 Costo del relleno: Columna de Absorción-Desorción con LI | 264 |
| B.1.4 Costo de Intercambiadores | 265 |
| B.1.4.1 Costo de Intercambiadores que utilizan MEA | 265 |
| B.1.4.2 Costo del Intercambiador Central E-1 que utiliza MEA | 266 |
| B.1.4.3 Costo del Intercambiador Superior E-2, que utiliza MEA | 267 |
| B.1.4.4 Costo del Intercambiador Superior E-2 que utiliza LI | 267 |
| B.1.5 Costo de Contenedores de CO ₂ | 268 |
| B.1.6 Costo del compresor de CO ₂ a la Salida | 269 |
| B.1.7 Costo de las bombas | 270 |
| B.1.7.1 Costos de Bombas que utilizan MEA | 271 |
| B.1.7.2 Costos de Bombas que usan LI | 271 |
| B.1.8 Costo de Sopladores | 272 |
| B.1.9 Costo de Calentadores | 273 |
| B.1.9.1 Costo de Calentador del desorbedor que usa MEA | 273 |
| B.1.9.2 Costo del Calentador del desorbedor que usa LI | 274 |
| B.2 Capital de Inversión | 275 |
| B.2.1 Costos Fijos | 275 |
| B.2.2 Costo Total del Producto | 277 |
| B.2.2.1 Costos Directos de Producción | 277 |
| B.2.2.2 Costos Fijos Indirectos de Producción | 282 |
| B.2.2.3 Costos Generales de Planta, Empresa e Imprevistos | 285 |
| B.3 Análisis de Sensibilidad | 291 |
| B.3.1 Escenario 1: Reducción del precio de LI | 291 |
| B.3.2 Escenario 2: Aumento del porcentaje de recambio de MEA | 293 |
| B.3.3 Escenario 3: Reducción del precio del LI y disminución de la Tasa mínima de retorno | 295 |
| B.4 Bibliografía | 299 |

Índice de Tablas

| TABLA 1.1:"RAZÓN DE EXCESO DE AIRE PARA CADA PROCESO Y TEMPERATURA ALCANZADA" | 16 |
|---|---------|
| TABLA 1.2:"PROPIEDADES SELECCIONADAS DE COMBUSTIBLES" | 26 |
| TABLA 1.3: "RENDIMIENTO DE BIOGÁS PARA DIFERENTES SUSTRATOS" | 31 |
| TABLA 2.1:"CONDICIONES DEL GAS DE COMBUSTIÓN EN DIFERENTES EQUIPOS" | 42 |
| TABLA 3.1:"PUNTOS DE FUSIÓN Y TEMPERATURAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA PARA UN RANGO DE LI 1-ALQUIL-IMIDAZC | 0110"84 |
| TABLA 3.2:"DENSIDAD DE ALGUNOS LÍQUIDOS IÓNICOS COMÚNMENTE UTILIZADOS A 25°C" | 86 |
| TABLA 3.3:"TENSIÓN SUPERFICIAL DE ALGUNOS LI´S A 336K" | 93 |
| TABLA 3.4:"GRADO DE TOXICIDAD DE ALGUNOS LÍQUIDOS IÓNICOS Y ESPECIES ORGÁNICAS A MODO DE COMPARACIÓN" | 94 |
| TABLA 4.1:" RELACIÓN DE CARGA (MOL CO $_2$ /MOL ABSORBENTE (1)) A 30°C Y CONCENTRACIÓN DE CO $_2$ 43,43%" | 118 |
| TABLA 4.2:" CAPACIDAD DE ABSORCIÓN (KG CO $_2$ /KG SOLUCIÓN) A 30°C Y CONCENTRACIÓN DE CO $_2$ 43,43%"" | 118 |
| TABLA 5.1:"CONDICIONES DE ENTRADA AL PROCESO" | 123 |
| TABLA 5.2:" FLUJO CIRCULANTE EN SISTEMA DE ABSORCIÓN DE CO_2 CON MEA " | 126 |
| TABLA 5.3:" RESUMEN DE FLUJO CIRCULANTE EN SISTEMA DE ABSORCIÓN CON LI " | 126 |
| TABLA 5.4:"FLUJO CIRCULANTE EN SISTEMA DE DESORCIÓN DE CO2 CON MEA" | 127 |
| TABLA 5.5:"Flujo circulante en sistema de desorción de CO2 con LI" | 127 |
| TABLA 5.6:"PROPIEDADES DE ALGUNOS ELEMENTOS DE RELLENO SELECCIONADOS" | 136 |
| TABLA 5.7:" FACTOR DE MEJORA E BAJO VARIAS CONDICIONES DE OPERACIÓN" | 142 |
| TABLA 5.8:"ALTURA DE UNIDAD DE TRANSFERENCIA PELÍCULA LÍQUIDA, REPRODUCCIÓN PARCIAL" | 148 |
| TABLA 6.1:"COSTO CIF DE EQUIPOS PARA AMBOS PROYECTOS" | 160 |
| TABLA 6.2:"COSTO FIJO DIRECTO PARA AMBOS SISTEMAS DE CAPTURA" | 162 |
| TABLA 6.3:"CAPITAL FIJO INDIRECTO PARA AMBOS SISTEMA DE CAPTURA" | 164 |
| TABLA 6.4:"CAPITAL TOTAL DE INVERSIÓN AMBOS PROYECTOS" | 165 |
| TABLA 6.5:"GASTO ANUAL EN SERVICIOS GENERALES" | 166 |
| TABLA 6.6:"COSTO TOTAL DE PRODUCTO PARA AMBOS PROYECTOS DE CAPTURA DURANTE EL PRIMER AÑO" | 169 |
| TABLA 6.7:"FLUJO DE CAJA INICIAL PARA LA VIDA DEL PROYECTO QUE EMPLEA MEA" | 171 |
| TABLA 6.8:"FLUJO DE CAJA INICIAL PARA LA VIDA DEL PROYECTO QUE EMPLEA LÍQUIDO IÓNICO" | 172 |
| TABLA 6.9:"VARIACIÓN DEL PRECIO DE LÍQUIDO IÓNICO" | 173 |
| TABLA 6.10:"VARIACIÓN DE TASA DE RECAMBIO DEL SOLVENTE MEA" | 175 |

Índice de Tablas: Anexo A

| TABLA A. 1:"ESTIMACIÓN DE CANTIDAD DE BIOGÁS PRODUCIDA" | 191 |
|---|-----|
| TABLA A. 2:"GASES PRESENTES EN FLUJO DE ENTRADA AL SISTEMA" | 192 |
| TABLA A. 3:"DIÁMETRO DE COLUMNA DE ABSORCIÓN CON MEA" | 196 |
| TABLA A. 4:"DATOS DE EQUILIBRIO DE SISTEMA CO2-MEA AL 30% EN MEA EN MASA. REPRODUCCIÓN PARCIAL"" | 205 |
| TABLA A. 5:"RESUMEN DE CÁLCULO DEL DIÁMETRO DE LA COLUMNA DE DESORCIÓN DE CO2 CON MEA" | 207 |
| TABLA A. 6: "FACTORES PARA ALTURA DE UNIDAD DE TRANSFERENCIA PELÍCULA LÍQUIDA, REPRODUCCIÓN PARCIAL" | 208 |
| TABLA A. 7:"Altura de columnas de Absorción y Desorción de CO $_2$ con MEA" | 210 |
| TABLA A. 8:"RESUMEN DE CÁLCULOS DEL DIÁMETRO DE COLUMNA DE ABSORCIÓN DE CO2 CON LI" | 214 |
| TABLA A. 9:"Resumen de cálculo del diámetro de columna de desorción de CO ₂ con LI" | 223 |
| TABLA A. 10:"RESUMEN DE ALTURA DE COLUMNA DE ABSORCIÓN Y DESORCIÓN DE CO ₂ CON LI" | 226 |
| TABLA A. 11: "CALORES DE FORMACIÓN Y CALOR ESPECÍFICO DE LAS ESPECIES, FUENTE: SMITH-VAN NESS-ABBOTT, 7°EDICIÓN" | 226 |
| TABLA A. 12:"CÁLCULO DE MASA TOTAL DE LA CORRIENTE F ₃ , F ₄ EN SISTEMA MEA-CO ₂ " | 229 |
| TABLA A. 13:"CÁLCULO DE MASA TOTAL DE LA CORRIENTE F ₅ , F ₆ EN SISTEMA MEA-CO ₂ " | 231 |
| TABLA A. 14: "COMPARACIÓN DE CALORES DE CADA FLUJO EN SISTEMA MEA-CO ₂ " | 234 |

| TABLA A. 15:"CÁLCULO DE MASA TOTAL DE LAS CORRIENTES F ₃ , F ₄ en sistema CO ₂ -LI" | 236 |
|--|-----|
| TABLA A. 16:"CÁLCULO DE MASA TOTAL DE LAS CORRIENTES F ₅ , F ₆ EN SISTEMA LI-CO ₂ " | 237 |
| TABLA A. 17:"COMPARACIÓN DE LOS CALORES DE LAS CORRIENTES EN SISTEMA LI-CO2" | 242 |
| TABLA A. 18:"RESUMEN DE FLUJOS F ₃ , F ₅ y propiedades, Sistema CO ₂ -MEA" | 249 |
| TABLA A. 19:"RESUMEN DE FLUJOS F ₃ , F ₅ y propiedades, Sistema CO ₂ -LI" | 250 |
| Tabla A. 20:"Captación de CO $_2$ al día, mes, año, en ambos sistemas de captura" | 251 |
| | |

Índice de Tablas: Anexo B

| TABLA B. 1:" ÍNDICE DE MARSHALL & SWIFT, PARA EL PERÍODO 1999-2010" | 259 |
|--|-----|
| TABLA B. 2: "RESUMEN DE DIMENSIONES DE COLUMNAS DE ABSORCIÓN-DESORCIÓN DE CO ₂ CON MEA" | 263 |
| TABLA B. 3:"COSTO DE MATERIAL DE RELLENO EN US\$/PIE3SEGÚN DIÁMETRO"[2] | 263 |
| TABLA B. 4: "RESUMEN DE DIMENSIONES DE COLUMNAS DE ABSORCIÓN-DESORCIÓN DE CO ₂ CON LI" | 264 |
| TABLA B. 5:"COSTO FIJO DIRECTO" | 275 |
| TABLA B. 6:"Costo Fijo Indirecto" | 276 |
| TABLA B. 7:"COSTOS DE SERVICIOS GENERALES" | 278 |
| TABLA B. 8: "FLUJOS DE AGUA DE ENFRIAMIENTO EN CADA PROCESO" | 279 |
| TABLA B. 9: "POTENCIA ELÉCTRICA CONSUMIDA POR CADA EQUIPO DE PROCESO" | 280 |
| TABLA B. 10: "CANTIDAD DE SOLVENTE DE CAPTACIÓN NECESARIO PARA EL PROCESO" | 281 |
| TABLA B. 11: "DEPRECIACIÓN ANUAL Y VALOR DE LIBRO DE CADA PROYECTO EVALUADO" | 284 |
| TABLA B. 12:"COSTO TOTAL DEL PRODUCTO PARA EL PRIMER AÑO" | 285 |
| TABLA B. 13:"COSTO TOTAL DEL PRODUCTO DEL PROYECTO QUE EMPLEA MEA, POR CADA AÑO" | 287 |
| TABLA B. 14:"COSTO TOTAL DEL PROUCTO DEL PROYECTO QUE EMPLEA LI, POR CADA AÑO" | 288 |
| TABLA B. 15:"FLUJO DE CAJA INICIAL PROYECTO CON MEA" | 289 |
| TABLA B. 16:"FLUJO DE CAJA INICIAL PROYECTO CON LI" | 290 |
| TABLA B. 17: "VARIACIÓN DEL PRECIO DEL LI Y EFECTO QUE GENERA EN EL VAN DEL PROYECTO LÍQUIDO IÓNICO" | 291 |
| TABLA B. 18:"ESCENARIO 2: VARIACIÓN DEL VAN DEL PROYECTO CON MEA, AL AUMENTAR LA TASA DE RECAMBIO ANUAL" | 293 |
| TABLA B. 19: "ESCENARIO 3: VAN DEL PROYECTO CONSIDERANDO LOS 4 CASOS DESCRITOS" | 295 |

Índice de Figuras

| FIGURA 1.1:" SUMINISTRO DE ENERGÍA PRIMARIA EN EL MUNDO, IEA,2012" | 4 |
|---|----|
| FIGURA 1.2:"SUMINISTRO PRIMARIO DE ENERGÍA DE PAÍSES PERTENECIENTES A LA OCDE B) SUMINISTRO PRIMARIO D ENERGÍA DE | |
| PAISES NO PERTENECIENTES A OCDE, IEA 2012" | 4 |
| FIGURA 1.3:"SUMINISTRO PRIMARIO DE ENERGÍA DE BRASIL, US ENERGY IEA 2012" | 6 |
| FIGURA 1.4:"PROYECCIÓN DE USO DE ENERGÍAS RENOVABLES EN TWH, IEA 2011" | 7 |
| FIGURA 1.5:"RUTAS PARA LA PRODUCCIÓN DE ENERGÍA A PARTIR DE BIOMASA" | 11 |
| FIGURA 1.6:"EJEMPLO DE LA CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA DE LA MADERA" | 13 |
| FIGURA 1.7:"ESQUEMA GASIFICADOR ASCENDENTE (IZQ) Y GASIFICADOR DESCENDENTE (DER)" | 20 |
| FIGURA 1.8:"RECURSOS ORGÁNICOS COMO SUSTRATO PARA LA OBTENCIÓN DE BIOGASES COMBUSTIBLES" | 29 |
| FIGURA 1.9:"ESQUEMA DEL SISTEMA ANAEROBIO" | 30 |
| FIGURA 1.10:"EJEMPLO DE UNA PLANTA DE BIOGÁS QUE USA DESECHOS DE ANIMALES COMO ALIMENTACIÓN EN AUSTRIA" | 33 |
| FIGURA 2.1:"Vías de Captura de CO ₂ dependiendo de la etapa de avance" | 40 |
| FIGURA 2.2:"ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO DE POST-COMBUSTIÓN" | 41 |
| FIGURA 2.3:"SISTEMA DE CAPTURA POST-COMBUSTIÓN" | 41 |
| FIGURA 2.4:"SISTEMA DE CAPTURA PRE-COMBUSTIÓN" | 44 |
| FIGURA 2.5:"SISTEMA DE CAPTURA OXY-COMBUSTIÓN" | 46 |

| FIGURA 2.6: "DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL SISTEMA DE ABSORCIÓN" | 49 |
|--|----------|
| FIGURA 2.7:" ESQUEMA DEL DETALLE DE ABSORCIÓN QUÍMICA" | 50 |
| FIGURA 2.8:"ESTRUCTURAS DE AMINAS POR TIPOS" | 50 |
| FIGURA 2.9: "ESTRUCTURAS DE ALGUNAS ALCANOLAMINAS MÁS UTILIZADAS PARA PROCESOS DE ABSORCIÓN" | 51 |
| FIGURA 2.10: "EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL DGA EN LA CAPACIDAD MÁXIMA DE UNA PLANTA Y SOLUCIÓN DE CARGA N | ETA EN |
| UNA GRAN PLANTA COMERCIAL" | 58 |
| FIGURA 2.11:"ESQUEMA DEL PROCESO DE PERMEACIÓN QUE UTILIZA LA CARBOZIMA" | 61 |
| FIGURA 3.1: "CATIONES DE LÍQUIDOS IÓNICOS COMÚNMENTE USADOS, RN CORRESPONDE A LOS GRUPOS ALQUILOS" | 73 |
| FIGURA 3.2:"LÍQUIDO IÓNICO 1-METIL IMIDAZOLIO TETRAFLUOROBORATO [HMIM][BF4]" | 75 |
| FIGURA 3.3: "PRINCIPALES LÍQUIDOS IÓNICOS PRÓTICOS USADOS" | 75 |
| FIGURA 3.4:" LÍQUIDOS IÓNICOS FUNCIONALIZADOS DE IMIDAZOLIO Y TRIFENILFOSFINA CON ÁCIDO SULFÓNICO RESPECTIVAME | NTE″77 |
| FIGURA 3.5:"REACCIÓN GENÉRICA DE ALQUILACIÓN DIRECTA MEDIANTE UN HALUROALQUILATO" | 78 |
| FIGURA 3.6: "SÍNTESIS DE LI GENÉRICO USANDO UN ÁCIDO DE BRØNSTED " | 79 |
| FIGURA 3.7: "SÍNTESIS GENÉRICA DE ALQUILIMIDAZOLIO VÍA METATESIS" | 80 |
| FIGURA 3.8:"ALQUILACIÓN CON DIMETOXI CARBONATO" | 81 |
| FIGURA 3.9: "TEMPERATURA DE TRANSICIÓN DE FASE COMO FUNCIÓN DE LA LONGITUD DE CADENA PARA [CNMIM][BF ₄]" | 83 |
| FIGURA 3.10: "VISCOSIDAD A 298K DE ALGUNOS LI'S COMUNES COMO FUNCIÓN DE LONGITUD DE CADENA, N" | 85 |
| FIGURA 3.11:"DENSIDAD DE LI´S COMO FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA" | 87 |
| FIGURA 3.12:"CONTENIDO DE AGUA PORCENTUAL EN PESO PARA LI'S BASADOS EN [CNMIM] PARA [PF6]- Y [BF4]-" | |
| FIGURA 3.13:"ABSORCIÓN DE AGUA DESDE EL AIRE ATMOSFÉRICO A TEMPERATURA AMBIENTE EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE | |
| EXPOSICIÓN" | 90 |
| FIGURA 3.14: "COMPORTAMIENTO DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA RESPECTO AL PORCENTAJE DE AGUA PARA DISTINTAS SOLUC | IONES DE |
| LI's" | 91 |
| FIGURA 3.15:"TENSIÓN SUPERFICIAL A 298K COMO FUNCIÓN DEL LARGO DE CADENA, N, PARA UNA SERIE DE LI'S BASADOS EI | J |
| IMIDAZOLIO" | 93 |
| FIGURA 3.16:"RESUMEN DE ALGUNOS USOS DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS" | 100 |
| FIGURA 3.17:"EFECTO DEL ANIÓN EN LA SOLUBILIDAD DE CO_2 " | 102 |
| FIGURA 3.18: "EFECTO DE LA FLOURACIÓN DEL ANIÓN Y LA PRESIÓN EN LA SOLUBILIDAD DE CO_2 " | 103 |
| FIGURA 3.19: "SOLUBILIDAD DE CO ₂ EN LI OBTENIDA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO EN MINUTOS" | 103 |
| FIGURA 4.1:"PROCESO DE CAPTURA PROPUESTO" | 109 |
| FIGURA 4.2:"PROCESO DE ABSORCIÓN-DESORCIÓN CONVENCIONAL" | 109 |
| FIGURA 4.3:"MONTAJE DEL SISTEMA PLANTEADO PARA EL ESTUDIO" | 110 |
| FIGURA 4.4:"DISPOSICIÓN DEL MONTAJE PROPUESTO DE CAPTURA DE CO2" | 111 |
| FIGURA 4.5:"CURVA TÍPICA DE CAPTURA PARA DOS ABSORBENTES CON DIFERENTES CARGAS DE CO ₂ Y VELOCIDADES DE ABSOR | CIÓN" |
| - | 114 |
| FIGURA 4.6:"CURVA DE ABSORCIÓN DE CO ₂ CON MEA A 5%, 10% Y 15%" | 116 |
| FIGURA 4.7: "CURVAS DE ABSORCIÓN DE CO ₂ A DISTINTOS %: A) CON [BMIM][BR] B) CON [PAMIM][BR]" | 117 |
| FIGURA 4.8:CURVAS DE ABSORCIÓN DE CO2 A 5%,10%,15% EN MEA: A)[BMIM][BR]-MEA-H ₂ O B) [PAMIM][BR]-MEA | -H2O |
| | |
| FIGURA 4.9:" PRUEBA DE ABSORCIÓN DE CO2" | 119 |
| FIGURA 5.1:"CORRIENTES DE ENTRADA Y SALIDA EN EL ABSORBEDOR T-1 PARA SISTEMA CON MEA " | 126 |
| FIGURA 5.2:" CORRIENTES DE ENTRADA Y SALIDA DEL DESORBEDOR PARA AMBAS CONFIGURACIONES. CON A) MEA B) LI " | 128 |
| FIGURA 5.3:" COLUMNA DE RELLENO TÍPICA Y SUS COMPONENTES" | 131 |
| FIGURA 5.4:"MATERIAL DE RELLENO RASCHIG RINGS" | 134 |
| FIGURA 5.5:"MATERIAL DE RELLENO BERL SADDLES" | 134 |
| FIGURA 5.6:"MATERIAL DE RELLENO, INTALOX SADDLES" | |
| FIGURA 5.7:"MATERIAL DE RELLENO PALL RINGS" | |
| FIGURA 5.8:"MATERIAL DE RELLENO TELLER ROSSETTE" | |
| FIGURA 5.9:" CORRELACIÓN GENERALIZADA DE CAÍDA DE PRESIÓN DE LA U.S STONFWARF " | |
| | |

| FIGURA 5. 10."COLUMNA DE ABSORCIÓN DE RELIENO EN CONTRACORRIENTE" | 139 |
|--|-----|
| | 140 |
| FIGURA 5.11: SISTEMA DE ABSORCION-DESORCIÓN DE CO_2 , CON FLUJOS DE ENTRADA Y SALIDA | 149 |
| Figura 5.12:" Balance de masa y energía proceso propuesto que emplea MEA como solvente de absorción" | 154 |
| FIGURA 5.13:"BALANCE DE MASA Y ENERGÍA PROCESO PROPUESTO QUE EMPLEA LI COMO SOLVENTE DE ABSORCIÓN" | 155 |
| FIGURA 6.1:"ESCENARIO 1: VARIACIÓN DEL VAN EN RELACIÓN AL COSTO DE LÍQUIDO IÓNICO" | 174 |
| FIGURA 6.2:"ESCENARIO 2: VARIACIÓN DEL VAN POR EFECTO DEL AUMENTO DE LA TASA DE RECAMBIO DE MEA" | 176 |
| FIGURA 6.3:"ESCENARIO 3: VARIACIÓN DEL VAN DEL PROYECTO CON LI, EN LOS CASOS 1 AL 4" | 177 |
| FIGURA 7.1"INTERSECCIÓN DE ESCENARIOS DE SENSIBILIDAD 1 Y 2": | 184 |

Índice de Figuras: Anexo A

| Figura A. 1:"Sistema de Absorción-Desorción a utilizar" | 194 |
|--|-----|
| Figura A. 2:"Gráfica generalizada de Caída de presión. Fuente: U.S.S Stoneware" | 195 |
| Figura A. 3:"Sistema de Absorción y Desorción de CO ₂ , con las corrientes de salida y entrada" | 202 |
| FIGURA A. 4:"SISTEMA DE ABSORCIÓN-DESORCIÓN DE CO ₂ , CON FLUJOS Y EQUIPOS ADICIONALES" | 226 |
| FIGURA A. 5:"INTERCAMBIADOR CENTRAL E-1 SISTEMA MEA-CO ₂ " | 243 |
| Figura A. 6:"Intercambiador de Calor central E-1 en sistema LI-CO2" | 245 |
| FIGURA A. 7:"INTERCAMBIADOR DE CALOR SUPERIOR EN SISTEMA MEA-CO ₂ " | 246 |
| Figura A. 8:"Intercambiador de Calor superior E-2 en sistema LI-CO ₂ " | 247 |

Índice de Figuras: Anexo B

| FIGURA B. 1:"COSTO BASE PARA ABSORBEDOR CON MEA" | 260 |
|---|-----|
| FIGURA B. 2:"COSTO BASE PARA INTERCAMBIADOR DE CALOR DE TUBOS CONCÉNTRICOS" | 265 |
| FIGURA B. 3:"COSTO BASE DE INTERCAMBIADORES DE PLACAS" | 266 |
| FIGURA B. 4"COSTO BASE PARA TANQUES FABRICADOS CON UN ESPESOR DE 6,35*10 ⁻³ [M] CON FACTORES DE CORRECCIÓN POR | |
| ESPESOR DE MATERIAL ["] | 268 |
| FIGURA B. 5:"COSTO BASE PARA COMPRESORES, PARA PRESIÓN MÁXIMA DE 7000[KPA]" | 269 |
| FIGURA B. 6: "COSTO BASE PARA BOMBAS DE DIAFRAGMA, CENTRÍFUGA Y ROTATORIA" | 270 |
| FIGURA B. 7:"COSTO DE SOPLADORES" | 272 |
| FIGURA B. 8: "COSTO CALENTADOR CILÍNDRICO CON TUBOS, PRESIÓN MÁXIMA 1500[PSIG]" | 273 |
| FIGURA B. 9:"COSTO DEL SOLVENTE MEA, FUENTE: SIGMA-ALDRICH. CO.LLC" | 281 |
| FIGURA B. 10:"PRECIO DEL LÍQUIDO IÓNICO [BMIM][BF4], FUENTE: IOLITEC" | 282 |
| FIGURA B. 11:"ESCENARIO 1:"VAN DEL PROYECTO SEGÚN REDUCCIÓN DEL PRECIO DEL LI" | 292 |
| FIGURA B. 12:"VAN DEL PROYECTO CON MEA AL VARIAR LA TASA DE RECAMBIO" | 294 |
| FIGURA B. 13:"ESCENARIO 3: CASOS 1 Y 2" | 296 |
| FIGURA B. 14:"ESCENARIO 3: CASOS 3 Y 4" | 297 |
| | |

Introducción

En el último tiempo, se ha desarrollado una gran preocupación por el alarmante aumento de las emisiones de gases que contribuyen al efecto invernadero, entre estos, el dióxido de carbono, CO₂, que contribuyen al calentamiento global. Por tal razón se ha hecho necesario realizar iniciativas que mejores el panorama mundial respecto a estos contaminantes, tales como los bien conocidos tratados, como el Protocolo de Tokio que busca la reducción en las emisiones de estos gases.

Por tal razón, se hace necesario la investigación y desarrollo de nuevas tecnologías que permitan mitigar este problema, ya que de lo contrario, estas emisiones continuarán aumentando, incrementando la temperatura global terrestre. La temperatura global se encuentra actualmente por sobre 0,7°C y un aumento de 2°C tendría efectos adversos irreparables en el ecosistema, lo que lógicamente también para todas las especies que vivimos en este planeta.

Las mayores emisiones de CO_2 provienen de la combustión de combustibles fósiles (carbón, oil, gas natural), las cuales representan un 25% de las emisiones totales mundiales. Esto se debe a que son la fuente de producción de energía más importante debido a su bajo costo y tecnología confiable. Los combustibles fósiles abastecen el 67% de la electricidad usada mundialmente (Shao, 2009).

Actualmente se desarrollan un gran número de tecnologías de captura de CO₂ ya sea a nivel de laboratorio o industrial, tales como absorción física/química, separación por membranas, carbamación, carbonación mineral, entre otras que serán discutidas en los capítulos siguientes.

Los procesos de captura convencionales de CO₂ basados en aminas constan de un proceso de absorción seguido de un proceso de desorción (usualmente una columna de stripping) para regenerar el solvente. Los solventes típicos para este tipo de proceso son las aminas, como por ejemplo la monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), di-isopropanol amina (DIPA) y N-metildietanol amina (MDEA) entre otros mensioinados en el Capítulo 2.

El gas que contiene CO_2 se alimenta a un absorbedor y al estar en contacto con una solución acuosa de MEA alimentada a contracorriente, el CO_2 , una base débil, reacciona

exotérmicamente con la MEA, un ácido débil, para formar una sal soluble en agua. La corriente de MEA rica en esta sal abandona la columna por el fondo para ser luego calentada en un intercambiador de calor aprovechando el calor del flujo limpio de MEA que abandona el stripper. Una vez calentada entra a la columna de stripper el cual con una adición de calor, la reacción de absorción se vuelve reversible. El CO₂, una vez liberado desde la MEA, abandona por el tope la columna de stripper. La MEA "limpia" se recircula al absorbedor. El proceso descrito anteriormente es base para el proceso desarrollado en este trabajo de título, el capítulo 5 y el anexo A, muestran los cálculos realizados para este arreglo de proceso, en donde se determinan las dimensiones de los equipos de absorción-desorción, los balances de masa y energía. Adicionalmente, el tema económico no suele ser un tema menor, pues indica la viabilidad del proceso a nivel comercial. Los capítulos 6 y el anexo B, desarrollan las herramientas de análisis económico mediante las cuales se analizan ambos procesos de captura.

La memoria de Cálculo realizada, correspondiente a los Anexos: A (Diseño del proceso) y B (Evaluación Económica), no forman parte de la versión impresa, sino en el formato digital, por lo que de ser necesaria, necesitará solicitarla para su revisión.

Objetivos

El objetivo del presente trabajo es obtener realizar una evaluación preliminar del proceso de enriquecimiento de biogás proveniente de desechos (biomasa), mediante la captura del CO₂ presente en la mezcla de alimentación, utilizando un líquido iónico a nivel industrial.

Los objetivos específicos de este proyecto son:

- Seleccionar el proceso de absorción-desorción más adecuado para la captura de CO₂ usando un líquido iónico como solventes.
- Comparar, la viabilidad técnico-económica del uso del líquido iónico como capturante de CO₂, desde el punto de vista energético y costos asociados, tanto para el proceso diseñado como para el proceso de absorción convencional.

CAPITULO 1: ENERGÍAS RENOVABLES, BIOMASA Y PRODUCCIÓN DE BIOGÁS

1 Energías renovables, biomasa y producción de Biogás

1.1 Introducción

Las Energías renovables se caracterizan principalmente porque en sus procesos de transformación y explotación en energía útil no se agotan ni se consumen a nivel humano. Para generación eléctrica, estas energías se clasifican en convencionales y no convencionales, dependiendo del desarrollo de las tecnologías empleadas para su aprovechamiento y el grado de participación en el mercado eléctrico.

Como Energías Renovables No Convencionales (ERNC) se puede considerar la energía solar, eólica, geotérmica, la de los océanos, la pequeña hidráulica y la derivada de la biomasa, sea tanto la incineración de ésta, como también la producción de biogás.

La eficiencia energética es en la actualidad una estrategia prometedora para el aprovechamiento del recurso energético, más aún si se considera que eventualmente disminuye las emisiones de gases de efecto invernadero, abriendo las puertas a la venta de bonos de carbono.

El desarrollo de la utilización del biogás y mejoras tiene rasgos tanto horizontales y verticales. El primero está caracterizado por la necesidad de desarrollar las fuentes de energía renovables y las políticas de dirigidas a reducir el impacto de los cambios climáticos, éstas pueden ser reguladas mediante la legislación, mientras que las de la dimensión vertical de la utilización del biogás está asociada al desarrollo de soluciones tecnológicas específicas.

Se ha calculado que el potencial de la producción de biogás en Europa es tan grande que este basta para reemplazar entre un 12-20% del consumo de gas natural.

Debido a la necesidad de gran capital de inversión y la complicada infraestructura, solo el 50% del biogás producido actualmente es usado. Por lo que el proceso de sustitución de gas natural por el biogás es muy lento [1]. El biogás ya optimizado es uno de los combustibles más limpios, con un menor impacto en el medioambiente y la salud humana [2].

Según un estudio realizado por la Comisión Nacional de Energía en el año 2007, el potencial de biogás alcanza los 400 [MW] de capacidad instalable para la generación eléctrica, representando así un 3,5% de la capacidad totalidad del país, sin considerar el potencial

utilizable por cogeneración de energía térmica, que de ser utilizado aumentaría en alrededor de un 100% la energía aprovechada [3].

Son variadas la fuentes de las cuales es posible producir biogás, entre estas las de origen domiciliario tales como la basura y aguas residuales; las de origen agrícola, entre las cuales se encuentran los purines y cultivos energéticos; y las de procedencia industrial, como los lodos y residuos orgánicos.

Hacia el año 2008, Chile tenía por principal fuente de biogás la planta de tratamiento de lodos de La Farfana, en Maipú, de la cual se espera que procese cerca de 24 Millones de m³ al año [4].

1.2 Energías Renovables

La energía renovable es un ingrediente básico para el desarrollo sustentable. Tales fuentes pueden proveer la energía que necesitamos para periodos indefinidos de tiempo contaminando menos en general que los combustibles fósiles o nucleares.

Las ventajas de las energías renovables son bien conocidas, entre estas tenemos el suministro de mercados de variadas energías; sostenibles y seguras a largo plazo, reducen las emisiones atmosféricas locales y globales; crean nuevas oportunidades de empleo, ofreciendo la posibilidad de manufactura local y mejoras en la seguridad del suministro, y no requieren de importaciones como el combustible fósil.



Figura 1.1:" Suministro de Energía primaria en el mundo, IEA,2012"

De acuerdo a la Figura 1.1, la energía renovable representa un 13,3% del consumo mundial, pero estas acciones son muy diferentes para los países desarrollados y para los países en vías de desarrollo, como se puede apreciar en la Figura 1.2a y Figura 1.2b.



Figura 1.2:"Suministro primario de energía de países pertenecientes a la OCDE b) Suministro primario d energía de países no pertenecientes a OCDE, IEA 2012"

En los países en desarrollo, los renovables y desechos son mucho más altos que los países desarrollados, y realizando un análisis superficial, podría parecer que los primeros están en mejor situación que los del OECD en materia de suministro de energía renovable.

Sin embargo, se debe observar que el concepto de "renovables" en todas las figuras incluyen un gran parte de los tipos de biomasa, específicamente aquellas que se pueden denominar "biomasa moderna"

La biomasa producida de manera sustentable es llamada biomasa moderna, la cual excluye los usos tradicionales de la biomasa como la leña, e incluye la generación de electricidad y la producción de calor, así como también los combustibles de transporte de provenientes de residuos agrícolas, forestales y sólidos. Por otra parte, la biomasa tradicional, es producida de forma no sustentable, y es utilizada como una fuente no comercial, usualmente con muy bajas eficiencias para cocinar en muchos países.

En las figuras anteriores, los renovables incluyen la biomasa usada tanto en forma sostenible como las no sostenibles, a pesar del hecho de que en muchos países el amplio uso de árboles como leña no es sostenible.

Por lo tanto la biomasa, es la fuente de energía más importante en muchos países en desarrollo, pero su desarrollo es sostenible bajo ciertas condiciones, las cuales le dan su carácter de renovable si realmente es reemplazada. Mucha biomasa utilizada en los países en desarrollo está guiando a la deforestación, tanto a escala domestica como también a gran escala con propósitos industriales.

Es más, la biomasa utilizada para cocinar y calentar por los países en desarrollo es la principal causa de polución interior, particularmente para mujeres, niños pequeños y los ancianos. Para los países en desarrollo debiese ser más complejo, como se puede observar en la Figura 2b, ellos utilizan una gran cantidad de energía renovable de los desechos, y una buena parte de estos no son estrictamente sustentables.

Sin embargo, la gran dificultad está en obtener los diferentes datos para permitir una evaluación efectiva de la situación actual en cada país. En muchos de ellos, sin embargo, la biomasa sustentable o moderna, es ahora importante, y puede ser fácilmente incrementada su producción, ejemplos de esta alza tenemos a Brasil y la India, entre otros.

En la Figura 1.3, es posible apreciar el incremento de la matriz energética renovable en el caso de Brasil, específicamente en el uso de la energía hidroeléctrica.



Figura 1.3:"Suministro Primario de energía de Brasil, US Energy IEA 2012"

El desarrollo económico será en un principio un aliciente para los países en desarrollo para reducir su uso de biomasa ya sea por una mejora de eficiencia y recambio de combustibles, lo cual podría reducir la deforestación, pero no guiará necesariamente a la sustentabilidad. El desarrollo económico, inevitablemente llevará a un incremento de combustibles fósiles.

La Figura 1.4 muestra el crecimiento para diferentes tipos de energías renovables y una extrapolación del 2011 y 2035 tanto para países pertenecientes o no pertenecientes a la OCDE, asumiendo un escenario que considera gases de invernadero con una concentración de 450 ppm de CO₂ equivalente y que estos crecimientos evolucionaran establemente.



Figura 1.4:"Proyección de uso de energías renovables en TWh, IEA 2011"

Esta figura es a base de la energía iniciativa brasileña, presentada en la WSSD en Johannesburgo, proponiendo un incremento de un 10% en la matriz energética mundial.

En esta propuesta, las nuevas fuentes renovables incluyen la biomasa moderna, pequeñas centrales hidroeléctricas, geotérmica, energía del viendo y solar (incluyendo la fotovoltaica) y la energía marina.

1.3 Biomasa

La biomasa, entendida como fuente de energía renovable, se define como toda la materia orgánica, vegetal o animal, además de la que procede de su transformación natural o artificial, susceptible de un aprovechamiento energético. Engloba por lo tanto todas las formas de materia orgánica y sus transformados.

No obstante, dada la heterogeneidad que la caracteriza (amplia gama de orígenes y diversidad de tecnologías para su aprovechamiento energético), el concepto de biomasa ha experimentado una evolución que es de tener en cuenta: actualmente el término biomasa es

para referirse a los biocombustibles sólidos, distinguiéndolos de los biocarburantes (como el bioetanol y biodiesel) y del biogás. Incluye por tanto la madera, astillas, paja o sus formas densificadas, como pellets y briquetas, posee mayoritariamente carácter lignocelulósico, y se puede usar con términos térmicos y eléctricos. [6]

La biomasa contribuye con el 10-12% de la cantidad de energía total mundial. De acuerdo a diferencias geográficas, económicas y climáticas, la contribución de energía biomásica en relación al consumo difiere considerablemente entre los diferentes países, en rangos que van desde menos del 1% en algunos países industrializados como Reino Unido y Holanda, hasta un significativo más de 50% en algunos países en desarrollo de África y Asia.

Ésta es por mucho, la más importante fuente de energía renovable, siendo significativamente más grande en términos energéticos que la energía que le sigue, la hidroeléctrica, y la energía de ambos, los más antiguos combustibles utilizados por la humanidad, son mayores en términos absolutos que la energía producida por las nuevas fuentes, tales como la nuclear. [7]

En cuanto a número de personas, los biocombustibles dominan el panorama mundial ya que es probablemente cierto decir que la mayoría de los pueblos del mundo todavía dependen de la biomasa para la mayor parte de su consumo energético, situación que no ha cambiado desde el dominio del fuego hace unos cien mil años atrás.

Esto está de acuerdo a la relatividad de los bajos costos y facilidad del acceso a los biocombustibles, tales como la madera, estiércol y residuos de cultivo, en las áreas pobres de los países en desarrollo donde la mayoría de la humanidad vive. [8]

Además, sin embargo, los combustibles tales como la madera y el biogás juegan un rol importante en muchas regiones desarrolladas donde los costos y accesos son comparables favorablemente con las alternativas. El potencial total de las fuentes de biocombustibles es considerable en todo el mundo. Dependiendo de cómo se les utilice, los biocombustibles también tienen la ventaja de ser relativamente racionales ecológicamente comparados a otras fuentes de energía, una característica que los ha llevado al interés mundial.

La demanda de energía eléctrica está incrementándose en la industria, así como en los países en desarrollo. Por lo tanto la producción de electricidad a partir de biogás, es a menudo visto como de los mercados futuros más importantes del mundo.

Más ampliamente, el uso expandido de la biomasa en aplicaciones limpias, ofrece un camino más sustentable de las energías en todos los países, una preocupación internacional [9].

Porque muchas fuentes de energía ofrecen el potencial para proveer energía útil con reducidas emisiones de gases de efecto invernadero, y son ambientalmente ventajosos comparados a la energía de los combustibles fósiles, y su atractivo se ha incrementado durante las últimas décadas.

En particular, la biomasa es considerada ambiental y climáticamente favorable debido a:

- Si es operada con una alta eficiencia de combustión y con ciclos renovables para los combustibles a partir de biomasa, son completamente neutrales como gases de efecto invernadero, por ejemplo, el carbón es completamente reciclado y no hay un incremento neto de gases invernadero en la atmósfera.
- La combustión de la biomasa normalmente tiene bajas emisiones de sulfuro y nitrógeno, por consiguiente, una pequeña contribución a la formación de partículas secundarias y precipitación ácida.
- La biomasa tiene menor cantidad de contaminantes intrínsecos, los que pueden contaminar el medioambiente, tales como elementos tóxicos, mercurio, plomo, arsénico, flúor, etc. Los que se pueden encontrar en otros combustibles fósiles.
- En muchas circunstancias, la ceniza producida durante la combustión puede ser reciclada nuevamente a la tierra en la cual la biomasa ha crecido.

Entre las varias posibilidades de explotar la energía solar, la biomasa comparte con las reservas hídricas, la característica de ser una forma de reservorios de energía solar. Esto ofrece significativas ventajas sobre el viento o la energía solar directa, la cual necesita estar conectada a sistemas de almacenamiento de elevado costo para tener una disponibilidad fiable durante el día, mes y año. Además, siendo un combustible basado químicamente, la densidad de energía de la biomasa es realmente alta, aunque no tan alta como la mayoría de los combustibles fósiles.

El biocombustible es raramente afectado directamente por crisis energéticas, su producción y uso son ampliamente aceptados. Estos combustibles mejorados a partir de la biomasa, pueden ser usados especialmente en motores adaptados, turbinas, hervidores o en hornos para proveer energía térmica y/o mecánica (es decir calor y poder), los cuales pueden ser convertidos en electricidad. Además, los combustibles líquidos y gaseosos a partir de la biomasa pueden ser usados directamente o después de un tratamiento como combustible de transporte.

La mayoría de la biomasa es utilizada con fines energéticos, la cual es combustionada directamente para producir calor y/o potencia. Las rutas más importantes disponibles ahora o en el futuro cercano se pueden observar en la Figura 1.5.

La producción de calor y electricidad son los más importantes usos a nivel mundial para la biomasa. Los aparatos para la combustión directa están ampliamente distribuidos con capacidades térmicas con rangos desde unos pocos kW en estufas de casa, hasta plantas de calor con muchos cientos de MW. Las eficiencias de conversión varían de un 8 a 18% para estufas simples, hasta 90% y más para unidades de calentamiento modernas con alta tecnología. La producción de electricidad ha sido basada principalmente en ciclos de vapor convencionales con eficiencias que rondan el 30%, capacidades de varios cientos de kW y más.



Figura 1.5:"Rutas para la producción de energía a partir de biomasa"

1.4 Conversión termoquímica

El uso más extendido de la biomasa es la provisión de calor liberado durante la combustión de combustibles sólidos. Pero la combustión es solo un proceso de conversión entre otros basados en la inducción de calor y conversión química del material orgánico.

Durante la combustión, los biocombustibles son oxidados primariamente a dióxido de carbono, agua y calor. La Reacción 1.1 muestra el proceso aproximado para la madera, el cual puede ser descrito de la siguiente manera:

$$C_n H_m O_p + \left(n + \frac{m}{4} - \frac{p}{2}\right) O_2 \to nCO_2 + \frac{m}{2} H_2 O + calor$$
 $R - 1.1$

1.4.1 Procesos Básicos

Dependiendo de las condiciones, la combustión de biomasa consiste de pasos: Calentado y secado, descomposición pirolítica, gasificación, y oxidación. Estos procesos son ilustrados en la Figura 1.6 para la descomposición termoquímica de la madera.

- a) Calentado y secado: antes de que cualquiera reacción química del material orgánico, el agua ligada físicamente al material, es evaporada por sobre los 200°C. El agua podría salir de la zona de reacción del gas combustible o poder reducirse hasta convertirse en H₂. Este proceso requiere de energía, es decir es endotérmico.
- b) Descomposición pirolítica: con este paso las macromoléculas son descompuestas por el calor en ausencia de oxígeno y los compuestos volátiles son conducidos fuera del material biomásico, debido a los efectos térmicos. A los 200°C y más, comienzan estos procesos pirolíticos descomponiendo el material, mientras que a los 600°C los componentes volátiles del biocombustible son vaporizados en una serie de reacciones de descomposición que a la fecha no son completamente conocidos y entendidos del todo.



Figura 1.6:"Ejemplo de la conversión termoquímica de la madera"

Como resultado de tales procesos de descomposición, se forman los siguientes componentes:

- Compuestos volátiles, tales como el Hidrógeno (H₂), monóxido de carbono (CO), metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), nitrógeno (N₂), y vapor de agua (H₂O).
- Una fracción rica en carbono, carbón.
- Compuestos orgánicos de bajo peso molecular, los de alto peso molecular condensables (productos líquidos).

El carbón fijo y la ceniza son productos secundarios que no son vaporizados. La descomposición pirolítica de la biomasa (representada por la madera con fórmula $CH_{1,4}O_{0,6}$) puede ser caracterizada por las siguientes reacciones 2 y 3:

$$CH_{1,4}O_{0,6} \rightarrow 0,6CO + 0,7H_2 + 0,4C$$
 $R - 1.2$

$$CH_{1,4}O_{0,6} \rightarrow 0,6CO + 0,35H_2 + 0,225C + 0,175CH_4$$
 $R - 1.3$

Estas reacciones se forman durante un proceso específico de conversión dependiente de las condiciones del proceso en cuestión, lo que implica que ocurra una extensa variedad de diferentes procesos en diferentes partes de la región de reacción.

c) Gasificación: es evidente que el carbón sólido necesariamente queda como residuo, debido a la descomposición pirolítica (Reacciones 1.2 y 1.3). Para convertir este carbón sólido en gas, es necesario un agente contenedor de oxígeno tal como el aire u oxígeno puro. En rangos de temperatura entre los 700 a 1500°C el carbón sólido, así como también los productos gaseosos (CO, H₂, CH₄) son oxidados de la siguiente manera, presentados mediante las reacciones 1.4 al 1.8.

| Oxidación parcial de carbono sólido | $C + O_2 \rightarrow CO \Delta H = -111 \frac{kJ}{mol}$ | R - 1.4 |
|--|---|----------------|
| Oxidación completa de Carbono sólido | $C + O_2 \rightarrow CO_2 \Delta H = -197 \frac{kJ}{mol}$ | <i>R</i> – 1.5 |
| Oxidación de monóxido de carbono | $CO + O_2 \rightarrow CO_2 \Delta H = -283 \frac{kJ}{mol}$ | <i>R</i> – 1.6 |
| Oxidación de Hidrógeno | $H_2 + O_2 \rightarrow H_2 O \Delta H = -242 \frac{kJ}{mol}$ | <i>R</i> – 1.7 |
| Oxidación de metano | $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ $\Delta H = -802 \frac{kJ}{mol}$ | R - 1.8 |

Las reacciones más importantes son la reducción de CO₂ a CO (reacción de Bouduard) y de H₂O a H₂ (reacción heterogénea de gas agua). Simultáneamente, el carbón puede ser gasificado a CH₄, mediante las Reacciones 1.9 a la 1.11.

| Reacción de Bouduard | $C + CO_2 \rightarrow 2CO \Delta H = 173 \frac{kJ}{mol}$ | <i>R</i> – 1.9 |
|--|---|-----------------|
| Reacción heterogénea de gas agua | $C + H_2 O \rightarrow CO + H_2 \Delta H = 131 \frac{kJ}{mol}$ | <i>R</i> – 1.10 |
| Producción heterogénea de metano | $C + 2H_2 \rightarrow CH_4 \Delta H = -87 \frac{kJ}{mol}$ | R — 1.11 |

Durante la compleja mezcla de estas y otras reacciones en la gasificación, hay veces en las que se necesita energía (endotérmica), u otras veces en las que se libera, dependiendo de las condiciones. Además estas reacciones pueden generarse durante la descomposición pirolítica a altas temperaturas porque la biomasa en si misma contiene oxígeno. Por lo tanto la separación entre esos dos pasos de conversión no siempre está claramente definida.

d) Oxidación: con este último paso de la conversión termoquímica, los productos gaseosos producidos durante los pasos anteriores, son completamente oxidados a dióxido de carbono y agua, liberando energía (exotérmico).

1.4.2 Implementación técnica

Si la Reacción 1.1, ocurre en un paso, se habla de oxidación completa. Bajo estas condiciones la razón de exceso de aire es 1.0 o más. La oxidación también puede ser realizada en dos pasos, en los cuales la razón de exceso de aire del primer paso es bajo 1.0. En estas condiciones los productos de la reacción pueden ser además oxidados en el segundo paso liberando el resto de la energía disponible. El monóxido de carbono y/o los hidrocarburos son típicamente producidos en el primer paso y transportados a otro dispositivo para la oxidación completa. Con tales procesos, los procedimientos descritos son pausados, por ejemplo después de la gasificación y el paso de la oxidación es realizado en otro tiempo y otro lugar (ejemplo un motor).

Si en cada proceso de dos etapas el producto intermediario es un líquido, podemos llamar pirolisis al proceso. Bajo estas condiciones la razón de exceso de aire del proceso de pirolisis es cero. Se forman productos sólidos, líquidos y gaseosos en varias cantidades despendiendo de las condiciones del proceso, es decir, temperatura, rango de calentamiento, presión, y contenido de agua, entre otras. Si el gas se produce en la primera etapa, la razón de exceso de aire está entre cero y uno, lo que se puede apreciar en la Tabla 1.1. El gas que principalmente contiene dióxido de carbono, es llamado gas pobre.

| Proceso | Razón de Exceso | Temperatura | Presión |
|--|------------------------|-------------|---------|
| | de aire | [°C] | [Bar] |
| Oxidación | λ ≥ 1 | 800-1300 | 1-30 |
| Gasificación | 0 < λ < 1 ^a | 700-900 | 1-30 |
| Pirolisis, Carbonización | $\lambda = 0$ | 350-550 | 1-30 |
| ^a En muchos casos 0,2 < λ < 0,5 | | | |

Tabla 1.1:"Razón de Exceso de Aire para cada proceso y temperatura alcanzada"

1.4.3 Combustión directa

La conversión termoquímica de la biomasa o de sus productos en calor, se denomina combustión. El calor liberado durante la oxidación de material orgánico, principalmente en el dióxido de carbono y el agua, puede ser usado directamente en plantas de conversión, transportado por un portador de calor como agua caliente o vapor al lugar de consumo en sistemas de calentamiento. La energía térmica puede ser convertida vía turbina de vapor u otra combinación de calor y poder para la producción de electricidad.

Debido a límites técnico-económicos, la temperatura y presión de los procesos de vapor basados en biomasa no pueden acercarse a los que utilizan combustibles fósiles. Por lo tanto, hay bajos rangos de conversión del combustible biomásico en energía eléctrica (máximo entre 25-30%) actualmente. La tecnología requerida para optimizar la combustión depende de la capacidad, consistencia del combustible, contenido de agua, comportamiento de cenizas fundidas, trazas de contaminantes, entre otros factores.

De acuerdo al alto contenido volátil y otras características de la biomasa, la separación espacial es usualmente provista en dispositivos modernos de combustión en procesos de gasificación de combustible y la oxidación completa del gas pobre en CO_2 y H_2O . Lo primero ocurre con la alimentación primaria de aire dentro de la cámara de combustión y posteriormente a través de una segunda alimentación de gas combustible, preferiblemente en la cámara de postcombustión. Para lograr bajas emisiones de polución, es necesario un buen mezclado de aire y el gas combustible.

1.4.4 Carbonización

En este proceso, la biomasa a partir de madera es calentada en un ambiente libre de oxígeno. Por sobre de los 200°C, se realiza un secado, luego se aumenta la temperatura, con una descomposición pirolítica de los compuestos orgánicos. Los líquidos y los gases residuales tales como el alquitrán y el monóxido de carbono son liberados en el curso de creación de los productos, carbón.

Tales procesos deben ser realizados con tecnologías completamente diferentes. En países en desarrollo, por ejemplo los hornos de carbón son hechos principalmente de tierra o ladrillos. La eficiencia de estos hornos son bajas, menos de un 25%, las emisiones de los compuestos volátiles son altas y son fuentes de sustanciales de productos tóxicos residuales. En países industrializados, el carbón es producido en dispositivos industriales altamente automatizados.

Aquí se hace la diferencia entre procesos de retorta y flujo de gas. Con el primero el carbón es producido en modo batch en un contenedor cerrado, donde se realiza la conversión termoquímica de la madera a carbón. El calor necesario para permitir este proceso es obtenido de la combustión de los sub productos líquidos y gaseosos. También hay sistemas continuos de producción de carbón, donde la madera es alimentada constantemente a través de un gran contenedor para la producción. En este contenedor hay diferentes zonas con varias condiciones de reacción que aseguran que el carbón se produzca durante la migración del material a través del contenedor. También los gases y líquidos producidos como sub productos son usados como fuente de energía para mantener el proceso de carbonización en marcha.

En general la importancia de tales procesos es relativamente baja en los países industrializados porque el carbón juega un rol menor en sus sistemas de producción energética, mientras que en los países en vías de desarrollo el carbón es utilizado como combustible limpio para calentar y cocinar, además de tener usos en la industria siderúrgica.

1.4.5 Gasificación

Este proceso describe la conversión completa de la biomasa sólida a un combustible gaseoso a alta temperatura, con la adición de una pequeña cantidad de reactantes oxidantes. A diferencia de la carbonización y la pirolisis, la gasificación de la biomasa es realizada en presencia de algo de oxígeno. El objetivo principal de la gasificación es entregar la máxima cantidad de energía química de la alimentación a la fracción gaseosa con alto rendimiento y producción de productos de bajo peso molecular. Esto, conocido como gas pobre, puede ser utilizado como combustible para la producción de calor a través de una combustión directa, en motores o en turbinas, incluso en celdas de combustible.

La producción eléctrica parece ser una opción promisoria, dado que la producción eléctrica vía gasificación permite una eficiencia más alta si se compara con los procesos de combustión directa.

La gasificación consiste de lo siguiente, más o menos pasos: calentado y secado de la biomasa, descomposición pirolítica, es decir, la extracción de los componentes volátiles mediante calor, y finalmente de una gasificación, que corresponde a una oxidación parcial de la biomasa, una reducción parcial de los productos de oxidación -tales como CO_2 y H_2O hasta CO y H_2 y la transformación simultánea del carbón sólido a CO.

Los procesos físico-químicos de la gasificación de la biomasa son llevados a cabo en diferentes formas ya sea mediante equipos o técnicas, las cuales tienen ventajas y desventajas por sobre otras, dependiendo de la disponibilidad de alimentación, tamaño de planta, y calidad del gas.

Las técnicas de gasificación pueden ser distinguidas si se les considera de acuerdo a diferentes criterios, tales como: tipo de reactor-lecho fijo o lecho fluidizado-, agente gasificante como el aire, oxígeno o vapor; suministro de calor, y presión del reactor.

 En los reactores de lecho fijo, la alimentación es expuesta a al agente gasificante en un lecho empacado que se mueve lentamente desde lo más alto del gasificador hasta el fondo, donde se descarga la ceniza. Los gasificadores de lecho fijo son gasificadores de fase densa caracterizados por una gran cantidad relativa de combustible en un ambiente limitado de gas reactivo. En los reactores de lecho fijo, la alimentación ocupa el mayor volumen del reactor.

- Los reactores de lecho fluidizado son gasificadores de fase diluida que tienen un bajo rango de sólidos en el volumen del reactor. La alimentación ocupa una pequeña fracción del volumen total del reactor. Estos reactores son clasificados de acuerdo a la intensidad de fluidización, tales como los gasificadores de burbujas, de circulación, o gasificadores de entrada de flujo.
- También se han desarrollado gasificadores que no gasifiquen tan fácil como los del primer tipo, de modo que tengan características mixtas de los equipos anteriores.

La finalidad de la gasificación no es proveer combustible gaseoso en sí mismo, sino producir un intermediario energético ambientalmente amigable con características definidas, el que puede ser fácilmente convertido en otro combustible de mayor valor, como la electricidad. Para alcanzar esa meta, es necesario de una limpieza de gas, que asegura una vida más larga de los equipos en donde se producen, porque el gas producido con el gasificador usualmente no coincide con los requerimientos de energía, en términos de los compuestos orgánicos condensables y/o partículas. [10]

1.4.5.1 Gasificadores de Lecho Fijo

En general dependen de la alimentación por gravedad para el combustible y la extracción del grueso de la ceniza por el fondo. De acuerdo a esto, por la descomposición continua, la biomasa, se mueve lentamente hacia abajo pasando por la zona de secado, desgasificación, oxidación y reducción a través del reactor. El calor necesario para mantener la gasificación es suministrado por la combustión parcial de la materia prima, lo que se puede ver en la Figura 1.7.

Aunque la materia prima se mueve desde lo alto hasta el fondo, la corriente de gas debe ir en contracorriente, co-corriente o en flujo cruzado, existiendo de varios tipos:

- En gasificadores de corriente descendente, tanto el combustible como el gas se mueven hacia el fondo.
- En gasificadores de corriente ascendente, el combustible se mueve hacia abajo y el gas hacia la zona superior.
- Los gasificadores contracorriente, el combustible y el gas se mueven en direcciones opuestas, ascendente si el combustible se mueve hacia arriba, pero el flujo puede ser reversible. Los de flujo cruzado, el combustible se mueve hacia abajo y el gas se mueve en ángulos rectos, por ejemplo, horizontalmente.


Figura 1.7:"Esquema gasificador ascendente (izq) y gasificador descendente (der)"

Los gasificadores de lecho fijo fueron desarrollados a inicios del siglo XIX, y han sido diseñados con capacidades térmicas que van desde los 10-100[kW]. Esta tecnología es relativamente bien desarrollada, pero algunas veces tiene altas pérdidas ya sea de calor o material no quemado. Desafortunadamente, a menudo la calidad del gas no coincide con los requerimientos de las unidades donde se usa: motores y turbinas, tanto por el contenido de material particulado y como también por el contenido de alquitrán en el gas pobre.

1.4.5.2 Gasificadores de Lecho fluidizado

Estos gasificadores fueron originalmente desarrollados para la gasificación del carbón y a la fecha se adaptaron para la conversión de la biomasa. El agente gasificante es alimentado desde la zona superior hacia el gasificador a una alta velocidad, suficiente para que fluidice o arremoline la materia prima en el reactor de conversión. La diferencia con los gasificadores de lecho fijo, es que en este no se distinguen las diferentes zonas de reacción, todos los procesos de conversión termoquímica ocurren en el mismo volumen.

Los gasificadores de lecho fluidizado tienen altas tasas de transferencia de calor y masa, proveen de un buen mezclado, lo que significa que las velocidades de reacción son altas, el

tiempo de residencia de las partículas es corto, y la temperatura es más o menos constante en el lecho. Pueden operar a baja capacidad, pero no es económico en muchos casos, por lo que son viables comercialmente para capacidades de muchos MegaWatts [MW].

Pueden ser operados en condiciones de presión atmosférica o sistemas presurizados. La gasificación en condiciones presurizadas tiene la ventaja de que no se necesitan de compresores de flujo ascendente para alcanzar las condiciones de presión de la turbina donde será utilizado el gas pobre.

Hay muchos gasificadores de lecho fluidizado construidos en la actualidad, su desventaja es que el gas pobre es bastante sucio, por lo que se necesitan sistemas de limpieza de gases.

1.4.5.3 Limpieza de Gases

Dependiendo de la alimentación, condiciones de proceso y agente gasificante, el gas pobre consiste principalmente de diferentes fracciones de monóxido de carbono CO, dióxido de carbono CO₂, metano CH₄, hidrógeno H₂, y nitrógeno N₂. Además, podría contener vapor de agua, hidrocarburos distintos de metano por ejemplo: etileno, propano, como también compuestos no deseados, especialmente compuestos orgánicos condensables como el alquitrán, carbón no quemado, ceniza y otras partículas.

La gasificación con aire resulta en un alto contenido de N₂, alrededor de un 60% en el gas pobre, y por lo tanto también en un gas de bajo poder calórico que ronda los 4-6 MJ/m^3 . Este índice puede ser mejorado si es limpiado con agua, u oxígeno puro como agente gasificante.

Cada aplicación del gas pobre requiere de un nivel diferente de limpieza para prevenir la erosión, corrosión, deposición, y otros problemas del gasificador. La limpieza del gas usualmente comienza con la separación de las partículas y compuestos orgánicos condensables del gas pobre. Dependiendo de las necesidades, se puede requerir la remoción adicional de impurezas menores, tales como los metales alcalinos. Para efectos de remoción de partículas existen una serie de técnicas de filtrado, las que incluyen los ciclones, filtros de tela, precipitadores electrostáticos, lecho filtrante granular, y filtro cerámico de vela, así como también la torre de lavado. Dichas tecnologías a menudo son combinadas para obtener mejores resultados al aprovecharse de sus fortalezas y evitar las debilidades de cada proceso en particular.

En los procesos de gasificación, parece imposible prevenir completamente la formación de compuestos orgánicos condensables por el diseño del reactor y la modificación de las condiciones de gasificación.

Reduciendo la cantidad de compuestos orgánicos condensables de alto y bajo peso molecular por técnicas de absorción, lavado húmedo, o descomposición catalítica en compuestos orgánicos no condensables, permite que el gas pueda ser enfriado para la entrada a los equipos de limpieza de corriente descendente, previniendo la condensación de orgánicos que pueden causar severos casos de taponamientos y ensuciamiento.

La limpieza de gas es barata, segura y todavía es el proceso más necesario en la gasificación de biomasa para la producción de electricidad.

1.4.5.4 Utilización del gas

El gas generado por la gasificación de la biomasa debe ser quemado directamente, por ejemplo para procesos de calentamiento dentro de hornos o calderas, o alimentar un motor, turbina, o una celda de combustible para la provisión de poder mecánico o electricidad. Si el gas pobre es limpiado al nivel de pureza que tiene el gas natural, hay un amplio rango de aplicaciones en las que puede ser empleado. Ya que esto actualmente no es posible económicamente, hay esfuerzos por desarrollar motores más fuertes y turbinas que puedan tolerar gas menos limpio.

La conversión del gas a transportador líquido secundario de energía es posible técnicamente. El proceso más ampliamente conocido es la conversión del monóxido de carbono en gas metanol, por medio de la adición de hidrógeno. Este hidrocarburo puede ser utilizado como un aditivo para el petróleo convencional, y también como materia prima en la industria química. En las grandes plantas, es también posible la conversión del gas pobre en químicos como metanol, hidrógeno o amoniaco.

1.5 Conversión Bioquímica

Casi toda la biomasa es eventualmente descompuesta de modo natural a través de procesos biológicos. Algunos de éstos pueden ser utilizados para producir combustibles.

- El compostaje se realiza si se dispone de oxígeno. Durante el compostaje, la biomasa es degradada por una bacteria principalmente en dióxido de carbono y agua mientras se libera calor a baja temperatura que puede ser usado vía bomba de calor. Pero por el momento esta opción es solo de importancia teórica.
- En condiciones anaerobias, se emplean una gran variedad de procesos degradativos por medio de microorganismos. Los más importantes para la energía son la producción de etanol vía fermentación del alcohol, y la producción de biogás a través de digestión anaerobia.

1.5.1 Fermentación alcohólica

El azúcar ($C_6H_{12}O_6$) se convierte a etanol (C_2H_5OH), dióxido de carbono y calor a baja temperatura por la levadura en condición anaerobia, porque el almidón e incluso la celulosa pueden ser convertidas más o menos fácilmente en azúcar, y tales corrientes de biomasa son también una fuente potencial para la producción de etanol, además el azúcar natural de los cultivos de caña de azúcar y la remolacha. Para combustibles como el etanol se necesita una forma pura y por lo tanto muchos más pasos después de la fermentación.

1.5.1.1 Procesos básicos

Como se dijo anteriormente, el azúcar ($C_6H_{12}O_6$) es descompuesta en etanol (C_2H_5OH), dióxido de carbono y calor a baja temperatura por la levadura en condición anaerobia mediante la reacción que muestra la Reacción 12:

$$C_6 H_{12} O_6 \rightarrow 2C_2 H_5 OH + 2CO_2 + \frac{88kJ}{mol}$$
 $R - 1.12$

De acuerdo a la reacción 1.12, 100 kg de azúcar se convierten en 51,14 kg de etanol y 48,86 kg de dióxido de carbono y 400 kJ de calor. Este calor es necesario para que los microorganismos vivan y crezcan. Para alcanzar una transformación rápida del azúcar en etanol, se necesita de un soporte adicional de crecimiento, nutrientes minerales, así como también condiciones óptimas de temperatura y pH. Muchos procesos son realizados a

niveles de temperatura entre 25 y 40°C. Este proceso es bien conocido por la extensa producción de bebidas alcohólicas.

1.5.1.2 Producción del sustrato

Para la fermentación, se necesita que la azúcar esté en una solución acuosa. Por lo tanto el azúcar tiene que ser extraído a partir de la biomasa que contiene azúcar, es decir, de la caña de azúcar y remolacha y/o debe ser producida a partir de biomasa de almidón, tales como las obtenidas del grano y papas o las de la celulosa como la de la madera.

- Biomasa que contiene azúcar: la biomasa debe ser extraída directamente de la caña y la remolacha y por lo tanto estas dos especies son las más ampliamente empleadas para este propósito. La caña de azúcar es una hierba que crece principalmente en condiciones climáticas tropicales, la que contiene un líquido dulce que es fácilmente removible mediante presión, en una cantidad cercana al 30% en peso de la caña fresca. La fibra que queda se llama bagazo, la que es utilizada posteriormente como biocombustible sólido, para la producción de energía necesaria para mantener un molino de azúcar o planta de producción de alcohol. Después de mucha preparación y pasos del proceso este líquido puede ser usado como materia prima para la fermentación alcohólica. El azúcar de la remolacha, la cual crece en climas temperados, es cortada en pequeños pedazos, desde la cual el azúcar es extraída por medio de agua aplicada en contracorriente a la dirección del flujo de los trozos. Los productos remanentes de la planta pueden ser usados como alimento para el ganado.
- Biomasa que contiene almidón: cereal, maíz, papas, entre otros, los cuales son polisacáridos que consisten en largas cadenas de módulos de glucosa. Para producir azúcar del almidón, el polisacárido debe ser descompuesto en simples anillos de polisacáridos mediante procesos enzimáticos. No existe un proceso químico típico de producción ya que depende de la variedad de almidón con el que se trata. Para cada materia prima, se desarrolla y optimiza un proceso, porque las materias a menudo son usadas para la producción de bebidas alcohólicas. En muchos casos sin embargo, se adiciona agua al material picado o molido. A medida que se crece, el almidón se transforma en una pasta, a la cual se le adiciona la

enzima correspondiente adaptada al tipo de biomasa. Bajo las condiciones correctas, el almidón se transforma en azúcar, la que posteriormente es utilizada para la fermentación alcohólica.

 Biomasa que contiene celulosa: la celulosa es uno de los elementos más importantes en las plantas, así como el almidón, la celulosa está hecha con cadenas de azúcares. Por lo tanto la celulosa puede ser cortada en partes más pequeñas de azúcar, ya sea por procesos biológicos como no biológicos. Los primeros están basados en enzimas especiales, pero son relativamente lentos e ineficientes. Los procesos no biológicos, son llevados a cabo mediante hidrólisis con un catalizador ácido.

1.5.1.3 Fermentación

La alimentación que contiene azúcar, luego es inoculada con levadura. La operación continua es usualmente hecha en plantas de pequeña producción de espíritu tales como bebidas, y en régimen discontinuo para las plantas de gran producción de etanol como materia prima para la industria química. Después de la fermentación, la levadura se remueve del lodo y es reciclada.

1.5.1.4 Producción de Alcohol puro

Después de la fermentación, el material contiene un 8-10% de alcohol, el resto corresponde principalmente a agua, residuos de azúcar o almidón y material orgánico. Luego se realiza una destilación para purificar el producto, usando una columna de alcohol crudo. El resultado es una mezcla alcohol-agua con una alta cantidad de alcohol (más de 80%) y un lodo con un contenido insignificante de alcohol, el cual es usado como alimento para ganado o fertilizante. Esto es también posible para la producción de biogás. Esta tecnología es desarrollada en gran escala en el mundo.

A lo mejor, la destilación y rectificación alcanzará entre un 95-96% de etanol puro. Los combustibles para motores necesitan de una pureza de 99,9%, la que se puede alcanzar mediante pasos adicionales, llamados absolutación. Aquí se adiciona un tercer químico a la

mezcla alcohol-agua, produciendo una mezcla de alcohol-químico y agua-químico. Luego el químico es removido de ambas mezclas y reutilizado.

1.5.1.5 Usos

En motores, el etanol se puede sustituir completa o parcialmente por la gasolina, aunque el valor calorífico bajo del etanol es más bajo que la gasolina como se puede apreciar en la Tabla 1.2. La combustión del etanol, sin embargo, requiere de un menor volumen de aire. Por lo tanto, el valor calorífico de la mezcla presionada dentro del cilindro es más o menos la misma para el etanol y el gas. Ésta es la razón por la cual un motor que utiliza etanol produce el mismo poder que un motor que utiliza gasolina.

Los motores de combustión interna deben ser adaptados para el etanol, porque esta muestra un comportamiento de combustión distinto a la gasolina. Los kits de adaptación han sido utilizados en diferentes países, por ejemplo Brasil. Bajo los precios actuales del petróleo, el etanol puro es una alternativa de alto precio, así como también requieren redes de distribución modificadas y algunos problemas como la retención de agua durante el almacenaje. En algunos países, sin embargo, el etanol se mezcla con gasolina como máximo en un 10%, lo que hasta la fecha no ha generado problemas en los motores ni en los sistemas de distribución, además el etanol puede ser convertido en etil-butil-éter terciario (ETBE, por sus siglas en inglés) como un aditivo reductor de la polución para la gasolina.

| Propiedad | Etanol | Gas | | |
|--------------------------------------|--------|-----------|--|--|
| Composición en % | | | | |
| Carbono | 52 | 86 | | |
| Hidrógeno | 13 | 14 | | |
| Oxígeno | 35 | 0 | | |
| LHV en MJ/kg | 26,8 | 42,7 | | |
| En MJ/I | 21,3 | 32 | | |
| Densidad 15°C [kg/L] | 0,794 | 0,72-0,78 | | |
| Viscosidad 20°C [mm ² /s] | 1,5 | 0,6 | | |
| Punto de Ebullición [°C] | 78 | 25-215 | | |
| Punto inflamación [°C] | 12,8 | -42,8 | | |
| Temperatura de Ignición [°C] | 420 | 300 | | |
| Calor de Vaporización [kJ/kg] | 904 | 380-500 | | |

| Tabla 1.2:"Propiedades | seleccionadas d | e combustibles" |
|------------------------|-----------------|-----------------|
|------------------------|-----------------|-----------------|

| Mínimo volumen de aire [kg/kg] | 9 | 14,8 |
|--------------------------------|---|------|
|--------------------------------|---|------|

1.5.2 Digestión anaerobia

Durante la digestión anaeróbica, el material orgánico es descompuesto en un ambiente libre de oxígeno por medio de bacterias que producen un gas que contiene aproximadamente dos terceras partes de metano y otra tercera parte de dióxido de carbono más algunas impurezas. Tal descomposición ocurre en la naturaleza, por ejemplo en el fondo de los lagos y los páramos en los sedimentos que contienen material orgánico, en los vertederos y basureros donde la fracción orgánica de la basura se convierte en gas de vertedero.

1.5.3 Biogás

El biogás es un gas combustible producido por la fermentación anaerobia de la biomasa, que se basa en la transformación de la materia orgánica, a través de una serie de reacciones bioquímicas en presencia de microorganismos, en un gas cuyos principales componentes son el metano (CH₄) y el dióxido de carbono (CO₂).

El denominado gas de síntesis, o Syngas, es un combustible que se obtiene mediant e una combustión incompleta de la biomasa a alta temperatura (gasificación). En la literatura, es posible encontrar numerosas definiciones alusivas al potencial energético de la biomasa, las cuales consideran distintos parámetros para clasificar la probabilidad de su uso como combustible.

Entre estas se puede mencionar el potencial teórico, determinado por la cantidad completa de biomasa producida o generada sin considerar las restricciones técnico-económicas; el potencial disponible que corresponde al biogás que es posible producir, teniendo en cuenta la capacidad de recolección y su uso alternativo; luego el potencial técnico que considera la cantidad de energía térmica y eléctrica que es posible producir aplicando criterios de eficiencia y restricciones tecnológicas de conversión; El potencial económico determinado por la cantidad de biogás producido en escenarios de rentabilidad económica, por lo que es solo una fracción del potencial anterior, en este punto es importante señalar que es multivariable, entre estos, la ubicación geográfica y factores propios del proyecto; y finalmente el potencial implementable, el cual considera restricciones tales como marcos legales y normativa vigente, logísticas, entre otras.

1.5.3.1 Tipos de biogases combustibles

Se entiende por biogases combustibles, aquellos que se obtienen tanto por la degradación bioquímica de la biomasa (biogás), como también los gases producidos por la degradación termoquímica de la biomasa (gas de síntesis).

El biogás es un gas combustible que se genera ya sea en medios naturales, como también en los artificiales, por las reacciones de biodegradación de la materia orgánica, en presencia de microorganismos (bacterias metanogénicas, acidogénicas, etc.), en condiciones anaeróbicas.

Este gas está compuesto principalmente por metano –que tiene un pureza entre 50% y 75% – y dióxido de carbono –entre 25% y 45%– además de otros gases con presencia menor al 2%.

La diferencia de proporción relativa entre estos gases está determinada por las características de la materia orgánica que se degrada en su producción (sustrato) y las

condiciones del proceso. Su poder calorífico en tanto, también depende de la composición, por lo que éste puede variar entre 18840 [kJ/m³] y 28260 [kJ/m³]. [11]

Resumiendo, es posible decir que el biogás es un combustible equivalente al gas natural diluido, que además tiene impurezas (sulfuro de hidrógeno, trazas de amoníaco y siloxanos), que requieren ser retirados para poder ser utilizado en los motores de combustión.

El gas de síntesis, o Syngas, es un combustible obtenido por la combustión incompleta de la biomasa a alta temperatura (gasificación), quedando compuesto por monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, metano y otros elementos en distintas proporciones. Su composición y poder calorífico, por tanto también dependen del tipo de biomasa de la que proviene, su contenido de humedad y del agente gasificante empleado para su obtención. El poder calorífico del Syngas va desde los 4500 a los 10500 kJ/m³. [12]

1.5.3.2 Sustratos para producción de biogases combustibles

En la Figura 1.8, se muestra esquemáticamente los diferentes recursos orgánicos biomasa- que pueden ser utilizados como sustrato para obtener biogases combustibles en los sectores objetivos del estudio, es decir: agropecuario, silvícola y acuícola.



Figura 1.8:"Recursos Orgánicos como sustrato para la obtención de biogases combustibles"

1.5.3.3 Sustratos básicos

Además de degradar la entrada orgánica, y mantener el sistema libre de aire, es necesario además, nutrientes para la bacteria y la ausencia de sustancias peligrosas, patológicas e inhibidoras para lograr tener éxito en su producción.

En la digestión anaeróbica, la materia orgánica es degradada por tres tipos diferentes de bacteria: las fermentativas, las acetogénicas y las metanogénicas. La primeras dos tipos de bacterias degradan los compuestos orgánicos complejos de la biomasa en intermediarios simples, Figura 1.9, estos intermediarios son luego convertidos en metano y dióxido de carbono por las bacterias metanogénicas.

La digestión anaeróbica depende de un equilibrio dinámico entre los tres tipos de bacteria, el cual es fuertemente afectado por la temperatura. Muchos digestores operan en condiciones de temperatura mesofílica (entre 15-35°C) con un peak de actividad bacterial de alrededor de 35°C. Otras operan en régimen termofílico, con un peak de actividad de 55°C. Sobre las temperaturas de peak de acción microbial, se producen actividades metabólicas superiores a las del régimen. El valor de pH, la composición de la biomasa en relación a los compuestos de la biomasa fácilmente degradable y las velocidades de carga de la alimentación también afecta el balance bacterial también.



Figura 1.9:"Esquema del sistema Anaerobio"

Para una fermentación óptima, los valores de pH deben estar entre los 6,8 y 7,2, los cuales a menudo son mantenidos por el uso de buffers.

La composición del biogás producido es típicamente cercana a un 66% de metano y un 34% de dióxido de carbono. Adicionalmente el biogás contiene trazas de sustancias tales como sulfuro de hidrógeno H₂S, dependiendo de la composición de la biomasa, las condiciones del proceso y otros parámetros. El poder calorífico inferior del biogás, el cual depende principalmente del contenido de metano, se encuentra en rangos desde los 14-29 [MJ/m³].

Los rendimientos esperados del biogás por los diferentes sustratos son dados en la Tabla 1.3.

Los sustratos ya digeridos como el estiércol líquido y excrementos muestran, en general, un menor rendimiento que el material fresco. La viabilidad económica, sin embargo depende de la velocidad con la que se realicen estos procesos.

| Material | Rendimiento de biogás [m³/t mat. orgánica seca] | Material | Rendimiento de biogás [m³/t mat. orgánica seca] |
|--------------------------------|---|---|---|
| Estiércol líquido de vacuno | 250 | Contenido internos (vísceras) | 420-520 |
| Estiércol líquido de cerdo | 480 | Paja | 300-350 |
| Excrementos de pollo | 450 | Hierbas de papa | 560 |
| Residuos y lodos | 400 | Hojas de remolacha | 550 |
| Desechos orgánicos de casas | 170-220 | Residuos alimenticios | 80-120 |
| Desechos de grasa | 1040 | Aguas residuales de industria cervecera | 500 |
| Desechos de plantas verdes | 550 | Aguas residuales de industria del azúcar | 650 |

Tabla 1.3:"Rendimiento de Biogás para diferentes sustratos"

1.5.3.4 Producción de Biogás

La bacteria utiliza relativamente una pequeña parte de energía de la biomasa para su supervivencia, y también se produce un poco de calor, haciendo que el proceso de conversión del material orgánico en biogás sea bastante eficiente. Para asegurar las condiciones óptimas para el proceso, con un buen acceso de la bacteria al material orgánico maximizando los rendimientos del gas, es necesario que el material orgánico esté en un lodo con un contenido de agua superior a dos tercios. Para optimizar las velocidades de producción, el lodo debe ser mantenido a temperaturas entre los 28-35°C o 50-70°C, los que corresponden a rangos apropiados para diferentes especies bacteriales. La conversión ocurrirá a bajas temperaturas, pero esencialmente se detiene a los 10°C.

En Europa, la principal tarea de esta ruta de conversión es tratar los desechos y residuos orgánicos para reducir los costos de reducción de material, la producción de energía es solo un subproducto, en muchos casos.

La alimentación típica para la producción de biogás es el material orgánico disponible a cero o bajo costo. Hay una gran ventaja si ésta se encuentra con un alto contenido de agua, (en algunos casos, significativamente más que 90% de agua), como lodos de desechos, desperdicios animales, residuos de algún tipo de producción agrícola y de la industria de procesamiento de alimento.

En las plantas de biogás, la preparación de la materia de alimentación es importante. Es necesario que la alimentación esté en contenedores de corto tiempo de residencia, la sedimentación de materiales contaminantes (como la arena), la reducción del material en pequeños trozos, mezclando diferentes fuentes de materia prima para maximizar el rendimiento y el calor necesario para mantener el nivel de temperatura. Luego la mezcla es bombeada dentro del contenedor de biogás o el reactor donde se lleva a cabo la fermentación anaerobia. Para una operación exitosa, la bacteria debe estar siempre bien mezclada con el material orgánico. También es necesario una buena distribución de temperatura dentro del reactor. El biogás es extraído por arriba del reactor, y después de la remoción de impurezas como el agua, es almacenado antes de usarlo como fuente de energía.

El material digerido se remueve desde el reactor y almacenado en un tanque donde se suele producir una pequeña cantidad adicional de biogás. El material digerido es usado como fertilizante, porque éste contiene nitrógeno que originalmente viene en la materia prima.

Desde que la tecnología del biogás ayuda a cerrar el ciclo de los nutrientes, ha aumentado la importancia del manejo de residuos ambientalmente amigable. En China, tanto los desechos humanos como los de los animales son ingresados a los digestores de biogás que se encuentran en su casa, dándole una función higiénica así como también energética.

La Figura 1.10 muestra una planta de biogás comúnmente usada en los países europeos, como Dinamarca, Alemania, y Austria. Los desechos animales proveniente de los establos son mezclados, almacenados por un corto tiempo, calentados y bombeados dentro del reactor de biogás. El mezclado es llevado a cabo mediante un motor eléctrico de movimiento lento.



Figura 1.10:"Ejemplo de una planta de biogás que usa desechos de animales como alimentación en Austria"

1.5.3.5 Usos

El biogás se puede usar en un hervidor, estufas, o motores para la producción de calor, poder mecánico y/o electricidad. Una parte del calor y de la electricidad producida es a menudo parcialmente aplicado al calentamiento del material y de la que sale de la planta. Este la disposición más ampliamente usada en los países industrializados del sistema de producción de biogás. Alternativamente o adicionalmente, el biogás puede ser alimentado a la red local de gas natural, pero para hacerlo es necesario una mejora del biogás para cumplir con los estándares requeridos para la red de gas. Tales procesos se realizan en Suiza y Suecia, por ejemplo. El uso del biogás como combustible de transporte es posible y se ha demostrado, pero no es claro en el presente si esas opciones serán más importantes en el futuro.

En los países en vías de desarrollo, el uso del biogás para cocina e iluminación se ha vuelto común en áreas que disponen del clima apropiado, suficientes animales para proveer los desechos orgánicos, y acceso a fondos de capital de bajo costo para construir los digestores. La tecnología es más simple que la usada en instalaciones de gran escala, por ejemplo, no involucran un sistema de calentamiento y dependen de la preparación manual de la materia prima. Esto resulta en bajos rendimientos de biogás, altos costos operativos por unidad de energía, y bajo o cero producción durante la temporada fría.

Las instalaciones de escala comunitaria, suministran de gas a muchas casas, son usadas en muchos países asiáticos, pero las experiencias de uso son muy variadas respecto a la localidad donde se encuentren. Finalmente las plantas de gran escala, similares a las utilizadas en los países industrializados, también son usadas por países en desarrollo en las granjas de cerdos y otras instalaciones con materia prima disponible afín a los procesos de producción de materia prima.

1.5.3.6 Descripción general del mercado del Biogás

A nivel mundial, el principal uso del biogás es en la generación eléctrica, empleando motores de combustión interna, es decir, aquellos motores que obtienen energía mecánica a partir de la energía química del combustible -como lo es el biogás- que arde dentro de una cámara.

La utilización de biogás para la producción eléctrica se debe a que los sustratos usualmente están lejos de los centros de consumo de energía térmica (ciudades e industrias) y que el costo de transportar electricidad es muy inferior al de transportar directamente cualquier gas combustible, y aún más, es posible aprovechar el calor de los gases de escape de los motores y/o del agua de refrigeración (cogeneración).

El biogás también tiene otros usos, pero estos dependen en gran medida del nivel de purificación u optimización (up-grading) que se realiza, entre los cuales es posible encontrar el uso doméstico, como la calefacción, la cocina; la inyección a la red de distribución de gas, o también con fines para transporte, para lo que es necesario que el biogás tenga un nivel de pureza de la mezcla del orden de 97% o superior en metano a condiciones estándar [13].

En los países donde se ha implementado masivamente la generación eléctrica mediante el uso de biogás desde hace ya unos años, tales como España, Alemania y Canadá, cuentan con programas gubernamentales de estímulo, tales como la venta de electricidad a un precio garantizado, subsidios al proyecto o programas de financiamiento de la inversión.

A nivel nacional el principal sustrato usado actualmente para generar biogás en los sectores relevantes sujeto a estudio, sea agropecuario, silvícola y acuícola, son los purines de cerdo, aunque también existen algunos proyectos que utilizan guanos de aves, RILES, y residuos agroindustriales, y en mucha menor medida los cultivos de maíz, tunas y purines de bovinos.

1.5.3.7 Una mirada

La biomasa como combustible continuará siendo importante localmente alrededor del mundo, de la misma manera que suben los precios de petróleo y de gasolina a medida que pasa el tiempo, se empleará tecnologías más modernas y eficientes para la conversión de biomasa en energía en muchas formas, con un uso extendido para la cogeneración de potencia.

En los países desarrollados, el crecimiento económico guiará a un aumento de en la escala de energía de los hogares hacia los combustibles líquidos y gaseosos para cientos de

millones de personas, por muchas décadas todavía habrá mil millones o más de las personas pobres quienes no podrán cambiar aún el uso de combustibles tradicionales no procesados.

Instar al cambio de esas personas hacia alternativas limpias y más eficientes, podría tomar grandes esfuerzos que sin duda involucrarán nuevas tecnologías, subsidios, y educación. También hay muchos usos atractivos usos para la biomasa en el comercio y las aplicaciones industriales en pequeña escala para los países en desarrollo (Larson, 2000)

Hay prospectos para tecnologías de conversión de la biomasa para líquidos y gases, como la aplicación del proceso Fischer-Tropsch para crear gas de petróleo liquificado (LPG) a partir de residuos de cultivos, que muestran un potencial, pero que no puede ser evaluados con exactitud. Podrían el petróleo y los precios del gas permanecer altos durante un largo período, sin embargo, esto debiese ser suficiente incentivo para desarrollar tales alternativas de la biomasa.

Finalmente, si se desarrollan esfuerzos para reducir las emisiones de carbono a través de impuestos, subsidios, y otros incentivos, los combustibles a partir de biomasa, se convertirán mucho más atractivos.

Como mucho, alrededor de la mitad de la energía mundial podría ser provista en 2050 por los derivados de la biomasa, de acuerdo a algunas estimaciones (Goldenberg et al, 2000).

1.6 Bibliografía

- [1] Plombin, Ch, & Hugosson, B. Trendsetter report N° 2003:3, "Biogas as vehicle Fuel: an European overview". Estocolmo, 2003
- [2] Persson, M. Jönsson, O, & Wellinger, A. "Biogas upgrading to vehicle fuel standars and grid injection, task 37; Energy from biogas and landfill gas. IEA Bioenergy, 2006
- [3] Chamy Rolando. Vivanco, Elba. "Potencial del Biogás: Identificación y clasificación de los distintos tipos de biomasa disponible en Chile para la generación de biogás"

Proyecto ERNC en Chile, Comisión nacional de Energía y Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (CNE/GTZ). 2007, Pág. 67 y 77.

- [4] Grupo Editorial EDITEC. "Metrogas: Explorando las oportunidades del biogás" "Electricidad, la revista energética de Chile". 11, 2010. Consultado el 10, 2013. http://www.revistaei.cl/reportajes/explorando-las-oportunidades-del-biogas/.
- [5] Goldemberg, José y Teixeira, Suani "Renewable Energy-Traditional biomass vs. modern biomass." Energy Policy, 07, 2004, 711-714.
- [6] Consejería de Agricultura y Pesca, "Potencial energético de la biomasa residual agrícola y ganadera en Andalucía" Edita: Junta de Andalucía, Depósito Legal:SE-3339-2008 "Secretaría General de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural", 11, 2008, pág. 18
- [7] "Experience Curves for Energy Technology Policy" OECD, International Energy Agency, IEA, 12, 2000
- [8] Smith, K.R. "Biofuels, Air Polution and Health: National burden of disease in India from indoor air pollution." Editor: Plenum New York, 11, 2000.
- [9] Kaltschmitt, M. Reinhardt, G, Stelzer, T "Life cycle analysis of biofuels under different environmental aspects.." Biomass Bioenergy, 12, 1997, 121.
- [10] Kaltschmitt, M. Rosch, C. Dinkelbach, L. "Biomass Gasification in Europe." European Commission, DG XII, 12, 1998.
- [11] "Biogás" Wikipedia, The Free Encyclopedia. 07, 2011. Consultado el 01, 2014. http://en.wikipedia.org/wiki/Biogas.
- [12] "Syngas." Wikipedia, The Free Encyclopedia. 03, 2003. Consultado el 01, 2014. http://en.wikipedia.org/wiki/Syngas.
- [13] Blumberga, D., Kuplais, Ģ. Veidenbergs, I. Dāce, E. "Benchmarking method for estimation of biogas upgrading schemes". Latvian Journal of Physics and Technical Sciences, 07, 2009, pág. 24.

CAPITULO 2: SISTEMAS DE CAPTURA DE CO₂

2 Sistemas de captura de CO₂

2.1 Introducción

La composición aproximada del biogás se estima en 60% de metano (CH_4), 35% de dióxido de carbono (CO_2), 4% de vapor de agua y un máximo estimado de 1% de ácido sulfhídrico (H_2S). Estos compuestos diferentes al metano pueden resultar perjudiciales para los equipos

que finalmente utilizan biogás, causando problemas de corrosión, o simplemente disminuyendo la eficiencia del equipo, ya que el metano es el único compuesto con propiedades combustibles.

Además, dependiendo de la procedencia del biogás, puede contener ciertos compuestos que pueden resultar nocivos para la salud de las personas. Por esto, cuanto mayor sea la concentración de metano en el biogás, mejor será su aprovechamiento como fuente alternativa de energía segura y sustentable.

Dependiendo del proceso o la aplicación de la central eléctrica de que se trate, hay tres caminos por los cuales es posible captar el CO_2 generado por: un combustible fósil primario (Carbón, gas natural o petróleo), por una biomasa o por una mezcla de estos combustibles. [1]. Dichas vías de captura son representadas en la Figura 2.1.

- 1. Pre-combustión (previa a la combustión, eliminando el carbono del combustible)
- 2. Post-combustión (posterior a la combustión, desde la chimenea)
- 3. Oxi-combustión (u oxígeno gas)

Todos ellos requieren una fase de separación del CO_2 , H_2 u O_2 del flujo de gas (como el gas de combustión, el gas de síntesis, el aire o el gas natural sin refinar). Estas fases de separación pueden llevarse a cabo por medio de solventes físicos o químicos, membranas, absorbentes sólidos o mediante separación criogénica. La elección de una u otra tecnología de captación depende, en gran parte, por las condiciones del proceso en que deba aplicarse. Los actuales sistemas de captación posterior y previa a la combustión para las centrales eléctricas podrían captar entre el 85 y el 95% del CO_2 que se produce.



Figura 2.1:"Vías de Captura de CO₂ dependiendo de la etapa de avance"

A pesar de que es posible lograr una mayor eficiencia en el proceso de captación, los equipos de separación serían de un tamaño considerablemente mayor, utilizarían más energía y resultarían más costosos. La captación y la compresión necesitan, aproximadamente, entre el 10 y el 40% más de energía que la planta equivalente sin captación.

No obstante, la necesidad de sistemas adicionales de tratamiento de gas para eliminar contaminantes, como los óxidos de azufre y de nitrógeno, reducen el nivel del CO₂ captado a algo más del 90% [2].

2.2 Captura Post-Combustión

La Captura de post-combustión es un proceso análogo a la desulfuración de gases. Se trata de la eliminación de CO_2 del gas de combustión producido después de la combustión del combustible. Un esquema de la captura post-combustión es como el representado en la Figura 2.2



Figura 2.2:"Esquema general del proceso de Post-Combustión"

El método de Post-Combustión proviene de la captura de CO_2 desde gases provenientes por la combustión de combustibles fósiles y biomasa. En vez de ser descargados directamente a la atmósfera, el gas pasa a través de diferentes equipos que separan la mayoría del CO_2 el cual se alimenta a un depósito de almacenamiento y el gas remanente se descarga a la atmósfera [3], tal como se puede apreciar en la Figura 2.3.



Figura 2.3:"sistema de captura Post-Combustión"

En la mayoría de los casos, las plantas de energía operan a presión atmosférica y por lo tanto, la presión parcial de CO_2 en el gas de combustión es baja, además de usar aire (que contiene aproximadamente un 21% de oxígeno) para la combustión, y esto es lo que genera una baja presión parcial de CO_2 . Así, la captura de CO_2 desde un gas de chimenea es baja (la presión parcial del CO_2 es, por lo general, menor a 0,15 atm) [4].

La Tabla 2.1 presenta las condiciones de gas de combustión de diferentes situaciones, donde IGCC es el ciclo integrado combinado de gasificación (Integrated Gasification Combined Cycle), y el IRCC es el ciclo combinado integrado de reformación (Integrated Reforming Combined Cycle) [5].

| Gas do Combustión | Concentración de | Presión de la | Presión Parcial |
|---|-----------------------------|-----------------|--------------------------|
| Gas de combustion | CO ₂ %vol (seco) | Corriente [MPa] | de CO ₂ [MPa] |
| Calderas de gas natural | 7-10 | 0,1 | 0,007-0,010 |
| Turbinas de gas | 3-4 | 0,1 | 0,003-0,004 |
| Calderas de petróleo | 11-13 | 0,1 | 0,011-0,013 |
| Calderas de carbón | 12-14 | 0,1 | 0,012-0,014 |
| IGCC después de combustión | 12-14 | 0,1 | 0,012-0,014 |
| Síntesis de gas IGCC después de gasificación | 8-20 | 2-7 | 0,160-1,400 |
| Síntesis de gas IRCC después del reformado | 13-17 | 2-4 | 0,260-0,680 |

Tabla 2.1:"Condiciones del gas de combustión en diferentes equipos"

Esta baja concentración de CO_2 en los gases de chimenea implica que se deban manejar grandes volúmenes de gas, lo que implica el uso de equipos grandes y costosos. Una desventaja adicional de una baja concentración de CO_2 es que se deban utilizar solventes más poderosos para capturar el CO_2 y la posterior regeneración de estos solventes, y requiere una gran cantidad de energía, liberar el CO_2 .

Se puede incrementar la concentración de CO_2 usando oxígeno concentrado en lugar de aire para la combustión, en una caldera o en una turbina de gas. La quema del combustible en oxígeno puro presenta el inconveniente de que la temperatura de llama se hace excesivamente alta. La ventaja de una combustión en oxígeno es que el gas de chimenea tiene una concentración de CO_2 mayor del 90%, así que sólo se necesitaría un sistema simple de purificación de CO_2 . Sin embargo, el costo de producción de oxígeno es alto [6]. Es posible aplicar este sistema a todos los gases producidos por la combustión de cualquier combustible, pero las impurezas presentes en el combustible y en los gases de combustión, tales como SO_x , NO_x , particulados, HCI, HF, Hg y otros contaminantes metálicos, orgánicos e inorgánicos a niveles trazas, hace que los costos de la planta completa aumenten.

2.3 Captura Pre-combustión

En la captura pre-combustión, el CO_2 se recupera desde la corriente de proceso antes de que el combustible se queme, tal como se puede observar en la Figura 2.4.

Esto ha llevado al desarrollo de tecnologías de captura de combustión que producen corrientes de CO₂ concentradas, o que contengan altas presiones de CO₂ paras las cuales existen ya algunos procesos [4].

Una manera de incrementar la concentración y presión parcial de CO₂ consiste en hacer reaccionar el combustible con vapor (Reacción 2.1) y/u oxígeno (Reacción 2.2) para producir una mezcla, que consiste principalmente en monóxido de carbono e hidrógeno ("gas de síntesis") [5] [6].

$$C_x H_y + x H_2 0 \iff x C O + \left(x + \frac{y}{2}\right) H_2$$
 $R - 2.1$

$$C_x H_y + \frac{x}{2}O_2 \longleftrightarrow xCO + \frac{y}{2}H_2$$
 $R - 2.2$

El monóxido de carbono reacciona con el vapor en un reactor catalítico (reactor de conversión) para generar CO_2 e H₂ (Reacción 2.3) [5].

$$CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2 \quad \Delta H = -41 \frac{KJ}{mol} \qquad \qquad R - 2.3$$

Finalmente se remueve el CO₂ de la corriente usualmente mediante una absorción física o química y se obtiene un combustible rico en hidrógeno que puede ser utilizado en hervidores, turbinas a gas, motores, hornos y celdas de combustión [5].



Figura 2.4:"Sistema de captura Pre-combustión"

Un solvente físico absorbe selectivamente CO₂ sin una reacción química.

La carga que se puede alcanzar depende del solvente que se utiliza, la presión parcial de CO₂ en la corriente de gas y la temperatura, con altas presiones parciales y bajas temperaturas siendo las más condiciones más favorables. Con los solventes físicos, la capacidad es proporcional a la presión parcial de CO₂. Las vías de investigación y desarrollo para mejoras de procesos incluyen modificaciones en las condiciones de regeneración para recuperar el CO₂ a altas presiones, mejorando la selectividad para reducir las pérdidas de H₂ y desarrollar un solvente que tiene una alta carga de CO₂ a altas temperaturas. Los procesos comerciales de remoción basados en gas ácido que utilizan solventes físicos, tales como el Selexol, y el Rectisol, tienen tales características pero son de altos requerimientos energéticos debido a sus requerimientos de transferencia de calor. Pero se espera que demuestre su compromiso de alto rendimiento y bajo costo tecnológico en el corto plazo.

Otro solvente físico comúnmente utilizado es el carbonato de propileno. Los débiles enlaces del CO_2 y este solvente permiten que el CO_2 pueda ser separado en un equipo de stripping reduciendo la presión total, sin embargo, se necesita una alta eficiencia de los contactores liquido-gas y bajo requerimiento energético para la regeneración [7].

Algunos procesos que utilizan esta técnica, con algunos cambios de acuerdo a su tecnología son:

- a) Ciclo Integrado combinado de Gasificación (IGCC).
- b) Membranas.
- c) Ciclo Químico de Combustión y Gasificación.
- d) Procesos Auxiliares mejorados.

2.4 Procesos de captura Oxi-combustión

Una alternativa para capturar carbón de gas combustible es modificar el proceso de combustión para que haya una alta concentración de CO₂. Una prometedora tecnología para lograr esta Oxi-combustión, en la cual el combustible es quemado con una cantidad de oxígeno cercana al 95% mezclada con gas combustible reciclado. Para este efecto se hace uso de una unidad criogénica de separación de aire, para proveer oxígeno de alta pureza.

Este oxígeno de alta pureza se mezcla con el gas combustible previo a la combustión a la caldera para mantener las condiciones de combustión similar a una configuración que utiliza aire para la combustión.

Esto es necesario porque los materiales de construcción disponibles en este momento no pueden resistir las altas temperaturas resultantes de la combustión del carbón en atmósfera de oxígeno puro. Para una nueva unidad, podría ser posible utilizar un pequeño equipo rehervidor para incrementar la eficiencia.

La principal atracción de este proceso es que produce un gas combustible consistente predominantemente en CO_2 y agua, la cual es fácilmente removible mediante condensación, y el CO_2 remanente puede ser purificado relativamente con bajos costos.

El acondicionado del gas combustible, consiste en el secado de CO_2 , remoción de O_2 para prevenir la corrosión de las líneas, y posible remoción de otros contaminantes tales como Ar, N₂, SO₂ y NO_x.

El costo de la captura de carbón en una planta de Oxi-combustión debiera ser menor que una planta convencional de purificación, como resultado de la disminución del gas combustible y el aumento de la concentración de CO₂, pero el costo de la separación de aire y la recirculación de gas combustible reduce significativamente los beneficios económicos.

Para reducir drásticamente el costo de la Oxi-combustión, los sistemas deben ser desarrollados para reducir el costo de producción de oxígeno. Para tales efectos algunas empresas están utilizando una membrana transportadora de oxígeno hacia la caldera, aprovechándose de que a altas temperaturas el oxígeno difunde a través de la membrana, bombeando aire al material cerámico para que se queme el combustible en el horno. PRAXAIR, empresa que realiza este proceso, estima que este arreglo podría aumentar la eficiencia térmica para un sistema de gas natural desde un 87% a 95% [8].

La Figura 2.5 muestra un diagrama de captura de CO₂ mediante el proceso de Oxicombustión.





Figura 2.5:"Sistema de Captura Oxy-Combustión"

2.5 Procesos de absorción Post-Combustión

Se trata de la familia de tecnologías más maduras, recogida de la experiencia de separación desarrollada en procesos industriales muy conocidos de obtención de: gases, acero, amoniaco, etc. También en la industria del petróleo es un proceso habitual para purificación del gas o petróleo. Un sistema totalmente implantado a nivel industrial es el de la absorción química mediante aminas (monoetanolamina MEA o similares). Los radicales libres de la amina hacen que el CO₂ se combine con ella dando un compuesto que necesita muy poca energía para descomponerse y regenerar la amina.

Los principales inconvenientes del uso de este procedimiento en las centrales de generación de energía son tres:

- Uso de oxígeno por encima del estequiométrico lo que hace que este reaccione con la amina produciendo efectos corrosivos importantes.
- Reacción de las aminas con los óxidos de nitrógeno y azufre productos de la combustión, dando lugar a sales que aumentan la pérdida de absorbente.
- Salida de humos a altas temperaturas que producen la degradación de la amina y reduce su rendimiento.

Los dos últimos puntos se pueden aminorar situando la absorción por aminas después del proceso catalítico de reducción de óxidos de nitrógeno (necesita 350 °C) y la desulfuración de gases con lo que la temperatura baja en torno a los 50 °C. El problema de corrosión se solventa utilizando concentraciones bajas de la disolución de amina (20-30%) y mediante el uso de inhibidores.

Como tecnologías menos desarrolladas pero que representan líneas emergentes que habrá que considerar en un futuro próximo se encuentran los sólidos regenerables y las membranas.

La primera de ellas se basa en el proceso de fisisorción que se puede producir al pasar una corriente de mezcla de gases a través de un sólido poroso con una gran superficie específica, como puede ser el carbón activo con más de 1000 m² de superficie por gramo.

Una vez producida la adsorción del CO_2 , el sólido se puede regenerar mediante variaciones de presión y/o temperatura. Los principales problemas que presenta este sistema son la baja capacidad de adsorción de estos sólidos lo que exigiría grandes instalaciones y, sobretodo, la falta de capacidad selectiva del absorbente. El uso de membranas semipermeables para la separación de CO_2 de otros gases con mayor tamaño de molécula puede representar un sistema sencillo y de bajo coste aunque la experiencia actual es muy limitada para el CO_2 , aunque no es así para separación de otros gases como el hidrógeno.

Otro proceso en vías de desarrollo es la criogenización o destilación del CO₂. Básicamente, el proceso consiste en el enfriamiento de gases hasta llegar a su licuación y posterior separación de estos. La experiencia está basada en la industria del nitrógeno. La principal ventaja de este sistema consiste en la obtención de CO₂ en estado líquido lo que facilitaría su posterior transporte y almacenamiento. Por el contrario, el gran consumo energético sería su principal inconveniente.

2.5.1 Sistemas de Absorción

Los sistemas de absorción química en la actualidad representan la opción más preferida para la captura de post-combustión de los sistemas de absorción química de CO₂. Ha estado en uso desde la década de 1980 y una de sus utilidades es la captura de CO₂ provenientes de las plantas de amoniaco, y por tanto, son una tecnología comercialmente rentable, aunque no a la escala requerida para las centrales eléctricas.

Se separa el CO₂ del gas de combustión que pasa por el gas de combustión a través de un sistema de lavado continuo. El sistema consta de un absorbedor y un dispositivo de desorbedor [9].

La Figura 2.6 muestra un esquema típico de un sistema de absorción que consta de un sector absorbedor y otra sección donde se realiza la desorción y consecuentemente la recuperación del material absorbente [10].

Para ello se utilizan compuestos químicos (aminas y nuevos absorbentes en investigación) con gran afinidad de compuestos ácidos (CO₂, por ejemplo) y se usan como solventes

formulados, en una mezcla especial para atenerse a la tarea de separación. Algunos de ellos también contienen activadores para promover la transferencia de masa en la absorción.



Figura 2.6:"Diagrama esquemático del sistema de Absorción"

2.5.2 Detalle del proceso de reacción química

Las etapas del proceso se describen básicamente en el esquema de la Figura 2.7 y a continuación se detallan las etapas del sistema.

- 1. El gas que contiene el CO₂ se pone en contacto con un absorbente líquido capaz de capturar el CO₂.
- 2. El absorbente cargado con CO₂ se transporta a otra torre donde se regenera mediante cambios de temperatura o presión y libera el CO₂.
- 3. El absorbente regenerado se envía de nuevo el proceso de captura de CO₂.
- 4. Para contrarrestar las pérdidas de actividad del absorbente, se introduce siempre nuevo absorbente.



Figura 2.7:" Esquema del detalle de absorción química"

2.6 Sistemas basados en aminas

2.6.1 Generalidades

Las aminas son compuestos químicos orgánicos que se consideran como derivados del amoníaco (NH₃) y resultan de la sustitución de uno o varios de los hidrógenos de la molécula de amoniaco por otros sustituyentes o radicales. Según se sustituyan uno, dos o tres hidrógenos, las aminas son primarias, secundarias o terciarias, respectivamente. Las estructuras de estas especies son presentadas en la Figura 2.8, a continuación.



Figura 2.8:"Estructuras de aminas por tipos"

Ejemplos comunes de aminas:

- Aminas primarias: etilamina, anilina, etc.
- Aminas secundarias: dimetilamina, dietilamina, etilmetilamina, etc.
- Aminas terciarias: trimetilamina, dimetilbencilamina, etc.

En la utilización de las alcanolaminas como solución para la absorción del CO₂, una de las más importantes que se ocupan para este proceso son las siguientes: Monoetanolamina (MEA), Metildietanolamina (MDEA), 2-Amino-2-metilpropanol (AMP), Piperazina (PIPA), diglicolamina (DGA), dietanolamina (DEA), diisopropanolamina (DIPA), cuyas estructuras se pueden apreciar en la Figura 2.9.



Figura 2.9:"Estructuras de algunas alcanolaminas más utilizadas para procesos de absorción"

Cada una de ellas al menos tiene un grupo hidroxilo y otro amina. En general se puede considerar que el grupo hidroxilo sirve para reducir la presión de vapor e incrementar la solubilidad en agua, mientras que el grupo amina da la alcalinidad necesaria a la solución para causar la absorción del gas ácido.

A continuación se dará algunas propiedades relevantes de algunas amidas que se utilizan en el proceso de absorción.

2.6.1.1 Monoetanolamina

Las soluciones acuosas de monoetanolamina, las cuales han sido utilizadas durante mucho tiempo en la eliminación del CO_2 y H_2S del gas natural, han sido reemplazadas por otros sistemas más eficientes; particularmente para el tratamiento de gas natural a alta presión. No obstante, la monoetanolamina es aún el solvente preferido para el tratamiento de gases que contienen CO_2 . Este es especialmente óptimo cuando el gas se trata en condiciones de baja presión y se requiere una alta captura de CO_2 .

Otras ventajas de su aplicación son su alta alcalinidad y su facilidad de descarga que hace que pueda ser regenerado fácilmente.

También es apreciable un mayor índice de corrosión que en la mayoría de las otras aminas, especialmente si la solución excede del 20% en peso y está altamente cargada de gas ácido. Este hecho limita la carga de la MEA con el gas ácido en el caso en que exista una presión parcial alta de gas ácido. Este hecho se contrarresta con el uso de inhibidores de la corrosión. Sin embargo su principal problema es la formación de productos de reacción irreversible lo cual provoca pérdidas de este producto químico como absorbente en los procesos.

En general estos inhibidores son efectivos para la captura del CO_2 , permitiendo que se puedan utilizar soluciones de MEA de hasta un 30% en peso. Otra desventaja de la MEA es el alto calor de reacción con el CO_2 (sobre un 30% más que las soluciones de DEA). Esto hace que se necesite mayor energía para la regeneración en los sistemas de MEA y seguido por otro lado su relativa alta presión de vapor causa pérdidas por vaporización; aunque este problema puede ser fácilmente subsanado con un tratamiento de lavado sobre el gas tratado. Las plantas de recuperación de CO_2 permiten un máximo de un 10% [14] de productos de degradación de la amina libre, por lo que este valor es considerado para la tasa de recambio de MEA.

2.6.1.2 Dietanolamina

Las soluciones acuosas de dietanolamina (DEA) han sido también utilizadas para el tratamiento de gases de refinerías que contengan una cantidad apreciable de COS y CS₂.

La baja presión de vapor de la dietanolamina la hace adecuada para la operación a baja presión ya que sus pérdidas por vaporización son mínimas. Esta solución necesitará que se aplique vacío en la destilación para la regeneración cuando la solución está contaminada, lo que da lugar a numerosas reacciones irreversibles con el CO₂ formando productos de degradación corrosivos. Por este motivo la DEA no sería adecuada para el tratamiento del CO₂ como gas ácido sin el uso de inhibidores

2.6.1.3 Dietanolamina de metilo MDEA

Es un líquido de color amarillo claro, incoloro o amarillo pálido con un olor a amoniaco. Es miscible con agua, alcohol y benceno. Dietanolamina metilo también se conoce como N-metil dietanolamina y más comúnmente como MDEA. Tiene la fórmula $CH_3N(C_2H_4OH)_2$. MDEA es una amina terciaria y se utiliza ampliamente como un agente edulcorante en química, refinería de petróleo, la producción de gas de síntesis y gas natural. Este compuesto no debe ser confundido con el MDEA drogas de nombre similar.

La popularidad de MDEA como solvente para el tratamiento de gas se debe a varias ventajas que tiene sobre otros alcanolaminas, especialmente su capacidad para eliminar preferencialmente H₂S de corrientes de gas amargo, en plantas de gasificación de carbón y proceso Claus (recuperación de azufre). La MDEA puede eliminar casi completamente el azufre de una corriente ácida pero sólo puede eliminar el 30% del CO₂ contenido.

Puede ser usada en una concentración del 60% en disolución por su baja presión de vapor, además es resistente a la degradación térmica y la degradación química, los productos no son corrosivos y el calor de reacción es bajo.

2.6.1.4 Diglicolamina DGA

También es conocido como 2-(2-aminoetoxi)-etanol. El tratamiento de gas con aminas se refiere a un grupo de procesos que utilizan soluciones acuosas de varias aminas para eliminar el sulfuro de hidrógeno (H₂S) y dióxido de carbono (CO₂) de gases. Es un proceso usado en refinerías de petróleo, plantas petroquímicas, plantas de procesamiento de gas natural y otras industrias. El proceso también se conoce como eliminación del gas ácido y endulzamiento.

Los procesos dentro de las refinerías de petróleo o de las plantas de gas natural que eliminan el sulfuro del hidrógeno y/o los mercaptanos se refieren comúnmente como procesos de endulzamiento porque los productos que se obtienen no tienen dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. Los procesos consisten en la absorción del gas por soluciones químicas acuosas de amina a presión y a temperatura ambiente.

Este solvente es en muchos aspectos muy similar a la MEA, excepto en que su baja presión de vapor permite su uso en concentraciones mayores, típicamente entre el 40% y el 60%;

por lo tanto se necesitan un menor ratio de circulación y un menor consumo de vapor al compararlo con la MEA.

2.6.2 Funcionamiento de los procesos de absorción con aminas

Los procesos de absorción en los métodos de captura por post-combustión hacen uso de la naturaleza reversible de una reacción química en un solvente acuoso alcalino, usualmente una amina, con un gas ácido.

La reacción del CO_2 con la MEA involucra una serie de procesos físicos y químicos que pueden ser descritos a través de los siguientes pasos: ionización del agua presente en el solvente, hidrólisis e ionización del CO_2 disuelto, protonación de la alcanolamina y formación del carboanión. Tales reacciones están representadas a continuación desde la 2.4 a la 2.7:

• Ionización del Agua

$$H_2 0 \longleftrightarrow H^+ + 0 H^ R - 2.4$$

Hidrólisis e ionización del CO₂ disuelto

$$CO_2 + H_2O \longleftrightarrow HCO_3^- + H^+ \qquad R - 2.5$$

• Protonación de la alcanolamina

$$RNH_2 + H^+ \longleftrightarrow RNH_3^+ R - 2.6$$

• Protonación del carboanión

$$RNH_2 + CO_2 \longleftrightarrow RNHCOO^- + H^+ \qquad R - 2.7$$

En términos generales, la absorción de CO₂ en MEA puede ser descrita mediante una absorción física seguida de una reacción irreversible de segundo orden, como se indica en la Ecuación 2.1. [11]

$$R_r = k[CO_2][MEA] \qquad Ec. 2.1$$

En las nuevas tecnologías usadas para la captura de CO₂ a menudo se utiliza una mezcla de diferentes aminas. Éstas incluyen mezclas MEA-piperazina, MDEA-piperazina y N-metildietanolamina y trietilentetraamina.

Las aminas usadas para la captura de CO₂ se reciclan, pero una porción menor de las aminas se degradan o se emiten al aire. Las aminas que se emiten son inestables en el ambiente natural y, por lo tanto, se degradan en sustancias tóxicas para la salud humana, vegetación y el medio ambiente. Entre ellas se pueden nombrar aldehídos, amidas, nitrosaminas, nitraminas [12].

Luego de enfriar los gases de combustión, éstos se ponen en contacto con el solvente en el absorbedor. Las temperaturas de operación de este absorbedor se encuentran típicamente entre 40° y 60°C. El CO₂ se absorbe y reacciona con el solvente para posteriormente abandonar el absorbedor. El solvente rico en CO₂ ya absorbido se bombea al tope de una torre de stripper (o regeneración) luego de haber sido calentado en un intercambiador de calor. La regeneración del solvente se lleva a cabo en el a elevadas temperaturas (100°C – 140°C) y a presiones no mayores que la atmosférica.

Se suministra calor al rehervidor para mantener las condiciones de regeneración. Esto conlleva a grandes gastos energéticos como resultado de calentar el solvente, de manera tal de proveer el calor necesario para la desorción. El CO₂ abandona la torre de regeneración. El solvente "limpio", el cual contiene una concentración baja de CO₂ se bombea a la torre de absorción luego de ser enfriado por un intercambiador de calor. Los equipos restantes se utilizan para mantener el solvente en condiciones debido al resultado de la degradación de ésta, contaminación debido a productos provenientes de la corrosión y otras partículas. Un lecho de carbón activado actúa como filtro, controlando la degradación y la corrosión. [1]

Los parámetros claves que determinan una buena operación técnica y económica son los siguientes: [3]
- Flujo de gas de combustión: el caudal de gases de combustión que se quieran tratar va a determinar el tamaño de los equipos, los cuales representan una parte importante del costo total.
- Contenido de CO₂ en los gases de combustión: dado que los gases de combustión se encuentran normalmente a presión atmosférica, la presión parcial del CO₂ es de 3 – 15 [kPa]. Para estas condiciones lo mejor es utilizar solución acuosa de aminas para la absorción.
- Eliminación de CO₂: la recuperación de CO₂ con este sistema se encuentra en torno al 80 – 95%. Se debe elegir el óptimo, ya que en una recuperación más alta llevarán asociados más costos de inversión en la columna y de consumo de energía.
- Caudal de disolvente: el caudal de solvente determina el tamaño de los demás equipos aparte del absorbedor. Para un disolvente dado, el caudal será fijado por la eliminación de CO₂ necesaria.
- Requerimientos de energía: la mayoría de la energía consumida proviene de la regeneración del solvente y de la energía utilizada por las bombas y sopladores. La compresión del CO₂ para transporte y almacenamiento también consume mucha energía. Se necesitan aproximadamente 4 [GJ/ton CO₂] para el proceso de desorción [13].
- Refrigeración: la refrigeración es necesaria para que los gases de combustión y el disolvente estén dentro de los niveles de temperatura adecuados del proceso. Además, se requiere refrigeración del gas que abandona la columna de Stripping para recuperar el disolvente en el proceso de extracción.

2.6.3 Concentración de aminas en solución

La elección de la concentración de aminas suele ser bastante arbitraria y normalmente se hace a partir de la experiencia de la operación.

Típicamente el rango de operación de la MEA varía de un 12% en peso a un máximo de 32% en peso. Es importante hacer notar que al utilizar una concentración mayor a la recomendada, 32% y más, es necesario adicionar inhibidores de corrosión y el único gas a tratar debe ser CO₂.

Las soluciones de DEA que se utilizan para el tratamiento de gases de refinería, contienen entre un 20% y 25% en peso. Estas concentraciones aumentan entre el 25% y el 35% para la purificación de gas natural.

Las concentraciones de DGA, normalmente contienen de un 40% a 60% en peso y las de MDEA oscilan en un rango de 35% a 55% en peso.

Es importante señalar que aumentando la concentración de la amina generalmente se reduce el ratio de circulación de la solución de la planta y por lo tanto los costes de la planta. Sin embargo el efecto no es tan grande como cabe esperar, la razón es que la presión de vapor del gas ácido sobre una solución más concentrada para ratios molares de gas ácido/amina equivalentes.

Por otra parte cuando se trata de absorber la misma cantidad de gas ácido con un volumen más pequeño de solución, el calor de reacción hace aumentar la temperatura, y en consecuencia aumenta la presión de vapor del gas ácido sobre la solución.

El efecto de aumentar la concentración de amina en una planta de operación específica que utiliza DGA al 15% en peso para la captura de gas ácido se muestra en la Figura 2.10.



Figura 2.10:"Efecto de la Concentración del DGA en la capacidad máxima de una planta y solución de carga neta en una gran planta comercial"

2.6.4 Posibles efectos medioambientales

La literatura disponible muestra que las aminas y productos de la degradación de aminas pueden tener algunos efectos negativos en la salud (irritación, sensibilización, cancerigenosidad, genotoxicidad). Las aminas también pueden ser tóxicas para animales y organismos acuáticos, por la acidificación de los medioambientes marinos. Estos impactos representan el peor escenario, y los posibles impactos son dependientes fuertemente de las aminas que son utilizadas en el proceso de captura de CO₂ y las cantidades de aminas que se liberan al aire.

La MEA, es a día de hoy la amina más común en los procesos de captura de CO₂, tiene una relativa alta biodegradabilidad, y en sí misma no tiene efectos adversos en la salud de los seres humanos, animales, vegetación y organismos acuáticos. Las emisiones de nitrógeno y amoniaco transportadas por el aire, provenientes de la descomposición de las aminas, puede sin embargo, si se emiten en altas concentraciones, causar eutrofización y acidificación. Otras aminas comúnmente usadas para la captura de CO₂ como AMP (2-amino-2-metilpropanol), MDEA y PIPA son eco-toxicológicos y tienen baja biodegradabilidad, y tienen un impacto medioambiental más alto que el MEA.

Una vez que son emitidas al aire desde las plantas capturadoras de CO₂, las aminas comienzan a degradarse a otros productos, de los cuales existen una gran variedad, y

muchos de ellos no tienen efectos ambientales negativos. Las nitrosaminas podrían ser los productos de degradación más adversos para el ambiente, ya que pueden causar cáncer y contaminar agua potable, entre otros. Es importante hacer notar que estas consecuencias representan el peor escenario teórico a la máxima emisión de las plantas de capturas.

2.7 Sistemas de captura de CO₂ basado en Carbonatos

Se puede observar que la concentración óptima para este caso estaría alrededor del 50% ya que el efecto del aumento de la concentración se ve compensado por la pérdida de la solubilidad del ácido [9].

El carbonato de potasio, K_2CO_3 , se usa para la remoción de CO_2 en corrientes a altas presiones, como endulzamiento de gas natural o producción de hidrógeno mediante la síntesis de amoníaco [13].

Este sistema se basa en la capacidad de que un carbonato soluble reacciona con el CO_2 para formar bicarbonato, que luego de ser calentado libera el CO_2 y se revierte a carbonato. La principal ventaja de este proceso por sobre los basados en aminas es que el requerimiento energético es significativamente menor [14]. Sin embargo estos procesos están limitados por la selectividad y las bajas tasas de absorción bajo las condiciones de operación presentes en una central eléctrica de carbón. Una manera de mejorar la absorción de CO_2 en K₂CO₃ es mediante la promoción de una amina [13].

Actualmente se encuentra en desarrollo un sistema basado en K_2CO_3 , en el cual el solvente se promueve con el catalizador piperazina (PZ). La piperazina (PZ) es una diamina que, en contraste con las aminas comunes como MEA, puede teóricamente, reaccionar con 2 moles de CO_2 por mol de amina. Junto a una solución de carbonato de potasio, este solvente tiene una capacidad potencial mayor de absorción de CO₂. A esto se suma que dos grupos aminos y una alta constante de disociación como ácido (pKa) también favorecen a una alta tasa de absorción. Además la piperazina es menos sensible a la degradación por oxidación que la MEA

El sistema K_2CO_3 /PZ (5 molar K_2CO_3 ; 2,5 molar PZ, como catalizador) tiene una tasa de absorción 10 - 30% más rápida que una solución al 30% de MEA y características favorables al equilibrio.

Un beneficio es que el oxígeno es menos soluble en solventes K_2CO_3 / PZ; sin embargo, la piperazina es más cara que el MEA, así que el impacto económico será aproximadamente el mismo. Los análisis indican que los requerimientos energéticos son aproximadamente un 5% más bajos con una capacidad máxima de carga del 40% contra un 30% para el MEA [14].

La absorción química de CO_2 en soluciones acuosas de carbonato de potasio y piperazina puede ser descrita a través del siguiente mecanismo: hidrólisis y ionización del CO_2 disuelto (Ecuación 2.1), disociación del K_2CO_3 en agua y posterior formación del bicarbonato (Reacción 2.8 y 2.9, respectivamente) y formación del anión carbamato y bicarbamato (Reacciones 2.10 y 2.11, respectivamente).

$$K_2 C O_3 \longrightarrow 2K^+ + C O_3^{2-} \qquad \qquad R - 2.8$$

$$KHCO_3 \longrightarrow K^+ + HCO_3^- \qquad \qquad R - 2.9$$

$$PZ + HCO_3^{-} \longrightarrow PZCOO^{-} + H_2O \qquad \qquad R - 2.10$$

$$PZC00^{-} + HC0_{3}^{-} \longrightarrow PZ(C00^{-})_{2} + H_{2}0 \qquad R - 2.11$$

2.8 Sistemas biológicos de captura de CO₂

Los sistemas de captura biológicos son otro potencial para el mejoramiento de la tecnología de captura del CO_2 . Estos sistemas basan su funcionamiento en reacciones naturales del CO_2 en organismos vivientes. Una de las posibilidades es el uso de enzimas. Un sistema basado en enzimas, que logra la captura y liberación del CO_2 mediante la imitación del

mecanismo del sistema respiratorio de los mamíferos, el que se desarrolla por la enzima carbozima, representada en la Figura 2.11.

Este proceso, que utiliza anhidrasa carbónica (CA) en una fibra que contiene una membrana líquida, a escala de laboratorio ha demostrado el potencial de capturar alrededor de un 90% del CO₂ seguido por una regeneración a condiciones ambientales. Esto representa una gran ventaja por sobre el proceso de absorción con MEA, además el proceso con CA tiene un pequeño calor de absorción [14].

La tasa de disolución de CO_2 en agua está limitada por la tasa de hidratación de éste, mientras que la capacidad de transporte de CO_2 está condicionada por su capacidad buffer. Agregando la enzima CA a la solución acelera la tasa de formación de ácido carbónico; el CA tiene la habilidad de catalizar la hidratación de 600.000 moléculas de dióxido de carbono por molécula de CA por segundo, siendo su máximo teórico de 1.400.000. Este alto número minimiza la cantidad de enzima requerida [14].



Figura 2.11:"Esquema del proceso de permeación que utiliza la Carbozima"

2.9 Sistemas de separación mediante membranas

Este tipo de tecnología se utiliza comercialmente para remover CO_2 de corrientes de gas que tienen una alta presión y una alta concentración de CO_2 . Las membranas que se utilizan actualmente se basan en un sistema híbrido membrana – solvente. La membrana provee una gran área superficial por volumen para la transferencia de masa entre la corriente gaseosa y el solvente, lo que resulta en un sistema muy compacto [3].

Este método evita la necesidad de cambios de fase. Las membranas para la absorción de gases constan de un líquido de absorción en contacto con un lado de una membrana porosa con objeto de proveer una gran superficie de contacto y evitar mezclar el gas con el líquido.

La separación se basa en la distinta velocidad de difusión de diferentes gases. El CO_2 , siendo una molécula triatómica, puede separarse con relativa facilidad de moléculas diatómicas como O_2 y N_2 .

Las membranas para la separación de 2 gases pueden dividirse en dos tipos: Membranas orgánicas y membranas inorgánicas.

- Membranas orgánicas: son apropiadas para la separación de CO₂ de N₂ incluyen materiales derivados de la celulosa, polisulfona, poliamidas y poliimidas.
- Membranas no orgánicas: son químicamente estables y apropiadas para operación a presión elevada, pero son más caras que las de tipo orgánico. Ejemplos de este tipo de membranas son las membranas porosas inorgánicas, como membranas cerámicas, membranas de óxidos metálicos y membranas inorgánicas no porosas, tales como membranas metálicas. Debido a que la diferencia de tamaño y masa de N₂ y CO₂ es pequeña, las membranas no orgánicas porosas no son adecuadas para la separación de CO₂ de gases de combustión. En la configuración con una membrana, ésta separa los gases de combustión en un permeado rico en CO₂ y una fracción pobre en CO₂. La segunda es descomprimida en una cámara de expansión y liberada, subsecuentemente, a la atmósfera.

El permeado rico en CO_2 comprimido a una presión de 8 [MPa]. El permeado obtenido en un sistema consistente de una membrana solamente produce un permeado rico en CO_2 diluido con N_2 . Éste no es un resultado deseable, ya que el CO_2 se condensará al ser comprimido, mientras que el N_2 permanecerá en forma gaseosa.

En el sistema, el gas de chimenea pasa a través de un haz de tubos de membrana, mientras que la solución de amina fluye por el lado de la carcasa del haz. El CO₂ pasa a través de la membrana y es absorbido por la amina, mientras que las impurezas son bloqueadas por la amina, disminuyendo así la pérdida de amina como resultado de la formación de una sal estable. Después de abandonar el haz de tubos, la amina se regenera antes de ser recirculada.

Las ventajas de este sistema son que se evitan los problemas operacionales que ocurren en los sistemas convencionales de absorción donde las corrientes gaseosa y líquida se encuentran en contacto directo: foaming (espumamiento), flooding (inundamiento) y chanelling (canalización de flujo) [3].

Por otra parte las membranas utilizadas para separación de gas permiten que un componente en la corriente gaseosa difunda más rápido que otros. Hay varios tipos diferentes de membranas para separación de gases, incluyendo membranas inorgánicas porosas, membranas de paladio, membranas poliméricas y zeolitas. En el caso de membranas en las que no se pueden lograr altos grados de separación, es necesario que tengan múltiples etapas y/o el reciclo de una de las corrientes. Esto conduce a un incremento en la complejidad, consumos de energía y costos [4].

2.9.1 Separación a base de Membrana polimérica

Recientemente, Favre y colaboradores (Bounaeur et al, 2006; Favre, 2007) además de Wiley y sus compañeros de trabajo (Ho et al., 2006, 2008) publicaron los resultados de extensos cálculos que explorar la dependencia de los costes de captura de CO_2 en la selectividad de la membrana, la permeabilidad y el precio unitario. Para competir con las tecnologías de absorción de CO_2 basada en aminas proveniente de los gases de combustión, las membranas poliméricas deben tener selectividades de CO_2/N_2 (es decir, relaciones de permeabilidad) en el rango de 200. Con raras excepciones, las selectividades

de polímeros disponibles están muy por debajo de eso. Mientras que muchos tienen selectividades de 50-60, que tienden a ser menos permeable, es decir, sus flujos son bajos. Una vez más, la rentabilidad puede ser alcanzables sólo cuando la separación es promovida por un CO₂.

Han demostrado que por virtud de sus reacciones reversibles con CO_2 , que las aminas pueden aumentar la selectividad de CO_2 en membranas poliméricas hasta razones de CO_2/N_2 cercanas a 170. Si estos alentadores resultados son sostenibles durante períodos prolongados de funcionamiento, estos sistemas se merecen una seria consideración como candidatos para la captura de CO_2 en centrales térmicas de carbón.

2.10 Bibliografía

- [1] Thambimuthu, K et al. "Capture of CO₂". IPCC Special report on carbon dioxide capture and storage. Chapter 3, 2005.
- [2] Rubin, E et al. "La Captación y el almacenamiento de dióxido de carbono: Resumen para responsables de políticas y Resumen Técnico". Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático.
- [3] Thambimuthu, K et al."Capture of CO₂". IPCC Special report on carbon dioxide capture and storage. Chapter 4, 2005
- [4] Figueroa, J et al. "Advances in CO₂ capture technology-The US Department of Energy's Carbon Sequestration Program". International Journal of Greenhouse Gas Control" N°2, 2008.
- [5] Kothandaraman, A. et al. "Comparison of solvents for post-combustion capture of CO₂ by chemical absorption." Energy Procedia, 02, 2009.
- [6] "Putting carbon back into the ground". IEA GHG, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham UK, 02, 2001.
- [7] "Technical Report DE-FE26-03NT41994" Midwest Geological Sequestration Consortium (MGSC), National Energy Technology Laboratory. 2004.
- [8] Shah, M. et al "CO2 capture by membrane based oxy-fuel boiler" In: Proceedings of the 2006 Conference on Carbon Capture and Sequestration, Alexandria, VA. 2006.

- [9] Kohl, A. and R. Nielsen, "Gas Purification", Gulf Publishing Company. Houston, Texas, USA: 5th ed., 1997.
- [10] Metz, B. et al, "IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage", 2005.
- [11] Y.S Yu et al. "Multi-field synergy study of CO₂ capture process by chemical absorption". Chemical Engineering Science N° 65, 2010.
- [12] Shao, R. Stangeland, A. "Amines used in CO₂ capture Health and Environment Impacts". The Bellona Foundation. 09, 2009.
- [13] Öxmann, J. et al. "Post-combustion CO₂ capture from coal-fired power plants: Preliminary evaluation of an integrated chemical absorption process with piperazine-promoted potassium carbonate". International Journal of Greenhouse Gas Control N° 2, 2008.

CAPÍTULO 3: "LÍQUIDOS IÓNICOS"

3 Líquidos iónicos

3.1 Introducción

A la fecha, muchas reacciones químicas han sido llevadas a cabo con solventes moleculares. Por dos milenios, mucho del conocimiento de química que se tiene, se basa en el comportamiento de las moléculas en la fase de la solución en solventes de carácter molecular.

Recientemente, sin embargo, ha emergido una nueva clase de solventes, los denominados "Líquidos lónicos", los cuales, a menudo son fluidos a temperatura ambiente, y consisten completamente en especies iónicas.

Los líquidos iónicos tienen muchas propiedades fascinantes, las que los hacen de gran interés para los químicos ya que, tanto la termodinámica como la cinética de las reacciones en presencia de estas especies son diferentes a las que se dan con los métodos convencionales [1].

En general, los líquidos iónicos, son sales orgánicas, que usualmente consisten en: cadenas catiónicas largas, voluminosas y asimétricas; como piridiminas, imidazolio o iones fosfonios, además de un anión inorgánico como Cl-, BF_4^- , PF_6^- , etc. o un anión orgánico tal como el RCO_2^- [2].

La naturaleza del anión y el catión es lo que determina las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos, por lo tanto es posible alcanzar propiedades específicas escogiendo la combinación apropiada catión-anión, como resultado de la dependencia existente entre las propiedades y las estructuras de los iones que lo constituyen [3].

Las aplicaciones de los líquidos iónicos, comprenden varias de las áreas de la industria química, ya sea como medio de reacción, para la separación de fases gas-líquido, procesos de extracción y absorción de gas. Otras áreas de aplicación son el uso como electrolitos en baterías, solventes, lubricantes, espectroscopia de masas, nanomateriales y muchos más [4].

Para la presente revisión, se pone especial estudio del uso de los líquidos iónicos como solvente para la absorción de gases, con la finalidad de mejorar la economía y eficiencia general de los procesos de separación de gases [5].

El potencial de los líquidos iónicos de temperatura ambiente para reemplazar los solventes tradicionales, se atribuye a sus características singulares: baja presión de vapor, amplio rango de polaridades, alta resistencia térmica, y la capacidad de obtener una característica mediante un cambio en la estructura del ion [5].

3.2 Principales Aniones y Cationes utilizados

<u>Aniones</u>

| $\begin{array}{l} \left[A C _{4} \right]^{-} \\ \left[A _{2}C _{7} \right]^{-} \\ \left[A _{3}C _{10} \right]^{-} \\ \left[BF_{4} \right]^{-} \\ \left[BF_{4} \right]^{-} \\ \left[CF_{3}CO_{2} \right]^{-} \\ \left[CF_{3}SO_{3} \right]^{-} \\ \left[CF_{3}SO_{3} \right]^{-} \\ \left[CF_{3}SO_{2} \right]_{3}C \right]^{-} \\ \left[(CF_{3}SO_{2})_{3}C \right]^{-}$ | | Tetracloroaluminato Heptacloro dialuminato Decacloro trialuminato Tetrafluoruro borato Bromuro Tetra alquil Boro trifluorometil carbonato Triflato tris((trifluorometil)sulfonil)metil Cloruro tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato Tetracarbonato de cobalto Etil sulfato Dicianamidas Tetracloruro de Fierro Heptafluoruro de Fierro |
|--|---|--|
| $[C_2H_5SO_4]^2$ [N(CN) ₂]- [DCA]- | : | Etil sulfato Dicianamidas |
| [FeCl4]- [Fe2CL7]- [NO_1- | : | l etracioruro de Fierro Heptafluoruro de Fierro |
| $[N(SO_2C_2F_5)_2]$ - [beti]- $[N(SO_2CF_3)_2]$ - $[NTf_2]$ - | • | bis(perfluoroetilsulfonil)imida bis(triflurometilsulfonil)imida, bistriflamida |
| $[OAc]^{-}$ $[OTs]^{-}$ $[Ts]^{-}$ | : | $[CH_3C_6H_4SO_3]$ -, Tosilato |

| [PF ₆] ⁻ [PO₄ ³]- [SbF ₆]- [TfO] ⁻ | Hexafluorofosfato Fosfato Hexafloruro de antimonio Trifluorometilsulfonato |
|---|---|
| <u>Cationes</u> | |
| [C _n mim]⁺ | 1-alquil-metilimidazolio, ej: [C₂mim]⁺ o [Et-mim] etil- metilimidazolio. |
| [C _n py]⁺ | n-alquil-piridina |
| $[NR_XH_{4-X}]^+$ | Tetra Alquilamonio |
| $[PR_XH_{4-X}]^+$ | Alquilfosfonio |
| $[C_3HN_2R_1R_2]^{+}$ | 1,2 dialquil pirazolio |
| $[C_3H_3NSR]^2$ | n-alquil tiazolio |
| $[SR_1R_2R_3]$ | I rialquii suitonio |
| | N N dialquil pirroliding oi: [PMD]: 1 butil 1 motil pirroliding |
| | |

3.3 Líquidos iónicos: Generalidades

En contraste a los solventes moleculares orgánicos, los cuales solo contienen moléculas, los líquidos iónicos son líquidos compuestos en su totalidad de iones. Desde los últimos 10 años, los líquidos iónicos han tenido una creciente atención para la comunidad científica e industrial, lo que ha sido demostrado por el crecimiento exponencial en el número de publicaciones y patentes en el área.

El conocimiento que se tiene de los líquidos iónicos a la fecha, se basa en muchas combinaciones de cationes orgánicos y aniones orgánicos e inorgánicos.

Los líquidos iónicos tienen ventajas por sobre los solvente convencionales al permanecer líquidos en un amplio rango de temperaturas y al tener carácter no volátil. Es esta última propiedad la que les ha permitido el desarrollo como alternativa amigable con el medioambiente comúnmente conocido como "Solventes Verdes", incluso cuando su toxicidad y biodegradabilidad no ha sido siempre comprobada. De hecho, el gran interés en estos medios realmente se origina por sus únicos y fascinantes amplios rangos de propiedades fisicoquímicas [6]. Su polaridad ajustable, despreciable presión de vapor y su

habilidad de ajuste de solubilidad los hace completamente diferentes de los solventes clásicos orgánicos.

La diversidad de sus propiedades es demostrada por su extenso rango de potenciales aplicaciones, extendiéndose desde síntesis de drogas orgánicas hasta baterías de alta capacidad, nuevos productos químicos específicos, nuevos materiales y fluidos de ingeniería [7].

3.3.1 Por qué los líquidos iónicos son tan interesantes

Desde finales de los años 90, los líquidos iónicos han atraído la atención de los investigadores alrededor del mundo, por varias razones. Entre estas:

- Los Ll's han mostrado una nueva cara de la química. Antes de 1998, había relativamente pocos estudios acerca de estas especies a temperaturas bajos los 100°C en un ambiente líquido enteramente iónico, comparado con la química molecular.
- El potencial científico para la investigación de Ll's, es virtualmente ilimitado. Como dato hay más de 1500 Ll's reportados en la literatura científica, y en teoría, al menos son posibles de desarrollar 1 millón, además, hay casi un ilimitado número de sistemas de Ll's en teoría reproducibles mezclando dos o más Ll's simples.
- A diferencia de los solventes moleculares, los Ll's tienen una despreciable presión de vapor, y por lo tanto, no se evaporan bajo condiciones normales.
- Los Ll's son generalmente No-Inflamables, y muchos permanecen térmicamente estables a temperaturas más altas que los solventes moleculares orgánicos convencionales.
- Los Ll's tienen un rango más amplio de uso que los solventes moleculares.
- Los Ll's, tienen un amplio rango de solubilidad y miscibilidad. Por ejemplo, algunos son hidrofílicos, mientras que otros son hidrofóbicos.
- Tienen una amplia ventana electroquímica.
- Pueden ser usados como medio de reacción y/o catalizador para una gran cantidad de reacciones químicas.
- Estos líquidos pueden ser usados para separación y extracción de químicos desde solventes acuosos y moleculares orgánicos.

- Los Ll's, pueden ser fácilmente reciclados para su posterior uso como solvente y/o catalizador.
- Las propiedades físicas y químicas pueden ser ajustadas o adaptadas (a) cambiando los aniones y cationes, (b) diseñando funcionalidades específicas en los cationes y aniones, (c) mezclando diferentes líquidos iónicos más simples.
- Dado que los Ll's, tienen cationes y aniones, tienen una funcionalidad dual. Ellos por lo tanto, imparten una única plataforma estructural comparada con los líquidos iónicos. Consecuentemente, los Ll's, pueden ser explotados como solventes y nuevos materiales, para muchas aplicaciones, por ejemplo: electroquímica, química orgánica e inorgánica, bioquímica, ciencia de los materiales y farmacéutica, entre otras.
- Los Ll's podrían contribuir significativamente al desarrollo de "Química Verde" y "Tecnología Verde", por ejemplo:
 - ✓ Reemplazando a los solventes orgánicos inflamables, volátiles y tóxicos.
 - ✓ Reduciendo o previniendo los desechos químicos y polución.
 - ✓ Mejorando la seguridad de procesos químicos y productos.

3.4 Estructuras y componentes de los líquidos iónicos

Existe una gran cantidad de especies iónicas, tales como cationes y aniones para sintetizar los líquidos iónicos. Todas las propiedades de los líquidos iónicos están determinadas por la unión catión-anión, tamaño, geometría y distribución de cargas. En sales similares, un cambio en los tipos de iones influye modificando las propiedades físico-químicas tales como acidez, basicidad, carácter hidrofílico e hidrofóbico, y comportamiento de miscibilidad con agua. En general, los aniones son los que suelen controlar la miscibilidad en agua, pero el catión es el cual influencia la hidrofobicidad y la capacidad de formar puentes de hidrógeno [4].

3.4.1 Cationes

Los cationes de líquidos iónicos son estructuras orgánicas voluminosas con baja simetría [4], la mayor parte de estos cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo, heterociclos nitrogenados [8].

La geometría que presenta el catión influye en el punto de fusión. Al aumentar el tamaño y la simetría del ion, se genera una disminución del punto de fusión. Es esta propiedad la que junto a la estabilidad térmica especifican el intervalo de temperaturas en las que es posible utilizar el líquido iónico como solvente [4].

Los líquidos iónicos comúnmente se componen de los siguientes cationes orgánicos: 1alquil-3-metillmidazolio ($[C_nmim]^+$), N-alquilpiridina ($[Cnpy]^+$), u otros cationes de tetra alquilamonio o tetra-alquilfosfonio [9].

En la Figura 3.1, se muestran algunos cationes de común uso para formar líquidos iónicos, y donde se puede observar la estructura heterocíclica, con presencia de nitrógeno en su estructura, además de los otros elementos constituyentes, donde muchos son grupos alquiles, con diferentes largos de cadena, los que le entregan las consecuentes propiedades particulares a cada uno de ellos.



Figura 3.1: "Cationes de Líquidos lónicos comúnmente usados, Rn corresponde a los grupos alquilos"

3.4.2 Aniones

El segundo constituyente de los líquidos iónicos, los aniones, también determinan las propiedades que presentará cada LI, aun cuando tengan los mismos cationes. En general hay dos tipos de aniones para los LI's, los aniones fluorados y aquellos que no tienen un átomo de flúor, como el aluminio.

Los siguientes son algunos de los más comunes aniones citados en la literatura de líquidos iónicos:

- Haluros: Bromuro [Br⁻], Cloruro [Cl⁻].
- Nitratos: [NO₃]⁻
- Cloroaluminatos: [AlCl₄]⁻, [Al₂Cl₇]⁻
- Hexaflurofosfatos: [PF₆]⁻
- Tetrafluroboratos: [BF₄]⁻
- Alquilsulfatos: [RSO₄]⁻ ejemplo: etil-sulfato [C₂H₅SO₄]⁻
- Alquilcarboxilatos: [RCO₂]-, ejemplo: acetato, [CH3CO2]- también escrito [OAc].
- p-toluenosulfonatos: [CH₃C₆H₄SO₃]⁻ conocido como tosilato [OTs]⁻ ó [Ts]⁻

- triflurometilsulfonato: [CF₃SO₃]-, conocido como triflato [OTf]-
- bis(triflurometilsulfonil)imida: [N(SO₂CF₃)₂]- conocido como bistriflamida [NTf₂]-
- bis(perfluoroetilsulfonil)imida: [N(SO₂C₂F₅)₂]- conocido como [beti]-
- dicianamida: [N(CN)2]- o [DCA]-
- tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato: [(C₂F₅)₃PF₃]- o [FAP]-
- metales complejos: por ejemplo [Co(CO)₄]- y [SbF₆]-

3.5 Clasificación de los líquidos iónicos

La mayoría de los estudios de líquidos iónicos se han basado principalmente en los famosos AIL's, es decir los "Líquidos lónicos Apróticos", y que justamente son de los que se ha estado mostrando en los puntos anteriores. Este tipo de líquidos lónicos son los de estudio clásico, es decir, los que provienen de cationes no protonados y aniones, como por ejemplo $[C_2mim][BF_4]$, o $[C_4mim][NTf_2]$.

Pero en la actualidad, ha aparecido otro tipo, aquellos denominados PIL´s, "Líquidos lónicos Próticos", formados por la transferencia de protónica de un ácido que puede donar un protón, es decir, un Ácido de Brønsted (HA), hacia una base que puede recibir dicho protón, es decir, una Base de Brønsted (B), tal como lo muestra la siguiente Reacción 3.1:

$$HA + B \longrightarrow [BH]^+ + A^- \qquad R - 3.1$$

El ejemplo clásico de este tipo de líquido iónico prótico es el caso del Nitrato de Etil-Amonio $[C_2H_5NH_3][NO_3]$, el cual se forma tras la protonación de etil-amina, como se puede ver en la Reacción 3.2:

$$C_2H_5NH_2 + HNO_3 \longrightarrow [C_2H_5NH_3]^+ + [NO_3]^- R - 3.2$$

Otro ejemplo de líquido iónico prótico, es el 1-metilimidazolio-Tetrafluoroborato, que se puede apreciar en la Rigura 3.2 ([Hmim][BF₄]), el cual es preparado mediante la reacción de 1-metilimidazolio y ácido tetrafluoroborato. [Hmim][BF₄] una fuerte base de Brønsted.



Figura 3.2:"Líquido lónico 1-metil Imidazolio Tetrafluoroborato [Hmim][BF4]"

Los líquidos iónicos próticos, no necesariamente están constituidos en su totalidad por iones, ya que tales líquidos pueden contener un pequeño porcentaje de especies moleculares si la transferencia protónica está incompleta. Los PIL's suelen ser hidrosolubles, por lo que tienen alta movilidad en el medio.

Como se ha dicho, los PIL's tienen diversos orígenes, pero algunos de los más conocidos son los derivados de aminas (monoetanolamina, dietanolamina, o trietanolamina), y los derivados de los ácidos orgánicos (fórmico, acético, propiónico, butírico, isobutírico, y pentanoico), los cuales pueden ser observados en la Figura 3.3.

| PROTIC IONIC LIQUIDS | Formic acid | Acetic acid | Propionic acid H ₃ C OH | Butiric acid ^{H,C} | Isobutiric acid $H_{S}C$ | Pentanoic acid H _s c |
|----------------------------|----------------|----------------|--|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| Monoethanolamine | MEA-FOR | MEA-ACE | MEA-PROP | MEA-BUT | MEA-ISOBUT | MEA-PEN |
| Diethanolamine | DEA-FOR | DEA-ACE | DEA-PROP | DEA-BUT | DEA-ISOBUT | DEA-PEN |
| Triethanolamine | TEA-FOR | TEA-ACE | TEA-PROP | TEA-BUT | TEA-ISOBUT | TEA-PEN |

Figura 3.3:"Principales líquidos iónicos próticos usados"

3.5.1 Generaciones de líquidos iónicos

Los líquidos iónicos, son clasificados históricamente en tres generaciones, que van desde la primera, segunda y tercera generación, las cuales se ordenan de acuerdo a los elementos constituyentes y funciones.

3.5.1.1 Líquidos iónicos de Primera generación

La primera generación corresponde a los LI's de tipo haluroaluminato, que tienen por característica ser sensible al agua [6]. Los primeros ejemplos característicos de este tipo de líquidos son mezclas eutécticas (mezclas que tienen punto de fusión más bajo que los componentes) de cloruro de aluminio (III) y haluros de etil-piridina, en el año 1951.

Esta categoría también incluye a los líquidos iónicos cloroaluminato de dialquil-imidazolio de las investigaciones de Wilkes, en 1982, formados por cloruro de aluminio y cloruro de dialquil-imidazolio. Es importante mencionar que estos líquidos iónicos han sido ampliamente estudiados por la química orgánica [7].

3.5.1.2 Líquidos iónicos de Segunda generación

Son líquidos iónicos del tipo no-haluroaluminato. Han sido utilizados ampliamente en la química orgánica. Los primeros ejemplos fueron aquellos desarrollados por Wilkes y Zaworotko en 1992.

Esta clasificación incluye LI's de di-alquilimidazolio con aniones coordinados débilmente tales como el hexaflurofosfato $[PF_6]^-$ y tetrafluoroborato $[BF_4]^-$. Se creía que estos líquidos lónicos eran estables tanto en el aire como en el agua [6], pero luego de estudios se comprobó que pueden sufrir reacciones de hidrólisis bajo algunas condiciones, resultando en la formación del tóxico y corrosivo Ácido Fluorhídrico [10].

3.5.1.3 Líquidos iónicos de Tercera generación

La tercera generación corresponde a los líquidos iónicos específicos o con su nombre en inglés, TSIL's Task-Specific Ionic Liquids, especies químicas diseñadas con cationes y/o aniones con diferentes propiedades o reactividades. También son conocidos como líquidos iónicos funcionalizados.

Ejemplos de tales especies, lo son líquidos iónicos con cationes funcionalizados de imidazolio o trifenilfosfina, con ácido sulfónico (-SO₃H), tales como se muestra en la Figura 3.4. Estos líquidos iónicos acidificados fueron reportados por el año 2002 y usados como sistemas duales solvente-catalizador para un rango amplio de reacciones catalizadas por un ácido, tales como la esterificación.



Figura 3.4:" Líquidos iónicos funcionalizados de imidazolio y trifenilfosfina con ácido sulfónico respectivamente"

Ejemplos de Líquidos iónicos según su generación:

- 1° Generación de LI's AICI₄, Al₂CI₇, Al₃CI₁₀ sensibles al agua
 - FeCl₄, Fe₂Cl₇
- 2° Generación de Ll's PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , $CF_3SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, ($CF_3SO_2)_2N^-$, ($CF_3SO_2)_3C^-$
- 3° Generación de Ll's • Libre de iones haluros: $CH_3CO_2^-$, $C_6H_5SO_3^-$, $(RO)_2PO_2^-$, PO_4^{-3-} , HSO_4^- , RSO_4^- , SO_4^{-2-} , BR_4^- , $RCB_{11}H_{11}^-$

3.6 Síntesis de Líquidos lónicos

Desde los inicios de la década del 2000, están disponibles comercialmente numerosos líquidos iónicos a temperatura ambiente, desde cantidades como gramos hasta cantidades grandes como las toneladas.

Hacia finales de la década del 90, los líquidos iónicos a temperatura ambiente eran considerados como raros, de acuerdo a Welton. En esos días los líquidos iónicos eran sintetizados por los investigadores mismos. Por ejemplo los líquidos iónicos basados en No-Cloroaluminatos con cationes de dialquilimidazolio fueron reportados hacia el año 1992, pero les tomó dos años más para que fuese considerado dentro de la literatura científica, y otros cinco años más para que estuviesen comercialmente disponibles [11].

Todas las sales iónicas tienen puntos de fusión de 150°C o menos, y muchos son líquidos a temperatura ambiente. Así como aumentó el número de líquidos iónicos, también aumentó el número de métodos para sintetizarlos, tal como se puede observar en los procesos que siguen a continuación.

3.6.1 Alquilación o Neutralización

Los cationes alquílicos de muchos líquidos iónicos basados en amonio, imidazolio, piridinas y fosfonios son preparados por alquilación de un precursor adecuado, un nucleófilo, usando un agente alquilante tal como un halógeno-alcano o dialquil-sulfato.

Los líquidos iónicos basados en el ion imidazolio se derivan de la reacción de su correspondiente precursor, el haluro de 1-alquil-3-metilimidazolio, el que ya es un líquido iónico (con un punto de ebullición de 100°C), y cloroetano gaseoso comprimido. La Figura 3.5 muestra la reacción de alquilación directa descrita.



Figura 3.5:"Reacción genérica de alquilación directa mediante un haluroalquilato"

Dicha reacción se realiza en un autoclave, a una presión de 6 [atm] de nitrógeno y a 90°C, sin la adición de un solvente. La preparación de derivados de 1-alquilpiridina o el 1-alquil-2,3dimetilimidazolio, siguen el mismo método, comenzando desde la piridina o 1,2dimetilimidazol, respectivamente [9].

Los halogenoalcanos también son utilizados para alquilar piridinas en la preparación de sales de alquilpiridina, por ejemplo el [C₂py]Br] por la reacción de piridina y bromoetano.

En cuanto a la neutralización con ácidos de Brønsted (HX) se obtienen líquidos iónicos con bajo grado de pureza, debido a las trazas de alquilimidazolio o el mismo ácido. Este método se describe para la formación de líquidos iónicos basados en sulfatos, fosfatos o sulfonatos [12].

La Figura 3.6 muestra el proceso genérico de reacción de neutralización con ácidos de Brønsted.



Figura 3.6:"Síntesis de LI genérico usando un ácido de Brønsted "

3.6.2 Intercambio lónico

Muchos líquidos iónicos, por ejemplo los más estudiados como los tetrafluoroboratos y hexafluorofosfatos con cationes de dialquilimidazolio son sintetizados en procesos de dos pasos.

Primero, la sal halógena con el catión requerido se prepara por alquilación. Luego el anión halógeno es intercambiado con el anión requerido, típicamente por metátesis aniónica. En ésta preparación, los aniones son intercambiados entre una sal orgánica y una fuente aniónica, por ejemplo una sal metálica del grupo 1 (por lo general una sal de sodio) o sal de plata MY.

La metátesis de sal de haluro suele ser la vía más utilizada para la síntesis de líquido iónico, pero el intercambio iónico de los aniones produce subproductos de haluro (MX), los cuales con gran dificultad pueden ser eliminados por filtración, aún más cuando los Líquidos iónicos son hidrofílicos.

La reacción descrita en la Figura 3.7, es estequiométrica, por lo que se producen cantidades equimolares de MX [9].



Figura 3.7: "Síntesis genérica de alquilimidazolio vía metátesis"

3.6.3 Síntesis de Líquidos iónicos libres de halógenos

La síntesis de líquidos iónicos no haloaluminatos típicamente involucran dos pasos, el primero de los cuales utiliza un halogenoalcano como agente alquilante, por ejemplo el dimetilsulfato y dietilsulfato ((CH_3)₂SO₄ y (C_2H_5)₂SO₄), muy utilizados en la industria. El segundo paso, la metátesis aniónica, genera sales de halógenos indeseadas.

Los halogenoalcanos, especialmente aquellos que tienen un alto punto de ebullición son difíciles de separar de los productos al final de la reacción, además las sales de haluros producidas por reacciones de metátesis son altamente contaminantes, incluso después que han sido precipitados y removidos por filtración.

Estos contaminantes tienen un impacto dramático en las propiedades físicas de los líquidos iónicos, pueden envenenar y desactivar los catalizadores cuando los LI's son usados como solventes para transición de catálisis metálica.

El dimetoxi-carbonato (CH₃O)₂CO también se ha utilizado como agente alquilante para preparar LI's libres de halógenos [13], lamentablemente este método está limitado por la disponibilidad del ácido o sales de amonio. La Figura 3.8 muestra un proceso de alquilación utilizando dimetoxi-carbonato.



Figura 3.8:"Alquilación con dimetoxi carbonato"

Algunas veces, el LI resultante puede formar un sistema bifásico con el agua o una solución homogénea. Si el líquido forma un sistema bifásico con el agua, lo siguiente es realizar una extracción del haluro de la sal o del ácido. En cambio, cuando el líquido iónico es miscible en agua, ésta se retira en condiciones de vacío, adición de triclorometano y enfriamiento a 5°C para precipitar MX, y etapas de filtración. Los líquidos iónicos miscibles en agua preparados por ácido, se separan por filtración con agua, remoción a temperaturas elevadas y presiones reducidas [9].

3.7 Propiedades de los líquidos iónicos

3.7.1 Estabilidad térmica

Variados análisis, entre estos, análisis termogravimétricos muestran que la estabilidad térmica de muchos Ll's se encuentra bajo los 350°C [12]. La estabilidad depende de la fuerza de los enlaces heteroátomo de carbono e hidrógeno.

Los líquidos iónicos de catión fosfonios y aniones $[Tf_2N]$ - o $[N(CN)_2]$ - se descomponen en productos volátiles. El estudio de los productos de degradación indica que ocurre el proceso de Hoffman o reacciones de desalquilación, mientras que en forma contraria, los líquidos iónicos basados en cationes nitrogenados generan residuos al descomponerse incompletamente (los grupos "ciano" suelen mostrar comportamiento de polimerización) [12].

Por ejemplo los líquidos iónicos $[C_2mim][BF4]$, $[C_4mim][BF_4]$, $[NTf_2]$ de 1,2-dimetil-3propilimidazolio son estables hasta temperaturas de 445°C, 423°C y 457°C, correspondientemente.

3.7.2 Rango líquido

El rango líquido está relacionado con el rango de temperatura donde los Ll's permanecen líquidos, en general es la diferencia entre el punto de fusión y la temperatura de descomposición. Sin embargo, podría representar la diferencia entre el punto de congelación y el punto de ebullición, etc.

Los valores acertados de puntos de fusión y congelación pueden ser fuertemente afectados por la presencia de impurezas, por ejemplo, el punto de transición vítrea para el $[C_4mim][PF_6]$ varía entre 196K y 212K (-77 a -61°C) [14]. Valkenburg y asociados, estudiaron el comportamiento congelación-fusión de algunos Ll's contaminados con agua, y descubrieron que el $[C_2mim][BF_4]$ tiene dos exotermas de congelación a los 237K y 214K, por lo que observaron que el agua extiende el límite inferior de temperatura, asimismo como las impurezas de cloruro que tienen un efecto pequeño en el comportamiento congelación fusión de los Ll's estudiados.

3.7.3 Punto de Fusión

Dentro de los factores que influyen en el punto de ebullición son: la distribución, simetría de los iones, la habilidad que tienen para formar los puentes de hidrógeno e interacciones de van der Waals. Por ejemplo, la temperatura de fusión del NaCl es de 803°C, pero si se cambiase el catión de esta sal, es decir, el sodio por el 1-propil-3metilimidazolio, el punto de fusión baja hasta 60°C. Eso es lo que se produce al cambiar un catión inorgánico por uno orgánico.

De la misma manera, se comprobó mediante estudio, que el largo de cadena también influye en el punto de fusión, lo que se muestra en la Figura 3.9.



Figura 3.9:"Temperatura de transición de fase como función de la longitud de cadena para [Cnmim][BF₄]"

La figura 3.9 muestra la temperatura de transición de fase para distintos largo de la cadena alquílica, con valores desde n = 0 - 18. Los puntos son representados de la siguiente forma: □ Punto de fusión, • transición cristalina, ▲ transición congelación fusión

El punto de fusión es inversamente proporcional al aumento del tamaño del anión, lo que es ejemplo los puntos de fusión del 1-etil-3-metilimidazolio con los aniones [BF₄]- y [Tf₂N]- que son 15 y -3°C respectivamente. En la Tabla 3.1 se aprecia los puntos de fusión y transición cristalina para diferentes líquidos iónicos seleccionados.

| Líquido lónico | Punto de Fusión [K] | Transición cristalina [K] |
|---|---------------------|---------------------------|
| [C₄mim]Cl | 314 | 204 |
| [C₄mim]Br | - | 223 |
| [C ₂ mim][BF ₄] | 287 | - |
| [C₄mim][BF₄] | - | 188 |
| [C ₄ mim][NTf ₂] | 271 | 187 |
| [C₄mim][OTf] | 286 | - |
| [C₄mim][Metil] | - | 208 |
| [C₄mim][DCA] | - | 183 |

Tabla 3.1:"Puntos de fusión y temperaturas de descomposición térmica para un rango de LI 1-alquil-Imidazolio"

3.7.4 Presión de Vapor

En el año 2005, algunos investigadores se dieron cuenta que no había datos experimentales confiables de la presión de vapor y la dependencia de la temperatura de los Ll's. La falta de mediciones de presión de vapor a temperaturas sobre su descomposición térmica se debe a las fuertes interacciones culombicas de los iones de los Ll's.

La despreciable presión de vapor es una de las propiedades más celebradas de los Ll's, los cuales, por lo tanto generalmente no se evaporan en los tanques de reacción y no contribuyen a la polución del aire o causar problemas a la salud.

Incluso así, es posible hacer destilaciones de ciertos líquidos iónicos a alta temperatura y bajas presiones, lo que fue comprobado por Rebelo al someter Ll's como los basados en aniones de $[NTf_2]$ - y cationes de $[C_nmim]^+$ de cadena larga al destilarlos a temperaturas comprendidas entre su punto de ebullición y su punto de descomposición.

En general, los líquidos iónicos, principalmente los basados en el catión imidazolio con cadenas alquil cortas, tienen una presión de vapor despreciable a temperatura ambiente, por lo que muestran una baja o nula evidencia de ser posible destilarlos por debajo de sus puntos de descomposición térmica [15].

3.7.5 Viscosidad

Esta propiedad está determinada por las fuerzas de Van Der Waals y los enlaces de hidrógeno, así como también por las fuerzas electrostáticas. La viscosidad es la mayor desventaja de los Ll's, ya que afecta negativamente la transferencia de masa y los requerimientos energéticos para la mezcla de sistemas heterogéneos líquido-líquido.

En general, el rango de viscosidades de los Ll's van desde los 66 a 1110 [cP] entre los 20-25°C, es decir, 2 a 3 veces la viscosidad de los solventes orgánicos [12].

Al aumentar el largo de las cadenas alquil, se tiende a aumentar la viscosidad, efecto provocado por las mismas fuerzas de Van der Waals que suelen aumentar la energía requerida para el movimiento molecular, así también debido a la habilidades de los aniones de formar puentes de hidrógeno, por ejemplo los aniones fluorados como $[BF_4]^- y [PF_6]^- [19]$.

La Figura 3.10 muestra la viscosidad a una temperatura de 298[K] para algunos líquidos iónicos de uso común como función de la longitud de cadena, con "n" variable entre 2 y 8 carbonos.



Figura 3.10:"Viscosidad a 298K de algunos LI's comunes como función de longitud de cadena, n"

3.7.6 Densidad

Gran parte de los líquidos iónicos son más densos que el agua, con valores que van desde los 1 a 1,6 [g/cm³]. La densidad de los Ll's, depende de cuan cercanos se encuentran los iones empacados, y por lo tanto, también depende del tamaño y la forma de las interacciones de los iones.

Los estudios de esta propiedad sugieren que la densidad disminuye lentamente a medida que se incrementa la longitud de la cadena alquil en los cationes de alquilamonio, alquilimidazolio, alquilcarboxilatos. Además, se espera que las aminas primarias suelen tener densidades más altas que las aminas secundarias y terciarias [16].

La densidad decrece linealmente con un incremento de la temperatura [5]. En la Tabla 3.2, se presentan los valores de densidad a 25°C para diferentes especies seleccionadas.

| Líquido lónico | Densidad (g/cm ³) |
|---|-------------------------------|
| [bmim][BF ₄] | 1,120 |
| [bmim][PF ₆] | 1,368 |
| [bmim][Tf ₂ N] | 1,436 |
| [bmim][l] | 1,440 |
| [bmim][TfO] | 1,290 |
| [bmim][CF ₃ CO ₂ H] | 1,210 |
| [emim][Tf ₂ N] | 1,519 |
| [emim][NMs ₂] | 1,343 |
| [omim][PF ₆] | 1,237 |
| [omim][Tf ₂ N] | 1,320 |

Tabla 3.2:"Densidad de algunos líquidos iónicos comúnmente utilizados a 25°C"

La Figura 3.11, muestra la densidad de algunos líquidos iónicos a diferentes temperaturas desde 280 [K] a 370 [K], y donde se evidencia el decrecimiento de la densidad de acuerdo al aumento de temperatura.



Figura 3.11:"Densidad de LI's como función de la temperatura"

En la Figura 3.11, los líquidos iónicos están representados de la siguiente manera: ■ [bmim][BF4], + [bmim][DCA], •[AmIm][BF4], ▲ [3AmIm][BF4], X [OH-Im][BF4], ○ [Am-Im][DCA]]

3.7.7 Solubilidad y Polaridad

Aunque se dispone de una serie de parámetros con los que seleccionar el disolvente para una determinada aplicación, el más empleado para describir el comportamiento disolventesoluto es la polaridad [17].

Los conceptos de polar, apolar, no-polar, suelen estar relacionados con los valores de los parámetros de constantes dieléctricas y momentos dipolares. Debido a su naturaleza iónica y a su composición orgánica, los líquidos iónicos son capaces de disolver compuestos orgánicos, compuestos inorgánicos e incluso materiales poliméricos, pero el que los líquidos iónicos sean altamente polares no significa que sean completamente ciertos, ya que los líquidos iónicos se pueden preparar en variados rangos dependiendo su posterior uso.

Un claro ejemplo, se tiene para los líquidos iónicos basados en el catión 1-alquil-3metilimidazolio, $[C_n mim]^+$, en el cual la polaridad disminuye a través de la serie aniónica nitrito, nitrato, tetrafluorofosfato y hexafluorofosfato. La disminución en la polaridad se debe al aumento del tamaño del anión y, por ende, en una reducción en la densidad efectiva de la carga del anión.

3.7.8 Estabilidad en agua

En cuanto a la solubilidad, la elección del anión determina la miscibilidad del líquido iónico en agua, ejemplos de esto son los LI's $[C_n mim][PF_6]$ y $[C_n mim][(CF_3SO_2)_2N]$ que a temperatura ambiente son insolubles en agua, mientras que por otra parte, los LI's sintetizados a base de haluros, trifluoroacetatos, nitratos, son completamente solubles en agua, y otros que manifiestan solubilidad parcial, tales como los aniones $[BF_4]^-$ y $[CF_3SO_3]^-$.

Dependiendo del largo de la cadena alquil del catión, los líquidos iónicos pueden ser completamente miscibles en agua (por ejemplo, $[C_2mim][BF_4]$ y $[C_4mim][BF_4]$) o formar un sistema bifásico ($[C_nmim][BF_4]$, n>4) [9].

Los líquidos iónicos basados en hexafluorofosfato de 1-alquil-3-metilimidazolio suelen denominárseles como hidrofóbicos debido a que forman sistemas bifásicos con el agua, sin embargo, los líquidos iónicos $[C_{4-8}mim][PF_6]$ (Figura 3.12, n = 4 a n = 8) y $[C_{6-10}mim][BF_4]$ si muestran una tendencia a saturarse con agua (Figura 3.12, n = 6 a n = 10).

Como regla general, a modo de conclusión luego de estudios, los líquidos iónicos basados en [PF₆]- disuelven menos agua que los basados en [BF4]- y la solubilidad decrece al aumentar el largo de la cadena alquil [9].



Figura 3.12:"Contenido de agua porcentual en peso para LI's basados en [Cnmim] para [PF6]- y [BF4]-"

Los líquidos iónicos "hidrofóbicos" son higroscópicos. La Figura 3.13 muestra la absorción de agua desde el aire a temperatura ambiente para el [C₈mim][Cl], [C₈mim][NO₃], [C₄mim][BF₄] y [C₄mim][PF₆].

Una captación de 1% p/p (fracción molar de agua = 0,16) en 3 horas para el $[C_4 mim][PF_6]$ es importante. La presencia de agua en los líquidos iónicos basados en el anión hexafluoruro, $[PF_6]^-$ conduce a reacciones de descomposición produciendo HF [9]. (Δ) corresponde a $[C_8 mim][NO_3]$, (\mathcal{K}) a $[C_8 mim][CI]$, (°) a $[C_4 mim][BF_4]$ y (\Box) a $[C_4 mim][PF_6]$.



Figura 3.13:"Absorción de agua desde el aire atmosférico a temperatura ambiente en función del tiempo de exposición"

Las sales de imidazolio y amonio son hidrofílicas y, por lo tanto, podrían ocurrir reacciones de hidratación. Por otra parte, los LI's que contienen aniones halógenos muestran generalmente una baja estabilidad en agua, dando origen a productos tóxicos y corrosivos tales como HF y HCI. El grado en el cual la hidratación puede ser considerada un problema depende de la aplicación. Pequeñas cantidades de agua ocasionan la desactivación del LI cuando es utilizado como catalizador [4].

3.7.9 Conductividad

Como se ha estudiado, la conductividad de los LI's puros es relativamente baja, lo cual es un impedimento para progresar en numerosos campos de las aplicaciones electroquímicas.

Recientes investigaciones indican que la adición de pequeñas cantidades de agua al líquido iónico no implica a futuro fuertes modificaciones en la estructura de las vacancias, por lo que la conducción todavía depende de la existencia de cavidades en el interior del LI para ser ocupadas por los iones durante su interacción con el medio.

La siguiente Figura 3.14 muestra el comportamiento de la conductividad eléctrica respecto al porcentaje de agua en soluciones acuosas de etil-metilimidazolio y etil-piridina

- a) EMIM-AIBr₃ con x(AIBr₃)= 0,35 (●), EMIM-AIBr₃ con x(AIBr₃)= 0,60 (■) y EPYR-AIBr₃
 (○).
- b) EMIM-AlBr₃ (\Box), EMIM-BF₄ (\blacktriangle) y EMIM-ES (Δ)

La conductividad eléctrica se incrementa dramáticamente con un aumento de la cantidad de agua llegando a un máximo para finalmente disminuir. El valor de la conductividad eléctrica al peak es de 5 a 30 veces más alto que el valor que presenta el líquido iónico puro. Para la mayoría de los sistemas el peak se da al 50% en peso, el cual corresponde a la fracción molar del líquido iónico en la mezcla de alrededor de 0,12.

El acuerdo entre teoría y datos experimentales es pobre, lo que implica que la teoría más simple no aplica para las soluciones de líquidos iónicos [18].



Figura 3.14:"Comportamiento de conductividad eléctrica respecto al porcentaje de agua para distintas soluciones de Ll's"

3.7.10 Potencial de Ventana Electroquímica

La ventana electroquímica de una sustancia es el rango de voltaje en el cual la sustancia no es oxidada ni reducida. Esta propiedad es una de las características más importantes para identificar los solventes y electrolitos usados en aplicaciones electroquímicas. Así mismo, es un término utilizado para indicar el rango de potencial y diferencia de potencial. Se calcula sustrayendo el potencial de reducción (límite catódico) del potencial de oxidación (límite anódico).

La ventana electroquímica es una propiedad importante y juega un rol clave en el uso de líquidos iónicos en la electrodeposición de metales y semiconductores. La electrodeposición
de elementos y compuestos en agua está limitada por su baja ventana electroquímica de sólo 1,2[V].

Diferente es el caso de los líquidos iónicos, los cuales tienen una ventana electroquímica significativamente alta, por ejemplo, 4,15[V] para el [BMIm][PF₆] en un electrodo de platino, 4,10[V] para el [BMIm][BF₄] y 5,5[V] para el [BMP][Tf₂N] en un electrodo de carbono.

La amplia ventana electroquímica de los líquidos iónicos ha permitido su uso para electrodepositar metales y semiconductores a temperatura ambiente, muy diferente a los procesos de altas temperaturas que se empleaban antes. Por ejemplo, Al, Mg, Si, Ge pueden ser obtenidos desde líquidos iónicos a temperatura ambiente. La estabilidad térmica de los líquidos iónicos permiten electrodepositar Ta, Nb, V, Se y probablemente muchos otros a elevada temperatura [19].

3.7.11 Tensión Superficial

La tensión superficial es una propiedad importante en el estudio de la física y la química en superficies libres y como esta afecta las velocidades de absorción de vapor en la interfase vapor-liquido. Tales datos son importantes para los científicos, ingenieros y profesionales en muchos campos como procesos químicos e ingeniería de reactores, flujo y transporte en el medio poroso, selección de materiales, ingeniería bioquímica, electrónica e ingeniería eléctrica.

Datos experimentales de tensión superficial de líquidos iónicos son escasos y actualmente limitados a LI's basados en imidazolio. Los valores típicos para la tensión superficial se muestran en la figura 3.15, en donde se puede advertir que los líquidos iónicos tienen valores de tensión superficial inferiores a los del agua (71,97 [mN m⁻¹] a 298 [K]), pero más altos que muchos otros líquidos orgánicos.

Para los Ll's que tienen el anión similar, la tensión superficial disminuye con un incremento en la longitud de la cadena alquil del catión imidazolio, y como se observa con los solventes orgánicos disminuye con un aumento de temperatura.



Figura 3.15:"Tensión superficial a 298K como función del largo de cadena, n, para una serie de LI´s basados en imidazolio"

La Figura 3.15 muestra la tensión superficial para los siguientes aniones representados por: ($\mathbf{\nabla}$) [C1SO4]-, ($\mathbf{\bullet}$) [C2SO4]-, (\mathbf{n}) [PF6]-, (\mathbf{o}) [CH3COO]-, ($\mathbf{\bullet}$) [BF4]-, (\mathbf{n}) [OTf]-, ($\mathbf{\Delta}$) [NTf2] Los valores varían desde 33,8 [N/m] para el [C₈mim][Cl] hasta 54,7 [N/m] para el [bmim][I], mientras que el [bmim][PF₆] tiene un valor de 49,8 [N/m]. En general, para los Ll's basados en [C_nmim] con el mismo anión, la tensión superficial disminuye al aumentar el largo de la cadena alquil. Por ejemplo, para los Ll's con el anión [PF₆]⁻ a 363K, a medida que el sustituyente alquil en el catión aumenta de tamaño, la tensión superficial disminuye desde 42,9 [mN/m] para el [bmim] hasta 32,8 [mN/m] para el [omim].

En general, para un catión fijo, el compuesto con el anión más grande tiene la mayor tensión superficial, a la misma temperatura [20].

La Tabla 3.3, presenta valores de tensión superficial para algunos Ll's a una temperatura de 336 K.

| Líquido | Tensión superficial |
|--------------------------|---------------------|
| lónico | (mN/m) a 336 K |
| [bmim][PF ₆] | 42,9 |
| [bmim][BF ₄] | 38,4 |
| [omim][PF ₆] | 32,8 |
| [omim][BF ₄] | 29,8 |

| Tabla 3.3:"Tensión | Superficial | de algunos | LI's a 336K" |
|--------------------|-------------|------------|--------------|
|--------------------|-------------|------------|--------------|

| [omim][Br] | 32,0 |
|------------|------|
| [omim][Cl] | 30,5 |

3.7.12 Toxicidad

Las bajas presiones de vapor de los líquidos iónicos hacen que las medidas de su toxicidad química en el aire no sean tan importantes en comparación a otros solventes, asumiendo que no son contaminantes, pero se ha confirmado que los Ll's comúnmente usados no son fácilmente biodegradables [12]. La mayoría de los Ll's son solubles en agua, por lo que podrían afectar cualquier ambiente acuático mediante derrames accidentales o efluentes. Líquidos iónicos como el [bmim][PF₆] y el [bmim][BF₄] se descomponen en presencia de agua y como resultado se forma ácido fluorhídrico y fosfórico [4].

La medida de la toxicidad LD₅₀ pone de manifiesto que hay grandes diferencias entre los distintos líquidos iónicos y que sus valores son similares a los obtenidos con disolventes convencionales.

Se estudió el efecto sobre el ecosistema de *Daphnia Magna* de los cationes 1-n-butil-3metilimidazolio con los aniones $[PF_6]^-$ y $[BF_6]^-$, midiendo su grado de toxicidad como se puede observar en la Tabla 3.4, que concluyó que estos Ll's son igualmente tóxicos que el benceno y más tóxicos que la acetona, pero menos tóxicos que el amoníaco, el cloro y el fenol [21].

| Compuesto | LC ₅₀ (mg/L) |
|--------------------------|-------------------------|
| [bmim][PF ₆] | 250-300 |
| [bmim][BF ₄] | 225-275 |
| Acetona | 30642 |
| Diclorometano | 310 |
| Tolueno | 60 – 313 |
| Benceno | 203 |
| Clorobenceno | 5 – 86 |

Tabla 3.4:"Grado de Toxicidad de algunos líquidos iónicos y especies orgánicas a modo de comparación"

| Fenol | 5 |
|----------|-------------|
| Amoníaco | 0,53 - 4,94 |
| Cloro | 0,028 |

3.8 Aplicación de los líquidos iónicos

Los líquidos iónicos se encuentran en una gran variedad de aplicaciones industrias. A continuación se describen algunas de estas.

3.8.1 Industria Química

La principal y más grande aplicación de los líquidos iónicos es el BASIL (Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids) de BASF, en el cual 1-alquilimidazolio limpia el ácido de un proceso existente. Esto entonces resulta en la formación de un líquido iónico que fácilmente puede ser removido de la mezcla de reacción. Esto incrementa el rendimiento espacio/tiempo de la reacción por un factor de 80.000 [22].

El proceso DIMERSOL es una forma tradicional de dimerizar cortas cadenas de alquenos en alquenos ramificados de alto peso molecular. Chauvin y Olivier-Bourbigou desarrollaron un complemento a base de Líquidos lónico Ilamado proceso DIFASOL.

Otro proceso puede ser la loniquilación, el cual es un proceso desarrollado por Petrochina para la alquilación de oleafinas de 4 carbonos con isobutano. Su planta de 65.000 toneladas por año es reconocida como la más grande aplicación de los líquidos iónicos a la fecha.

3.8.2 Farmacéutica

Reconociendo que aproximadamente el 50% de los farmacéuticos comerciales son sales orgánicas, se han estudiado líquidos iónicos para su uso. Combinando un catión activo farmacéutico con un anión activo se generan líquidos iónicos activos duales en los cuales se combinan la acción de dos drogas simultáneamente [23].

3.8.3 Procesado de celulosa

Con un volumen de 700.000 millones de toneladas, la celulosa es el polímero orgánico natural más extenso, y por lo tanto, una importante fuente renovable, pero fuera de las 40.000 millones de toneladas de salida, solo es utilizado un 5% como materia prima para posteriores procesos. Para mayor explotación de celulosa como materia prima renovable, es ayudada por el desarrollo de solventes adecuados para el procesamiento mecánico y químico.

Los Ll's han mostrado ser altamente efectivos en la solvatación de celulosa en concentraciones técnicamente útiles. Esto podría permitir el desarrollo de nuevos procesos e intensificación de los ya existentes, sustituyendo los actuales

El uso de sales fundidas en el procesamiento de celulosa originalmente data de una patente de 1930 donde la mezcla de cloruro de 1-alquilpiridina fue usada para disolver celulosa, seguido por los subsecuentes procesos químicos y mecánicos. Posteriores avances han conducido a la disminución de los puntos de fusión y viscosidades, a un punto donde hay actualmente LI's a temperatura ambiente disponibles para disolver la celulosa [24].

3.8.4 Procesado de Algas

Las algas, tal vez sean los organismos más ampliamente extendidos en la tierra, ocupando gran cantidad de nichos en el planeta. Las algas desarrollan la fotosíntesis y producen moléculas de alta energía como los lípidos y azúcares, los que pueden ser convertidos en químicos útiles como el biodiesel, etanol y otros combustibles. Para poder realizar esto, sin embargo, el alga debe ser cosechada y sus constituyentes extraídos de sus células en un proceso industrial económicamente viable. Los LI's han mostrado ser efectivos al destruir la pared celular y liberando el contenido de la célula usando una fracción de la energía y potencialmente el costo de las actuales cosechas y procesos de extracción [25].

3.8.5 Manejo de Gases

Los Ll's tienen muchas propiedades que los hacen útiles en el almacenamiento de gases y aplicaciones de manipulación, incluidas baja presión de vapor, estabilidad en altas temperaturas y solvatación para una amplia variedad de compuestos y gases

Ellos también tienen aniones y cationes coordinados débiles, los que están disponibles para estabilizar estados de transición polar. Muchos líquidos iónicos pueden ser reutilizados con mínima pérdida de actividad.

La compañía AIR PRODUCTS utiliza LI's en lugar de cilindros presurizados como medio de transporte para gases reactivos como trifluoroborano, fosfina y arsina. Los gases son disueltos en el líquido a presión bajo la atmosférica, y son fácilmente retirados de los contenedores aplicando vacío.

La empresa manufactoradora de gases explota la baja solubilidad de hidrógeno en Ll's para comprimir el gas sobre los 450 [bar] en las estaciones de servicio utilizando un compresor de pistón para líquidos iónicos, el cual tiene 8 partes móviles

El LI cloruro de 1-butII-3-metIlimidazolio se ha utilizado para separar hidrógeno de amoniaco con borano [26]. Mientras que los líquidos iónicos basados en aminas pueden ser utilizados para capturar dióxido de carbono, purificando el gas natural [27].

3.8.6 Reprocesamiento de material nuclear

El líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio se ha investigado en medio electrolítico no-acuoso para la recuperación de Uranio y otros metales de los desperdicios de combustibles nucleares y otras fuentes, así mismo, como la betaina protonada: bis (trifluorometano sulfonil) imida se ha investigado para los óxidos de uranio [28].

También se han desarrollado estudios para la electrodeposición de Europio y uranio utilizando LI's como el N-butil-N-metilpirrolidina bis(trifluorometilsulfonil)imida [BMP][NTf₂] and N-metil -N-propilpipiridina bis(trifluorometilsulfonil)imida, [C₃py][NTf₂].

3.8.7 Energía térmica solar

Los líquidos iónicos tienen potencial como medios de transferencia de calor y de almacenamiento en sistemas de energía termal solar. Concentrando las instalaciones térmicas como los canales parabólicos y torres de potencia solar la energía del sol en un recibidor que pueda generar temperaturas que bordea los 600[°C]. Este calor puede generar electricidad en vapor u otro ciclo. Para guardar energía durante los días nublados o permitir la generación nocturna, la energía se almacena calentando un fluido intermediario. Aunque las sales de nitrato han sido el medio seleccionado desde principios de 1980, se congelan a los 220[°C] y por lo tanto requieren calor para prevenir la solidificación

Líquidos iónicos como $[C_4mim][BF_4]$ tienen rangos de temperatura de fase líquida más favorables (-75°C a 459°C) y podrían ser excelentes líquidos de almacenamiento térmico y de transferencia de calor para fluidos [29].

3.8.8 Alimentos y Bioproductos

El Líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio disuelve completamente la pulpa de plátano seco congelado y con adicional de un 15% DMSO.

Además permite extraer compuestos específicos de las plantas para aplicaciones farmacéuticas, nutricionales y cosméticos, como por ejemplo la droga para la malaria Artemisinin proveniente de la planta *Artemisia annua*.

Los sistemas bifásicos formados por LI's se usan para separar varias moléculas biológicas importantes tales como carbohidratos y ácidos orgánicos, incluyendo el ácido láctico [4].

3.8.9 Reciclado de desperdicios y metales pesados

Los líquidos iónicos pueden ayudar a reciclar productos sintéticos, plásticos y metales. Ellos ofrecen la especificidad requerida para separar compuestos similares entre sí, tales como la separación de polímeros es corrientes de desechos plásticos. Esto ha sido alcanzado usando procesos de extracción usando temperaturas más bajas que las que se trabajan comúnmente en la actualidad, y además pueden ayudar a evitar incinerar plásticos o eliminarlos en los vertederos.

Se han diseñado y sintetizados líquidos iónicos capaces remover iones metálicos aprovechando el carácter hidrofóbico de algunos LI's: metales pesados y radioactivos (Cu⁺²,

Ag⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, utilizando [C_nmim][PF₆], con n = 4 – 9), metales alcalinos (como Li⁺, K⁺ y Rb⁺, usando [C_nmim][PF₆], n = 4 – 9; como Na⁺, Cs⁺ usando [C_nmim][Tf₂N], con n = 2,4,6,8), metales alcalinotérreos (como en el caso de Sr, utilizando [C_nmim][PF₆], n = 4,6,8), metales pesados [4].

En general, la cadena alquil del catión influye directamente en el carácter hidrofóbico del LI y, por lo tanto, el coeficiente de distribución se ve afectado [4].

3.8.10 Baterías

Investigadores han identificado líquidos iónicos pueden reemplazar el agua como electrolito en las baterías metal-aire. Los LI's tienen una gran atracción porque ellos evaporan velocidades más bajas que el agua, incrementando la vida de la batería por el secado más lento.

Además los LI's tienen una ventana electroquímica por sobre los 6[V], versus los 1,23[V] del agua [30], soportando metales de alta densidad energética. Las densidades de energía van desde los 900-1600 [W-hora/kg].

Una batería de Metal-aire extrae oxígeno a través de un electrodo de aire en ambiente poroso (cátodo) y produce agua, peróxido de hidrógeno o aniones hidróxidos dependiendo de la naturaleza del catalizador para la reducción de oxígeno y el electrolito. Estos compuestos almacenan los electrones liberados por la oxidación del ánodo.

La Figura 3.16 ilustra las características y usos principales de los líquidos iónicos.



Figura 3.16:"Resumen de algunos usos de los líquidos iónicos"

3.9 Absorción de CO₂ en Líquidos lónicos

Es muy importante conocer la solubilidad de un gas en un determinado líquido iónico ya que son demasiadas las reacciones estudiadas en los Ll's tales como, hidrogenaciones, hidroformilaciones y oxidaciones, que se basan en la reacción de gases o condensación de vapores en las soluciones de Ll's y, por lo tanto, la solubilidad del reactivo, es clave [31].

De acuerdo a sus mecanismos de absorción, los Ll's pueden clasificarse en dos categorías: Ll's convencionales y Ll's específicos. Los primeros absorben una menor cantidad de CO_2 debido a las interacciones físicas entre el CO_2 y los Ll's. Los Ll's específicos pueden absorber una mayor cantidad que los Ll's convencionales debido a las interacciones químicas o reactividad entre el CO_2 y los grupos alcalinos de estos Ll's [31].

En los últimos años, ha habido numerosos estudios sobre la solubilidad de CO₂ en los LI's. Estos estudios han servido para saber qué tipo de catión y de anión aporta mejores propiedades para la captura de CO_2 . Así, se ha verificado que la naturaleza del anión tiene una mayor influencia en la absorción de CO_2 que el catión, ya que éste mejora la distribución de las moléculas de CO_2 alrededor del catión. Igualmente, dependiendo del anión, la absorción de CO_2 en el LI puede ser física o química.

3.9.1 Efecto del anión en la solubilidad de CO₂

Líquidos iónicos con aniones como, el bis[trifluorometilsulfonil]imida $([Tf_2N]-),$ hexafluorofosfato ([PF₆]) y tetrafluoroborato ([BF₄]) han mostrado que pueden absorber al CO₂ a través de una absorción física, esto es, absorben de acuerdo a la ley de Henry, de forma que la masa de gas disuelto en un determinado volumen de LI a temperatura constante es proporcional a la presión parcial del gas en equilibrio con el líquido. En este caso, el CO₂ interactúa con el anión como si fuera un ácido de Lewis, que a su vez se comporta como una base de Lewis. Por otro lado, en aniones con basicidad remarcada, la absorción aparenta ser química, quiere decir, la capacidad de absorción no es lineal con la presión parcial, pues viene determinada por el equilibrio químico. En ella el CO₂ reacciona con el LI produciéndose su captura (como en el caso de la absorción química por soluciones acuosas de aminas).

Un estudio realizado para medir la solubilidad en de CO_2 a 10°, 25° y 50°C en líquidos iónicos de catión alquilimidazolio y de aniones [PF₆]-, [BF₄]- y [Tf₂N], demostró que el anión domina las interacciones entre el líquido y el CO_2 , mientras que el catión tiene un rol secundario. Los líquidos iónicos de anión [Tf₂N] mostraron la más alta solubilidad de CO_2 , hallándose sólo pequeñas diferencias entre los LI's basados en [BF₄] y [PF₆] [32].

La Figura 3.17 muestra el efecto del anión en la solubilidad de CO₂.



Figura 3.17:"Efecto del anión en la solubilidad de CO₂"

Asimismo, consecuentemente a lo anterior, también se investigó la influencia que tiene la fluoración del anión en la solubilidad de CO_2 , en donde se midió la solubilidad de este gas en 10 líquidos iónicos, de los cuales 7 contenían el catión [bmim]⁺, a 25, 40 y 60°C y hasta una presión de 150 bar, mientras que los aniones investigados fueron la dicianamida [DCA], nitrato [NO₃]⁻, tetrafluoroborato [BF₄]⁻, hexafluorofosfato [PF₆]⁻, trifluorometilsulfonato [TfO]⁻, bis(trifluorometilsulfonil)imida [Tf₂N]⁻ y tris(trifluorometilsulfonil)metida [metida]. La Figura 3.18 muestra los resultados obtenidos a 25°C.

Se obtuvo como resultado que la solubilidad aumenta a medida que se incrementa la presión y disminuye con un incremento de la temperatura, para los Ll's estudiados.

También se comprobó que hay una fuerte dependencia entre la solubilidad del CO_2 con el anión escogido: la solubilidad es mayor en Ll's con aniones fluorados como [Tf₂N] y [metida], lo anterior se cree que se debe a las interacciones favorables que habrían entre el CO_2 y los grupos fluoroalquil en el anión. A modo de ejemplo, la solubilidad en [bmim][metida] aumenta un 40% por sobre el [bmim][TfO] a la misma presión. [33]



Figura 3.18:"Efecto de la fluoración del anión y la presión en la solubilidad de CO2"

3.9.2 Captura de CO₂ con líquidos iónicos funcionalizados

En vista que la solubilidad de CO_2 en los líquidos iónicos convencionales no resulta suficiente, y la capacidad de absorción de CO_2 puede ser mejorada mediante la funcionalización de Ll's con una parte adecuada (como la amina). Investigaciones de Bates y su equipo sintetizaron [NH₂p-bmim][BF₄] consistente de un ion de imidazolio en la cual la amina está unida mediante enlaces covalentes, y dispusieron CO_2 seco a temperatura atmosférica y presión de 1 [atm] determinando que en alrededor de tres horas se alcanzó el máximo teórico (0,5 mol de CO_2 por mol Ll), que se puede observar en la figura 3.19 , comparable a los valores que se pueden obtener utilizando MEA, diisopropanilamina (DIPA), entre otros. [34]



Figura 3.19:"Solubilidad de CO₂ en LI obtenida en función del tiempo en minutos"

3.10 Bibliografía

- [1] Earle, M. Seddon, K. "Ionic Liquids: Green Solvents for the Future" American Chemical Society, 05, 2002, Pág. : 10-25.
- [2] Welton, T, "Review, Ionic Liquids in catalysis, coordination chemistry reviews" 248: 2459-2477. 2004
- [3] Davis, J.H. "Task-Specific Ionic Liquids for separations of petrochemical relevance: Reactive capture of CO₂ using amine-incorporating ions." American Chemical Society, Washington, 10, 2005.
- [4] Seda, Kensin et al. "A review of Ionic Liquids towards supercritical fluids applications". The Journal of Supercritical fluids, 10, 2007.
- [5] L.M Galan Sanchez et al. "Solvent properties of functionalized ionic liquids for CO₂ absorption." IChemE, 2007
- [6] Crabtree, Robert. Anasta, Paul. "Handbook of green chemistry: Volume I, Green Catalysis, Homogeneous catalysis". Ed. Primera Vol. I. Germany., Wiley-VCH, 2009.
- [7] Fremantle, Rodgers, Seddon, Plechklova, "Chemical & Engineering News." Chemical Society Reviews, 10, 2003-2007.
- [8] Romero, A.. "líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas." R. Academia de Ciencias .Exactas .Fís.Nat, 10, 2008.
- [9] Seddon, Kenneth et al.. "Influence of chloride, water and organic solvents on the physical properties of ionic liquids." Pure Applied Chemistry, 2000.
- [10] Swatloski, R.P, Holbrey, Rogers "Green Chemical." Chem. Community. 2003.
- [11] Fuller, J. Carlin, R. De Long, H.C. Haworth, D. Journal of Chemical Society. Commun. 1994. 299.
- [12] H. Oliver-Bourbigou et al. "Ionic Liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications". Applied Catalysis A: General 373, 2010.
- [13] Aresta,M. Tkatchenko, I. Tomassi, I. "Ionic liquids as green solvents: Progress and prospects" American Chemical Society, 2003.
- [14] Dzyuba SV, Bartsch RA "Influence of structural variations in 1-alkyl(aralkyl)-3methyl-limidazolium hexafluorophosphates and bis(trifluorormethyl-sulfonyl)imides on physicalproperties of the ionic liquids". Chemical Physical Chemistry. 2003.
- [15] Fremantle, Michael. "A introduction Ionic liquids". Ed. primera Vol. I. Cambridge, UK, RSC Publishing, 2010. 3-34.

- [16] Tamar, L. Calum, J. "Protic Ionic Liquids: Properties and applications." American Chemical Society, 12, 2007.
- [17] Romero, A. "Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas." R. Academia Ciencias Exactas. Fís.Nat., 2008, 79-90.
- [18] Vila, J. Ginés, P. Rilo, E. Cabeza, O. Varela, L. "Great increase of the electrical conductivity of ionic liquids in aqueous solutions." Fluid Phase Equilibria, 06, 2006, 32-39.
- [19] Endres, F. et al. "Air and water stable ionic liquids in physical chemistry". Physical Chemistry Chemical Physics. 2, 2006.
- [20] Law, G. et al. "Surface Tension Measurements of n-Alkylimidazolium Ionic Liquids". ACS publications, Langmuir Vol.17, 2001.
- [21] Andrew S. Vyvyan T. "On the Freshwater Ecotoxicity and Biodegradation Properties of Some Common Ionic Liquids". Organic Process Research & Development N° 10, 2006.
- [22] "BASF to present BASIL ionic liquid process at technology transfer forum". BASF. 2004-05-10.
- [23] Postleb, F. Stefanik, D. Seifert, Harald, Giernoth, R. "BIOnic Liquids: Imidazoliumbased Ionic Liquids with Antimicrobial Activity". Zeitschrift für Naturforschung, 2013.
- [24] Hiroyuki O, Yukinobu F. (2009). "Task Specific Ionic Liquids for Cellulose Technology". Chemistry Letters 38: 2–7.
- [25] Teixeira, R. "Energy-efficient extraction of fuel and chemical feedstocks from algae". Green Chemistry 14, 2012.
- [26] Karkamkar, A. Aardahl, C. Autrey, T. "Recent Developments on Hydrogen Release from Ammonia Borane", Material Matters, 2007.
- [27] Barghi, S. Adibi, M. Rashtchian, D. "An experimental study on permeability, diffusivity, and selectivity of CO_2 and CH_4 through [bmim[PF₆] ionic liquid supported on an alumina membrane: Investigation of temperature fluctuations effects", Journal of Membrane Science, 362, 2010.
- [28] Giridhar, P. Venkatesan, et al. "Electrochemical behavior of uranium(VI) in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and thermal characterization of uranium oxide deposit", Electrochemical Acta, Volume 52, 2007.
- [29] Banqui W, Ramana G. Reddy and Robin D. Rogers. "Novel ionic liquid thermal storage for solar thermal electric power systems". International Solar Energy Conference. 2001.
- [30] Armand M, Endres, F. MacFarlane, D. et al. "Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future". Nature Materials 8 (8): 621–629. 2009

- [31] Anthony J, et al. "Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids". The Journal of Physical Chemistry B, 2005
- [32] Cesar Cadena et al. "Why Is CO₂ So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?". The Journal of Physical Chemistry, 2002.
- [33] Sudhir N. et al. "High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids". The Journal of Physical Chemistry, 2004.
- [34] Bates, E. Mayton, R. Ntai, I. Davis, J, "CO₂ capture by a task-specific ionic liquid", Journal American Chemical Society. Vol 124, 2002.

CAPÍTULO 4: EXPERIMENTACIÓN Y MONTAJE DEL SISTEMA DE PRUEBA

4 Experimentación y Montaje del sistema de prueba

4.1 Introducción

Todo proceso de absorción presentará algunas desventajas respecto al solvente utilizado. Por esta misma razón es necesario establecer el uso de un líquido iónico mediante el cual sea posible captar el CO₂ y que no vaya en detrimento de la cantidad del metano presente en la mezcla.

En este capítulo, se presenta la experimentación que se debiese desarrollar para conocer el líquido iónico a utilizar, para posteriormente hacer la comparación al sistema de captación que utiliza el MEA.

La idea del desarrollo de este capítulo y su experimentación sólo es con la finalidad de validar la característica de absorción del líquido iónico, por lo que está fuera de los objetivos de la memoria encontrar el comportamiento de la cinética de reacción del Líquido iónico con el CO₂, coeficientes, y propiedades afines del sistema planteado. Dichas características, pueden ser desarrolladas en profundidad en futuros estudios, y posteriores optimizaciones al proceso.

4.2 Descripción del proceso

El proceso se consta de las siguientes etapas:

- Absorción del CO₂ en el líquido iónico: El proceso propuesto, al igual que el proceso clásico, trabajará con una columna de absorción, pero en este caso, el solvente a utilizar será una solución de líquido iónico diluido en agua. Una vez absorbido el contaminante en la solución se hace pasar al desorbedor tal como puede ser apreciado en las Figuras 4.1 y 4.2.
- Desorción del CO₂: el CO₂ absorbido, en el paso anterior, se extrae de la mezcla, recuperando el líquido iónico, para posteriormente ser recirculado a la unidad de absorción.

 El CO₂ extraído, para nuestro proceso es un producto no deseado, pero dado que es contaminante, perfectamente puede ser almacenado para un posterior proceso productivo.

En cuanto al CH₄, como ha quedado claro anteriormente, debido a su potencial energético, será inyectado a la red de gas natural, la que es la finalidad del proyecto.



Figura 4.1:"Proceso de captura propuesto"



Figura 4.2:"Proceso de Absorción-Desorción convencional"

4.3 Desarrollo experimental

Con la finalidad de conocer el comportamiento del sistema de absorción, se realizó un montaje de prueba, el cual contaba principalmente con:

- Un absorbedor como equipo principal: el que funciona como una columna de relleno de material plástico de medio centímetro de longitud.
- 2 bombas peristálticas, tanto para impulsar el líquido iónico hacia el tope lateral de ingreso al absorbedor, como también para sacar la corriente de líquido iónico mezclado con el CO₂ por el fondo.
- La salida del tope del absorbedor está conectado a un filtro relleno con carbono activado, cuya finalidad es evitar la presencia de alguna potencial impureza que pudiera entorpecer el proceso de análisis de los datos.
- Luego de la salida de este filtro, los gases pasan por una unidad de análisis de gases, la cual calcula la concentración porcentual de los gases presentes en la mezcla.



Figura 4.3:"Montaje del sistema planteado para el Estudio"

El sistema es representado en la siguiente figura 4.4. En color azul, las líneas que transportan el líquido iónico, mientras que en rojo, se muestra la mezcla de gases $CH_{4y}CO_2$ en composición porcentual 60%/40%.



Figura 4.4:"Disposición del Montaje propuesto de captura de CO2"

4.3.1 Funcionamiento del sistema

El sistema comienza inicialmente haciendo funcionar la bomba de diafragma que hace circular el fluido calefactor simplemente para que el sistema se encuentre a la temperatura deseada.

Posteriormente se programa los controladores de flujo para que permitan el paso la cantidad requerida de los gases $CH_{4y}CO_2$ en la proporción antes mencionada, abriendo las válvulas V-6, V-7 y V-5 cerrada.

Luego se abre la válvula V-5, permitiendo que la mezcla gaseosa suba por la columna de relleno, dicha mezcla de gases también contiene en su interior una cantidad de oxígeno proveniente del aire en la que está el sistema sin montar. El gas al ascender pasa por el limpiador de gases que contiene un relleno de carbono activo para limpiarlo de cualquier contaminante no deseado al sistema.

Después de que haya pasado por el filtro, pasa a un medidor de flujo, y este a su vez, está conectado al analizador de gases, equipado para monitorear las concentraciones de 4 gases (CH₄, CO₂, CO, O₂), de los cuales 2 son los de nuestro interés, CH₄ y CO₂. Este analizador tiene la particularidad de que puede sacar el oxígeno. El sistema sigue funcionando hasta que la concentración porcentual de oxígeno es nula, o lo más baja posible.

Cuando ya se haya completado el paso anterior, se comienza a circular el líquido iónico abriendo la válvula V-4, se acciona la bomba de diafragma, para que esta impulse dicho líquido al tope de la columna de relleno.

Desde este momento, en el computador se hace correr el cronómetro, para medir el tiempo en el cual se realiza la absorción. Adicionalmente, se genera un gráfico porcentual de concentración de las especies gaseosas.

La experimentación que se realizó en este montaje, son dos básicamente:

• La primera, la absorción de CO₂ de la mezcla, utilizando MEA como líquido absorbente.

• La segunda, líquido iónico: [bmim][BF₄].

4.3.2 Arreglo experimental y operación

El arreglo experimental y sus accesorios están indicados en la figura anterior. La absorción de CO₂ fue desarrollada en una columna ya montada anteriormente en los experimentos del Profesor Carlos Carlesi. Dicha columna tiene una dimensión de 60 [cm] de altura con un diámetro interior de 6 [mm], empacada al azar con Raschig Rings, para mejorar el contacto gas-líquido en el flujo contracorriente. El área activa del empaque es aproximadamente de 2000 [m²/m³] con un factor de porosidad estimado de 0,38.

El rango de entrada del flujo de gas va de 1 [l/min], alimentado a fondo de la columna y regulada con un controlador de flujo específico para cada especie en estudio, mientras que el rango de flujo del líquido fue de 2 [l/min], alimentado al tope de la columna utilizando una bomba peristáltica que recircula el solvente desde el contenedor, hasta que se alcance la saturación.

La composición de CO_2 que sale de la columna fue medida continuamente con un analizador de gases, el que puede medir concentraciones de 4 gases específicamente, dos de los cuales son de interés en el estudio.

Es importante señalar que los experimentos se desarrollaron a una temperatura de 30°C y una presión de 1 [atm].

4.4 Análisis teórico de los datos experimentales

En cada experimento la curva de progreso de absorción se determina por el procesamiento de los datos experimentales. [1][2][3] La curva de absorción tiene una forma definida típica, tal como se puede observar en la Figura 4.5.

La Figura 4.5 muestra una comparación de dos solventes hipotéticos, de los cuales, el representado con la línea continua, alcanza el punto de saturación antes que el solvente representado por la curva discontinua. Lo anterior indica que la capacidad de captura de CO₂ del solvente representado por la línea continua, es menor que el otro, en comparación.

Sin embargo, el solvente representado por la línea discontinua tiene una baja pendiente en comparación a la otra. Por lo tanto, tiene una baja velocidad de captura de CO₂ y es menos reactivo a pesar de tener una alta capacidad de absorción respecto al reactivo representado por la línea continua.



Figura 4.5:"Curva típica de captura para dos absorbentes con diferentes cargas de CO₂ y velocidades de absorción"

La Ecuación 4.1, se deriva del balance de masa al CO_2 en la columna.

$$\frac{d(m_{CO_2})}{dt} = F_0 \cdot C_0 - F_0 \cdot C(t) \qquad \qquad Ec. 4.1$$

Dicha ecuación puede ser resuelta con las condiciones iniciales m(t = 0) = 0 y con $m(t = t^{sat})$ = m, con C₀ como la concentración de CO₂ en la entrada de flujo gaseoso, y F₀ como el flujo volumétrico total que entra a la columna. La cantidad total de CO₂ absorbida, puede ser calculada mediante la Ecuación 4.2.

$$m_{CO_2} = F_0 \cdot C_0 \left(t^{sat} - \int_0^{t^{sat}} \frac{C(t)}{C_0} dt \right)$$
 Ec. 4.2

Debido a los valores discretos experimentales, la integral de la ecuación 2, puede ser calculada mediante algún método numérico, por ejemplo, el método de los trapecios, presentado en la Ecuación 4.3.

$$\int_{0}^{t^{sat}} \frac{C(t)}{C_{0}} dt \approx \sum_{i=0}^{n-1} \frac{t_{i+1} - t_{i}}{2} \cdot \left(\left(\frac{C}{C_{0}} \right)_{i+1} + \left(\frac{C}{C_{0}} \right)_{i} \right) \qquad Ec. 4.3$$

Donde el número de datos está representado por la letra n.

Dado que la masa del solvente m_s almacenado en el contenedor, es continuamente recirculado a través de la columna hasta que se alcanza la condición de saturación, el rango de carga se puede calcular como se indica en la Ecuación 4.4.

$$\frac{m_{CO_2}}{m_S} = \frac{F_0 \cdot C_0}{m_S} \left(t^{sat} - \int_0^{t^{sat}} \frac{C(t)}{C_0} dt \right) \qquad Ec. 4.4$$

4.4.1 Resultado observado

La Figura 4.6, muestra la curva de absorción de CO_2 para una solución acuosa de MEA a distintas composiciones que van desde el 5%-15% en peso de MEA, la cual exhibe un patrón estable. De acuerdo al resultado, Carlesi, et al,[1] determinaron que las soluciones con mayor concentración de aminas, tienen una capacidad de absorción de CO_2 más alta. Para las concentraciones en estudio, el rango de carga de CO_2 (relación molar de CO_2 /moles de amina), fue del orden de 0,69-0,76 [mol CO_2 /mol MEA].



Figura 4.6:"Curva de Absorción de CO2 con MEA a 5%, 10% y 15%"

Para las curvas de absorción de [bmim][Br] y [pamim][Br] mostradas en la Figura 4.7, es claro que ambos líquidos iónicos exhiben una alta tasa de absorción, al verificar la pendiente aguda de la cuerva cuando comienza la absorción, al minuto de iniciar el sistema, y lo rápido que se alcanza el punto de saturación.

Carlesi [1] y su equipo, determinaron que no hay una diferencia significativa en la absorción de CO₂, en ambos casos, en las 3 concentraciones de líquido iónico (5%, 10%, 15%).



Figura 4.7:"Curvas de absorción de CO2 a distintos %: a) con [bmim][Br] b) con [pamim][Br]"

Del mismo modo, realizaron ensayos de absorción con mezclas ternarias de líquido iónico-MEA-H₂O, ([bmim][Br]-MEA-H₂O, [pamim][Br]-MEA-H₂O), las cuales mostraron relaciones de carga significativamente mayores que cualquiera de las anteriores mezclas binarias. Se determinó que el rango de carga es bajo para grandes concentraciones de solvente., lo que se aprecia en la Figura 4.8.



Figura 4.8: Curvas de Absorción de CO2 a 5%,10%,15% en MEA: a)[bmim][Br]-MEA-H₂O b) [pamim][Br]-MEA- H_2O

La Tabla 4.1, muestra un resumen de los datos de carga para todas las configuraciones que se estudiaron, mientras que en la Tabla 4.2, se muestra la capacidad de absorción en kg de CO_2/kg de Solución, para todas las mezclas.

| Mezclas Acuosas | | | |
|--|--|-------------------------|-------------------------|
| Amina(1)-H ₂ O(2) | w ₁ =5% | w ₂ =10% | w ₃ =15% |
| LI(1)-H ₂ O(2) | | | |
| MEA(1)-H ₂ O(2) | 0,76 | 0,72 | 0,69 |
| [bmim][Br](1)-H ₂ O(2) | 1,92 | 1,26 | 0,56 |
| [pamim][Br](1)-H ₂ O(2) | 1,38 | 1,15 | 0,53 |
| | | | |
| Mezclas ternarias | w _{1:} w _{2:} w ₃ = | $w_{1:} w_{2:} w_{3} =$ | $w_{1:} w_{2:} w_{3} =$ |
| LI(1)-MEA(2)-H ₂ O(3) | 5:15:80 | 10:10:80 | 15:5:80 |
| [pamim][Br](1)-MEA(2)- | 10.95 | 3 76 | 2.04 |
| H ₂ O(3) | 10,90 | 5,70 | 2,04 |
| [bmim][Br](1)-MEA(2)-H ₂ O(3) | 8,42 | 3,57 | 1,53 |

Tabla 4.1:" Relación de Carga (mol CO₂/mol absorbente (1)) a 30°C y concentración de CO₂ 43,43%"

Tabla 4.2:" Capacidad de Absorción (kg CO2/kg solución) a 30°C y concentración de CO2 43,43%""

| Mezclas Acuosas | | | |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Amina(1)-H ₂ O(2) | w ₁ =5% | w ₂ =10% | w ₃ =15% |
| LI(1)-H ₂ O(2) | | | |
| MEA(1)-H ₂ O(2) | 0,273 | 0,518 | 0,742 |
| [bmim][Br](1)-H ₂ O(2) | 0,194 | 0,257 | 0,106 |
| [pamim][Br](1)-H ₂ O(2) | 0,140 | 0,232 | 0,161 |
| | | | |
| Mezclas ternarias | $w_{1:} w_{2:} w_{3} =$ | $w_{1:} w_{2:} w_{3} =$ | $W_{1:} W_{2:} W_{3} =$ |
| LI(1)-MEA(2)-H ₂ O(3) | 5:15:80 | 10:10:80 | 15:5:80 |
| [pamim][Br](1)-MEA(2)- | 0 111 | 0 763 | 0.620 |
| H ₂ O(3) | 0,111 | 0,700 | 0,020 |
| [bmim][Br](1)-MEA(2)-H ₂ O(3) | 0,853 | 0,723 | 0,464 |

Al realizar el experimento, con el sistema montado, descrito en el apartado 4.3 anterior, se comprobó que efectivamente se cumple con la absorción, captando selectivamente el CO_2 , permitiendo que se obtenga una corriente de gas de CH_4 por el tope, con un alto contenido, lo que se puede observar en la Figura 4.9.



Figura 4.9:" Prueba de Absorción de CO2"

El gráfico de la Figura 4.9 muestra el comportamiento del sistema de absorción propuesto, en donde, la mezcla parte con una concentración inicial de 60%/40% de CH₄/CO₂, la que con el tiempo es absorbida, disminuyendo la concentración de CO₂ por su captura, lo que se ve reflejado en el aumento del porcentaje de CH₄.

4.5 Bibliografía

- C. Bidart, R. Jimenez, C. Carlesi, "Synthesis and usage of common and functionalized ionic liquids for biogas upgrading" Chemical Engineering Journal 175 (2011) 388-395.
- [2] P. Singh, G. Versteeg, "Structure and activity relationships for CO₂ regeneration from aqueous amine-based absorbents", Proc. Safety Environ. Protect. 86 (2008) 347–359
- [3] S. Lin, C. Shyu, Performance characteristics and modeling of carbon dioxide by amines in a packed column, Waste Manage. 19 (4) (1999) 255–262.

CAPÍTULO 5: DISEÑO CONCEPTUAL DEL PROCESO

5 Diseño conceptual del proceso propuesto

5.1 Introducción

Tal como ya se sabe, el proceso de absorción presenta algunas desventajas respecto al solvente utilizado. Por otra parte, también está claro que la concentración de CO₂ en la atmósfera ha llegado a niveles peligrosos.

En este capítulo, se diseñará conceptualmente un proceso a escala industrial para llevar a cabo la captación del CO₂ utilizando tanto el solvente bien conocido como MEA, así como también un líquido iónico como solvente.

Finalmente, se comparará el proceso de absorción clásica con el proceso propuesto.

5.2 Diseño del sistema propuesto

5.2.1 Elección del líquido iónico

Es posible "diseñar" un líquido iónico adecuado para la absorción de cualquier gas, y en este caso en particular, la absorción del CO₂, sin que se absorba el CH₄, es decir, todo apunta a que se debe determinar el catión y el anión necesario para esta tarea.

La elección del par iónico adecuado radica en el hecho de que se requiere una alta solubilidad, dado que aumenta la velocidad de absorción y minimiza la cantidad de solvente necesario. Para ello, los criterios a utilizar serán los siguientes:

- Catión: Existe una cierta dependencia lineal entre el largo de la cadena alquil en líquidos iónicos del tipo 1-alquil-3-metilimidazolio y la solubilidad del CO₂[1]. Por otra parte, los líquidos iónicos específicos, presentan una mayor solubilidad que los convencionales [2].
- Anión: La solubilidad se incrementa de acuerdo a la serie: [NO₃] < [DCA] < [BF₄] ~ [PF₆] < [TfO] < [Tf₂N] < [metida] [1].

- Solubilidad en agua: Debe poseer una total solubilidad en agua, de manera de poder trabajar con mezclas de líquidos iónicos en agua, en vez, de trabajar con líquidos iónicos puros.
- Viscosidad: Se prefiere que el solvente presente una viscosidad baja ya que aumenta la velocidad de absorción.

En base a lo anterior, se usará como solvente al [bmim][BF₄]. Este LI es específico para la absorción de CO₂, debido a la presencia del grupo amino en la cadena alquil del catión, es soluble en agua y presenta un mecanismo de absorción parecido al de la MEA con el CO₂, así que se supondrán que las propiedades de absorción son las mismas que la de la MEA.

Este líquido iónico, al ser específico para la captura de CO₂, presenta mejores propiedades de absorción que los líquidos iónicos convencionales.

5.2.2 Condiciones de operación en columna de Absorción

La columna de absorción trabajará con una corriente gaseosa de 2000 Nm³/h alimentada a la columna de absorción conteniendo CH_4 y CO_2 en proporción 60% /40%. A una temperatura de 40°C y presión atmosférica. Se establece un porcentaje de recuperación del 90%. El solvente a utilizar en este proceso, serán dos distintos a modo de comparación, una solución de MEA en agua al 30% y una segunda solución de líquido iónico en agua.

Ya que es esperable que haya un aumento de la temperatura, la columna de absorción le será retirado calor, saliendo a una temperatura de 40°C.

Las condiciones de entrada y de salida del gas se muestran en la Tabla 5.1.

| Gas de entrada | | |
|--------------------------------------|------|--|
| Temperatura | 40°C | |
| Fracción molar de CO ₂ | 0,4 | |
| Flujo volumétrico[m ³ /h] | 2000 | |
| Grado de remoción | 90 % | |

| Tabla 5.1:"Condiciones | de | entrada | al | proceso' |
|------------------------|----|---------|----|----------|
|------------------------|----|---------|----|----------|

Se supondrá que existe una reacción exotérmica entre el gas y el líquido solvente. Como dato, se ocupará el calor de absorción asociado a esta reacción reportado para la MEA y el Líquido lónico, según corresponda.

Las condiciones de solubilidad del líquido iónico serán semejantes que la que presenta la MEA. Así, para la determinación del flujo de solvente requerido se supondrá que el líquido iónico presenta una curva de equilibrio semejante a la curva presentada por la MEA en soluciones de igual concentración.

El balance de masa a la columna de absorción permitirá encontrar el flujo de solvente requerido para efectuar la operación, mientras que un balance de energía definirá si la operación se puede considerar isotérmica.

Sin embargo, este último punto, es cuestionable dada la reacción exotérmica entre el CO_2 y el solvente. En consecuencia, se fijará la temperatura de corriente de solvente que abandona la columna de 40°C, ya que el proceso opera a temperaturas en el rango de 40-60°C, mientras que el proceso contrario, es decir, el de desorción operará a 120°C y una presión de 2[atm].

La razón mínima líquido/gas alimentado a la columna viene dada por la siguiente Ecuación 5.1:

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{min} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2}$$
 Ec. 5.1

Donde $Y_1 e Y_2$ representan la fracción molar de CO_2 en la corriente gaseosa de entrada y salida, respectivamente. X_2 es la fracción molar del contaminante en el líquido que ingresa a la columna y X_1^* , representa la fracción molar del CO_2 cuando se encuentra en equilibrio con una fase gaseosa de concentración Y_1 . Cabe señalar que estas concentraciones se encuentran en base libre de soluto.

El valor entregado por la Ecuación 5.1 no es realista, puesto que esto requeriría una columna infinitamente alta, este valor se multiplica por un valor de que va desde 1.2-1.5, según sea el criterio de diseño.

Utilizando los datos de equilibrio de la MEA con el CO₂ a 40°C, se encuentra que la concentración al equilibrio es Y₁ = 0,667, es aproximadamente X₁^{*} = 0.480 [3], mientras que

de la consideración de captura de un 90% de CO₂, $Y_2 = 0.067$, $X_2 = 0.160$. Luego, la relación líquido/gas mínima, (L/G)_{min}, calculado con la ecuación 1 es 1,876.

Por lo tanto, la razón de alimentación (L/G) de operación, ocupando un factor de 1.3 será 2.438. En ambos casos ya sea con MEA o con el Líquido lónico.

$$n_{Solvente} = \frac{\eta_{CO_2} \cdot n_{CO_2}}{\alpha_{Rica} - \alpha_{Pobre}} \qquad Ec. 5.2$$

De la Ecuación 5.2, se establece que la cantidad de solvente puro sean 100384 [mol/h]. Este flujo viene disuelto en agua. El detalle de estos cálculos se presenta en el Anexo A.1.

De esta manera, quedan determinados todos los flujos de entrada y salida en la columna. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.1, donde L_1 y L_2 son los flujos de líquido que entra y abandona la torre de absorción (cuyas fracciones molares de CO₂ en dichas corrientes son x₁ y x₂, respectivamente) y G₁ y G₂ son las corrientes de gas que ingresa y sale del absorbedor.

El flujo de líquido presentado en la Figura 5.1 toma en cuenta la reacción entre el solvente y el CO₂. Esta reacción se esquematiza como sigue, según corresponda el caso. Utilizando LI, se presenta una reacción entre el solvente de captura y el CO2, tal como la presentada en la Reacción 5.1. Del mismo modo, la reacción que describe la unión del MEA con el CO₂ es la Reacción 5.2.

$$2LI + CO_2 \rightarrow LI_2COO^- \qquad \qquad R - 5.1$$

$$2MEA + O_2 \rightarrow MEACOO^- + MEAH^+$$
 $R - 5.2$

Donde LI representa el [bmim][BF₄] y el LI₂COO⁻ representa el compuesto generado.

El flujo de salida de la columna, va de acuerdo al sistema estudiado, ya sea el que utiliza MEA, o el que emplea Líquido Iónico.

En la Tabla 5.2, se muestra los moles circulantes por el sistema de absorción de CO_2 que emplea MEA como solvente de Captura.

| Flujo | CO ₂ [mol] | CH₄ [mol] | MEA [mol] | H ₂ O [mol] |
|----------------|-----------------------|-----------|-----------|------------------------|
| F ₁ | 3.5692 | 53.538 | 0 | 0 |
| F ₂ | 3.569,2 | 53.538 | 0 | 0 |
| F ₃ | 48.184 | 0 | 100.384 | 794.822 |
| F ₆ | 16.061,4 | 0 | 100.384 | 794.822 |

Tabla 5.2:" Flujo circulante en sistema de absorción de CO2 con MEA "

En la Tabla 5.3, se observan los moles circulantes por el sistema de absorción de CO_2 que emplea Líquido Iónico [bmim][BF₄] como solvente de Captura.

Tabla 5.3:" Resumen de Flujo circulante en sistema de absorción con LI "

| Flujo | CO ₂ [mol] | CH ₄ [mol] | LI [mol] | H₂O [mol] |
|----------------|-----------------------|-----------------------|----------|-----------|
| F ₁ | 35.692 | 53.538 | 0 | 0 |
| F ₂ | 3.569,2 | 53.538 | 0 | 0 |
| F ₃ | 48.184 | 0 | 100.384 | 5.041.953 |
| F ₆ | 16.061,4 | 0 | 100.384 | 5.041.953 |



Figura 5.1:"Corrientes de entrada y salida en el absorbedor T-1 para sistema con MEA "

El balance de energía a la columna arroja que debe extraerse una cantidad de calor en el equipo correspondiente a 746,8 [kJ/s] en el caso del MEA, y 7.139,1 [kJ/s] en el caso con LI (Ver Anexo A) el que se procederá a eliminar por medio de enfriamiento con agua. De lo contrario, una gran parte de este calor será absorbido como calor sensible por la solución y, por lo tanto, la temperatura de salida del absorbedor será más alta.

La forma de abordar la columna de desorción es análoga a la ya mencionada columna de desorción, claro está, su balance tanto de masa como de energía arrojan valores distintos, tales como podemos apreciar en las Tablas 5.4 y 5.5, según corresponda el caso en estudio, absorción con MEA o con LI.

| Flujo | CO ₂ [mol] | MEA [mol] | H₂O [mol] |
|-----------------|-----------------------|-----------|-----------|
| F_4 | 48.184 | 100.384 | 794.822 |
| F ₅ | 16.061,4 | 100.384 | 794.822 |
| F ₈ | 32.122,8 | 0 | 8.400,5 |
| F ₁₀ | 32.122,8 | 0 | 0 |
| F ₁₁ | 0 | 0 | 8.400,5 |

Tabla 5.4:"Flujo circulante en sistema de desorción de CO2 con MEA"

| Flujo | CO ₂ [mol] | LI [mol] | H₂O [mol] |
|-----------------|-----------------------|----------|-----------|
| F ₄ | 48.184 | 100.384 | 5.041.953 |
| F ₅ | 16.061,4 | 100.384 | 5.041.953 |
| F ₈ | 32.122,8 | 0 | 8.400,5 |
| F ₁₀ | 32.122,8 | 0 | 0 |
| F ₁₁ | 0 | 0 | 8.400,5 |

Tabla 5.5:"Flujo circulante en sistema de desorción de CO2 con LI"


Figura 5.2:" Corrientes de entrada y salida del desorbedor para ambas configuraciones, con a) MEA b) LI "

Como se puede apreciar, para el sistema de desorción con MEA, se deben aplicar 1489,3 [kJ/s], mientras que en el sistema con LI, se deben aplicar 6619,6 [kJ/s]. En ambos casos dicho calor es suministrado por vapor saturado, el detalle se puede verificar en el anexo A.

5.2.3 Elección del equipo de Contacto

Antes de dimensionar la columna se debe elegir el método de contacto adecuado para este sistema (absorción de CO₂ en una solución). Para ello, se deberán tener en cuenta los siguientes criterios:

- Comportamiento térmico del sistema: dependiendo del caso, y el efecto buscado, ya sea para absorción en donde se requiere eliminar una gran cantidad de calor, para evitar la desorción del CO₂ en el líquido, o para la misma desorción en la columna T-2, en donde se debe aplicar calor. La transferencia de masa se ve acompañada de efectos calóricos altos.
- Viscosidad de la solución: una variable importante a considerar, debido a que la solución aumenta su viscosidad al absorber el CO₂. Este factor está directamente relacionado con la caída de presión dentro del sistema [4].

- Disposición de las corrientes: para lograr una absorción más eficiente, se considerará una alimentación en contracorriente para ambos flujos, tanto en la absorción como en la desorción, de manera de asegurar que la concentración de soluto vaya disminuyendo a medida que asciende por la columna y se encuentra en contacto con solvente más fresco [4].
- Corrosión: en este punto es importante los efectos corrosivos que puede presentar la solución de MEA, no así tanto la solución del líquidos iónicos de anión, sobre todo considerando que el [BF₄]⁻ es estable, a diferencia de otros aniones como lo es el [PF₆]⁻el cual se puede hidratar y formar HF.
- Reacción química: dada la similitud entre el mecanismo de absorción del [bmim][BF₄], se supondrá que la cinética de la reacción es la misma. Se ha reportado, la reacción entre la MEA y el CO₂ es rápida [5], por lo que, la transferencia controlante será la absorción física.
- Película controlante: para la absorción de CO₂ en bases débiles o en agua, la película controlante es la líquida [6]. Esta suposición también se hará válida para el caso de la absorción de este gas en el líquido iónico, [bmim][BF₄].
- Espumación: el líquido iónico no tiende a ser espumante.

Dentro de los criterios mencionados anteriormente, los más críticos son 2: el efecto calórico acompañado en el proceso de absorción y la caída de presión dada la viscosidad de la solución.

Las columnas de plato son preferibles para procesos de absorción con reacción química. El proceso se ve favorecido por el gran tiempo de residencia y además hay un mejor control de la reacción.

El aumento de temperatura del solvente se maneja mejor en una columna de platos que en una de relleno, ya que se pueden acoplar enfriadores (serpentines) en los platos de la columna [4],[7]. En el caso de columnas de relleno, se debería dividir en secciones e ir

enfriando por etapas la corriente líquida [4]. Tal como se ha mencionado, el sistema absorbedor debiera permitir la eliminación de calor excesiva.

La caída de presión es menor en las columnas de relleno que en las de platos, dada la viscosidad del solvente [6].

Dado que la columna de absorción que opera a baja temperatura, no es el problema, y aún menos en la columna de desorción donde se requiere calor para generar dicho efecto, por tanto, se considera el uso de una columna de relleno.

Ya que la reacción es rápida, el diseño de la columna de absorción se basará en la absorción física, controlando la película líquida.

5.2.3.1 Columna de Relleno

Son usadas para el caso de operación de contacto íntimo. En estos equipos las dos fases fluyen en forma continua, con un contacto íntimo entre ellas. Nunca se establece el equilibrio, en ningún punto de la columna; ya que esto exigiría una columna de altura infinita.[5]

Las columnas de relleno son columnas verticales llenas con packing o elementos de gran área superficial. El líquido se distribuye en el tope y se escurre a través del relleno, exponiendo una gran área superficial al contacto con el gas. Las columnas en flujo contracorriente son las más utilizadas para la remoción de gases, vapores u olores. Este esquema resulta ser el más eficiente, ya que la concentración de soluto en el gas disminuye a medida que sube por la columna y se pone en contacto con el solvente más fresco, obteniéndose de esta forma la fuerza impulsora promedio máxima para el proceso de absorción.

En ciertas ocasiones puede usarse el flujo en paralelo. En este caso, inicialmente habrá una alta velocidad de absorción, que disminuirá constantemente. En una columna infinitamente alta, el gas y el líquido podrían salir en equilibrio.

Para este esquema es posible manejar flujos mayores de líquido y gas, ya que la caída de presión tiende a ser menor. Estas columnas solo son eficaces cuando la fuerza impulsora disponible es alta; por ejemplo en la disolución de un gas puro en un solvente, absorción de

gases muy solubles, o con gases ácidos lavándose en un medio cáustico. El diseño para este caso utiliza diámetros de columna mínimos, ya que no existen características de inundación y la caída de presión es baja. En general este tipo de columna no es muy utilizada excepto en el caso de una columna muy alta construida en dos secciones, ambas ubicadas en el piso, con la segunda operando en corriente como una medida económica para ahorrar en la cañería de gas que une ambas columnas (y que sería de gran diámetro). Para una operación que requiera un flujo de solvente excepcionalmente alto, se podría usar flujo paralelo para prevenir el flooding que podría ocurrir en una columna operando en contracorriente. La Figura 5.3, muestra una columna de relleno típica.



Figura 5.3:" Columna de relleno típica y sus componentes"

Las columnas de relleno pueden operar también con flujos cruzados, en las cuales la corriente de aire se mueve horizontalmente a través de la cama y es irrigada por el líquido de lavado que fluye verticalmente a través del relleno. Los diseños en flujo cruzado se distinguen por su bajo consumo de agua y su flujo de gas relativamente alto a bajas caídas de presión. Cuando se desea absorber gases altamente solubles el flujo cruzado tiene varias ventajas sobre el de flujo en contracorriente.

Usando los mismos flujos un scrubber de flujo cruzado tiene menor caída de presión. Además al reducir drásticamente el consumo de agua, el flujo cruzado reduce el tamaño de la bomba y del motor del ventilador. Una desventaja es el arrastre de líquido, debido a lo cual se debe disponer un eliminador de niebla (mist eliminator).

5.2.3.2 Características de Columnas de relleno

Las columnas de relleno son las que más se usan en procesos de absorción, su popularidad está basada en una serie de características que le son propias y entre las cuales podemos destacar:

- Estructura mínima: la columna de relleno comúnmente solo necesita un soporte de packing y distribuidor de líquido cada 10 [pie].
- Versatilidad: el material de relleno se puede cambiar, simplemente sacándolo y reemplazándolo por otro tipo que entregue mejor eficiencia, menor caída de presión o mayor capacidad. La altura de relleno también se puede variar fácilmente si la eficiencia se hace menor que la anticipada o si las especificaciones del producto o la alimentación se cambia.
- Manipulación de fluidos corrosivos: para esto se prefiere el relleno de cerámica a los metálicos o plásticos, debido a su resistencia a la corrosión. Cuando el relleno se deteriora es fácil y rápidamente reemplazado.
- Baja caída de presión: a menos que sea operada a altos flujos de líquido, en cuyo caso el líquido es la fase continua, la caída de presión por pie lineal de relleno es relativamente baja.
- Rango de operación: aunque la eficiencia varía con el cambio de los flujos de líquido y gas; el rango de operación es relativamente amplio.
- Baja inversión: cuando el relleno de plástico es satisfactorio o para columnas de menos de 4 [pie] de diámetro el costo es relativamente bajo.

5.2.3.3 Material de Relleno

El relleno es el elemento más importante en la operación de este tipo de equipos. Su selección involucra o requiere un conocimiento acabado de las características operacionales y su efecto sobre el comportamiento de los puntos de significancia física entre los diferentes tipos.

Los principales factores a considerar en la selección de relleno son:

- Durabilidad y resistencia a la corrosión: el relleno debe ser químicamente inerte a los fluidos procesados.
- Espacio libre por pie³ de relleno: este factor controla el hold-up de líquido en la columna. Comúnmente la fracción de huecos del relleno debería ser grande.
- Superficie mojada por unidad de volumen de relleno: este factor es muy importante, pues determina la superficie interfacial de contacto entre el gas y el líquido. Rara vez es igual a la superficie real geométrica ya que el líquido comúnmente no moja completamente el relleno.
- Resistencia al flujo de gas: afecta a la caída de presión (por fricción) a través de la columna.
- Estabilidad y resistencia estructural: para permitir fácil manejo e instalación.
- Peso por pie³ de relleno.
- Costo por pie² de superficie efectiva.

Elemento de relleno y aplicación

 Raschig Rings(R.R): es el tipo más popular. Es el de menor costo, pero menos eficiente que otros tipos. Disponible en una gran cantidad de materiales. Comúnmente ordenados al azar, vaciados en seco o con agua. Los tamaños son de 4-6" son ordenados a mano.

El espesor de pared varía entre los fabricantes, también varían otras dimensiones (superficie disponible cambia con la variación del espesor de pared). Comúnmente

tiene más canalizaciones internas de líquido y dirige más líquido hacia las paredes de la columna. La Figura 5.4, muestra un anillo Raschig.



Figura 5.4:"Material de Relleno Raschig Rings"

 Berl Saddles (B.S): este material de relleno es más eficiente que los anillos Raschig en la mayoría de las aplicaciones, pero de mayor costo. No produce tanta canalización como los anillos Raschig. Menor caída de presión y mayor punto de inundación que los anteriores. Más fácil de quebrar (en las camas) que los anillos Raschig. No producen gran presión sobre la pared. Alta tendencia a "anidarse". La Figura 5.5 muestra este tipo de Packing.



Figura 5.5:"Material de Relleno Berl Saddles"

 Intalox Saddles (I.S): Uno de los elementos de relleno más eficientes. Tiene muy poca tendencia a anidarse y bloquear las áreas de la cama. Entrega un lecho uniforme. Menor punto de inundación y menor caída de presión que los anillos raschig y las berl saddles. Más fácil de quebrar en las camas de relleno que los anillos raschig. Ha reemplazado casi completamente en sus usos a los Berl Saddles. En la Figura 5.6, la representación de este tipo de empaque.



Figura 5.6:"Material de relleno, Intalox Saddles"

 Pall Rings (P.R): menor caída de presión (menor que la mitad) que los anillos Raschig y mayor punto de inundación. Buena distribución de líquido y alta capacidad. Al igual que los anillos Raschig presionan fuertemente la pared. Disponible en metal, plástico y cerámico. Tienden a desplazar a los anillos en su aplicación. La Figura 5.7, muestra este tipo de empaque.



Figura 5.7:"Material de relleno Pall Rings"

 Teller Rosette (T.R): disponibles en plástico, caída de presión baja. Punto de inundación más alto que los anillos raschig o Berl Saddles. Muy bajo peso unitario, baja adherencia a la pared. Relativamente caras. La Figura 5.8, muestra la forma de este empaque.



Figura 5.8:"Material de relleno Teller Rossette"

Es importante señalar que existe una gran cantidad de materiales de relleno, superior a las mencionadas, aún más si se consideran las diversas variaciones a las que han sido sometidas, entre estas los anillos con partición, bolas de cerámica, relleno de alambre, etc. La Tabla 5.6 muestra las propiedades de elementos de relleno seleccionada.

| Tamaño nominal de Packing en [pulg] | | | | | | | | | | |
|--|----------|----------------|------|------|------|------|-------|------|------|------|
| Тіро | Material | 1⁄4 | 3/8 | 1/2 | 5/8 | 3/4 | 1 | 1¼ | 1 ½ | 2 |
| I.S | Cerámico | F :600 | 330 | 200 | | 145 | 98 | | 52 | 40 |
| | | e: 0,75 | | 0,78 | | 0,77 | 0,775 | | 0,81 | 0,79 |
| | | a: 300 | | 190 | | 102 | 78 | | 59,5 | 36 |
| R.R | Cerámico | F :1600 | 1000 | 640 | 380 | 225 | 160 | 125 | 95 | 65 |
| | | e: 0,73 | 0,68 | 0,63 | 0,68 | 0,73 | 0,73 | 0,74 | 0,71 | 0,74 |
| | | a: 240 | 155 | 111 | 100 | 80 | 58 | 45 | 38 | 28 |
| R.R | Metal | F: 700 | 390 | 300 | 258 | 185 | 115 | | | |
| | | e: 0,69 | | 0,84 | | 0,88 | 0,92 | | | |
| | | a: | | 118 | | 71,8 | 56,7 | 49,3 | 41,2 | 31,4 |
| B.S | Cerámico | F :900 | | 240 | | 170 | 110 | | 65 | 45 |
| | | e: 0,60 | | 0,63 | | 0,66 | 0,69 | | 0,75 | 0,72 |
| | | a: 274 | | 142 | | 82 | 76 | | 44 | 32 |
| Con F: factor de empaquetamiento, e: fracción de volumen vacío [pie ³ vacío/pie ³ pack], | | | | | | | | | | |
| a: área específica de empaque [pie ² /pie ³] de volumen empacado. Fuente: Design | | | | | | | | | | |
| Information for Packed Towers. U.S. Stoneware Co. Akron Ohio. | | | | | | | | | | |

Tabla 5.6:"Propiedades de algunos elementos de relleno seleccionados"

5.2.4 Dimensionamiento de la columna

De acuerdo al procedimiento establecido, una vez que se ha seleccionado el tipo de columna, y el elemento de relleno, se procede a su diseño. Ya son conocidas todas las corrientes que entran y salen, sus constituyentes y condiciones de operación.

La columna debe tener un diámetro suficiente para acomodar el gas y el líquido y una altura suficiente para asegurar que la cantidad requerida de masa se transfiere con la fuerza impulsora disponible.

5.2.4.1 Diámetro de la columna

Se debe diseñar en base a la velocidad o flujo de inundación "Gf". El rango común de diseño normalmente va desde el 50-85% de la velocidad de inundación.

Una de las correlaciones más usadas es la correlación generalizada de caída de presión de la U.S Stoneware, la que se encuentra en la Figura 5.9.

El procedimiento para la determinación del diámetro de la columna es: (Nota: las letras chi, y T son empleadas para darle valor a las variables de diseño e este trabajo)

 Con la ayuda de la Ecuación 5.1, calcular el valor de la abscisa, empleando la Ecuación 5.3. La densidad tanto del gas como del líquido, están en unidades de [lb/pie³].

$$\chi = \left(\frac{L}{G}\right)_{Op} \cdot \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0.5} \qquad Ec. 5.3$$

- Subir hasta la línea de inundación y leer la ordenada (en este caso toma valor T de la Ecuación 5.4)
- 3. Resolver la ecuación de la ordenada para Gf, considerando todos los factores:

$$T = \frac{G_F^2 \cdot F \cdot \Psi \cdot \mu^{0,2}}{\rho_L \cdot \rho_G \cdot g_C} \qquad \qquad Ec. 5.4$$

Gf: Flujo de inundación, [lb/pie²-s]

μ: Viscosidad del solvente, [cP]

gc: Factor de conversión de unidades, en unidades inglesas, 32,2 [lb-pie/lbf-s²].

- ρ: Densidad de líquido, gas, [lb/pie³]
- Ψ: Razón densidad de agua/densidad de líquido.
- F: Factor de empaque.
 - 4. Calcular el área, y luego el diámetro de la columna sujeto a la condición presentada en la Ecuación 5.5.



Figura 5.9:" Correlación generalizada de caída de presión de la U.S Stoneware "

5.2.4.2 Cálculo de la altura de relleno

El proceso de diseño de un absorbedor se basa en la hidrodinámica y las consideraciones de transferencia de masa. La hidrodinámica en la columna involucra un flujo de dos fases, llamadas fase gas para ser tratada por una fase líquida como un absorbente. La hidrodinámica de la columna a través de los coeficientes de transferencia de masa k_La y k_Ga

tienen una influencia significativa en el proceso de diseño basado en la condiciones de intercambio másico. Pero no se realizará una discusión detallada ya que no es la finalidad de este capítulo. Aquí la finalidad es calcular la altura del empaque del equipo de transferencia de masa, la que es generada por las condiciones de transferencia.

Proceso de diseño

El absorbedor de CO_2 mediante alcanolamina en arreglo contracorriente, en régimen isotermo se muestra en la Figura 5.10. En este se asume que tanto la fase gas como la fase líquida se mueven en una forma de tapón de flujo y la operación es isobárico.[8]



Figura 5.10:"Columna de absorción de relleno en contracorriente"

De un balance de masa para el CO_2 sobre una pequeña sección diferencial de altura "dZ" al fondo de la torre. La altura del empaque es dado por la ecuación 5.6.

$$Z = \int_{y^2}^{y^1} \frac{G_s}{R\underline{a} A \cdot (1 - y_A)^2} dy_A \qquad Ec. 5.6$$

La velocidad volumétrica de absorción "Ra" puede ser expresada como la ecuación 5.7 y 5.8.

$$R\underline{a} = k_G \underline{a} \cdot (P_{AG} - P_{Ai}) \qquad \qquad Ec. 5.7$$

$$R\underline{a} = k_{L}\underline{a} \cdot (A_{i}^{*} - A_{0}) \cdot E = k_{L}\underline{a} \cdot H \cdot (P_{AG} - P_{Ai}) \cdot E \qquad Ec. 5.8$$

De las Ecuaciones 5.7 y 5.8 anteriores para eliminar el parámetro desconocido Ai^{*}, se determina la Ecuación 5.9 y haciendo un arreglo en la Ecuación 5.10.

$$R \cdot \underline{a} = \frac{(P_{AG} - P_{Ai})}{\left(\frac{1}{k_G \underline{a}} + \frac{1}{k_L \underline{a} \cdot HE}\right)} \qquad Ec. 5.9$$

$$(P_{AG} - P_{Ai}) = P_T \cdot (y_A - y_{A0}) \qquad Ec. 5.10$$

Definiendo β como lo siguiente:

$$\beta = (1/k_G + 1/(k_L \cdot HE))^{-1} \qquad Ec. 5.11$$

Para sustituir la Ecuación 5.11 en la Ecuación 5.9:

$$R \cdot \underline{a} = \beta \cdot \underline{a} \cdot P_T \cdot (y_A - y_{A0}) \qquad Ec. 5.12$$

El valor de β permanece prácticamente constante a lo largo de la columna en caso de absorción física. Sin embargo, cuando la absorción está acompañada de una reacción química, la velocidad de absorción varía en toda la extensión del largo de la columna, por efecto del factor de mejora "E" (Enhancement Factor), por lo que el valor de β no es constante.

Desde las Ecuaciones 5.6 a la 5.12, tenemos lo siguiente:

$$Z = \frac{G_s}{A \cdot P_T \cdot \underline{a}} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy_A}{\beta (y_A - y_{A0})(1 - y_A)^2} \qquad Ec. 5.13$$

La Ecuación 5.13 es la ecuación de diseño general para calcular la altura del empaque. La reacción entre CO_2 y la alcanolamina es realmente reversible. Esto siempre resulta en equilibrio de presiones parciales de CO_2 , también conocido como contrapresión.

En el fondo de la columna, el soluto CO_2 ejerce una contrapresión de equilibrio. La fracción molar en el gas siendo muy alta la diferencia de ($y_{A0} - y_A$) es casi lo mismo que y_A .

Por lo tanto, el efecto de la reacción reversible puede ser despreciado. En otras palabras, la reacción es pseudo-irreversible. En el control del volumen o la altura bajo las

consideraciones, el cambio en la fracción molar de CO_2 se asume tal como el cambio en el factor de mejora E, y por lo tanto, β en el tope y fondo de este volumen de control es muy pequeño, por lo que un valor promedio de β puede ser usado seguramente para encontrar la altura del empaque.

La Ecuación 5.13, entonces toma la forma presentada en la Ecuación 5.14:

$$Z = \frac{G_s}{S \cdot P_T \cdot \underline{a} \cdot \beta} \int_{\gamma_2}^{\gamma_1} \frac{dy_A}{y_A (1 - y_A)^2} \qquad Ec. 5.14$$

Por otra parte, al tope de la columna, el soluto CO_2 ejerce una muy baja, pero finita contrapresión sobre el absorbente. También la fracción molar de y_A del gas siendo absorbido es muy pequeña. Por lo tanto la diferencia de (y_{A0} - y_A) es diferente de y_A ocasionando que el efecto de y_{A0} (contrapresión) sea significativo.

Así, el efecto de la contrapresión (equilibrio) se vuelve dominante, y aquí es cuando la naturaleza reversible de la reacción necesita ser considerada. El valor de y_{A0} es tomado como el valor medio de las fracciones molares en equilibrio calculadas en el tope y fondo del equipo. La ecuación utilizada para lo anterior es como la presentada en la Ecuación 5.15:

$$Z = \frac{G_s}{S \cdot P_T \cdot \underline{a} \cdot \beta} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy_A}{(y_A - y_{A0})(1 - y_A)^2} \qquad Ec. 5.15$$

Resolución:

- El diámetro de la columna es obtenido mediante consideraciones de inundación, además también debiese ser dada por un posible efecto de espumación debido a la degradación de alcanolamina,
- Se determinan los valores de la velocidad superficial del gas, velocidad del líquido, y por lo tanto también los valores de k_G y k_L y "a" mediante datos de publicaciones científicas.
- Para los balances de energía, basta con aplicar los valores de masa, calor específico a presión constante y variación de temperatura.
- El valor del Factor de Mejora (E) y por lo tanto β a la salida puede ser calculado con la ayuda de las formulas de la Tabla 5.7 y las Ecuaciones del 5.16-5.19.
- 5. La altura total de empaque es la suma de las alturas de todas las secciones.

| CASO | \sqrt{m} | E, m=1, n=1 |
|------|--|----------------|
| 1 | $\sqrt{m} = 1$ O $\sqrt{m} < 3$ $\sqrt{m} \ll q$ | $\sqrt{m+1}$ |
| 2 | $3 \ll \sqrt{m} \ll q$ | \sqrt{m} |
| 3 | $\frac{\sqrt{m} \gg 3}{\sqrt{m} \approx q}$ | \overline{E} |
| 4 | $\frac{\sqrt{m} > 5}{\sqrt{m} \gg q}$ | E _i |

Tabla 5.7:" Factor de mejora E bajo varias condiciones de operación"

$$\sqrt{m} = \frac{\left\{\frac{2}{(m+1)} \cdot D_A \cdot k_{mn} \cdot (A^*)^{m-1} \cdot (B_0)^n\right\}^{1/2}}{k_L} \qquad Ec. 5.16$$

$$q = \frac{B_0}{w \cdot (A^*)} \cdot \frac{D_B}{D_A} \qquad \qquad Ec. 5.17$$

$$E_i = 1 + q \qquad \qquad Ec. 5.18$$

$$\bar{E} = \left\{ \frac{M^2}{4 \cdot (E_i - 1)^2} + \frac{M \cdot E_i}{(E_i - 1)} + 1 \right\}^{1/2} - \frac{M}{2 \cdot (E_i - 1)}$$
 Ec. 5.19

El valor de A^{*}, es decir la cantidad de CO_2 en el equilibrio es posible calcularla mediante una consideración de un modelo de pseudo-primer orden [9] en donde la reacción de CO_2 -MEA es lo suficientemente rápida para que el CO_2 alcance un equilibrio con el resto de la solución, como su composición en la interfase, representado en la Ecuación 5.20.

$$A^* = N_{CO_2} = \sqrt{k_{2,MEA} \cdot [MEA]_i \cdot D_{CO_2}} \cdot \frac{\left(P_{CO_2i} - P_{CO_2,i}^*\right)}{(\gamma \cdot H)_{CO_2}} \qquad Ec. 5.20$$

Donde

 k_2 = constante de velocidad de reacción para CO₂-MEA, [m³ kmol⁻¹ s⁻¹] [MEA]i = concentración de amina en [kmol m⁻³] D_{CO2} = Difusividad de CO₂ en agua, [m² s⁻¹] P_{CO2} = Presión de equilibrio de CO₂, [atm] H_{CO2} = Constante de Ley de Henry, [mol L⁻¹ atm⁻¹].

Este algoritmo usado para encontrar la altura de un empaque para el ejemplo presentado por Danckwerts y Sharma para la absorción de CO_2 en MEA.

Los datos relevantes son enumerados a continuación:

Entrada de un gas con una composición de 60% de CH_4 y 40% de CO_2 , el cual desea ser extraído de este gas. Como meta se considera realizar una captura de un 90% de CO_2 presente en la corriente de CH_4 . La columna operará a una presión de 1 [atm] y una temperatura de 313[K]. Para dicho proceso se contempla el uso de una solución de MEA en agua al 30%.

Para efectos de simplificación, las propiedades físicas del líquido, tal como la densidad (1000 kg/m³) y calor específico son asumidas como constantes.

El valor de k_L a los 313 [K] se asume como 2.4x10⁻⁴ [m/s], además se consideró que el valor de k_G a al punto donde la velocidad flujo de masa del gas es G´ [lb h⁻¹ pie⁻²] es dado por la ecuación 5.21.

$$k_{G}\underline{a} = 6,84 \cdot 10^{-6} \left(\frac{G'}{360}\right)^{0,72}$$
 Ec. 5.21

 k_{G} = Coeficiente de Transferencia de masa de fase gas, [kmol m⁻² s⁻¹ kPa⁻¹]

G'= Velocidad de Flujo Molar en fase gas [lb h^{-1} pie⁻²].

La constante de la velocidad de la reacción de segundo orden para el sistema de MEA-CO₂ fue encontrada mediante la siguiente correlación. Representada en la Ecuación 5.22. [8]

$$Log_{10}k_2 = 11,069 - \left(\frac{2142,34}{T}\right)$$
 Ec. 5.22

 k_2 = Constante de Velocidad de reacción, [m³ Kmol⁻¹ s⁻¹] T= Temperatura, [K].

5.2.5 Estimación de Propiedades Físicas

El cálculo de las velocidades de transferencia de masa requiere un conocimiento detallado de las propiedades físicas de las fases gas y líquida, así como también las solubilidades y difusividades del gas en la fase líquida. [10]

• Difusividades

La difusividad del líquido tiene una fuerte dependencia tanto de la temperatura como también de las propiedades físicas del solvente, por lo tanto una correlación que relacione ambas variables simultáneamente es deseable. Versteeg y Van Swaaij (1988) sugirieron la siguiente expresión empírica, presentadas en las Ecuaciones 5.23 y 5.24. [11]

$$D_{CO_2,L} = D_{CO_2,Agua} \cdot \left(\frac{\mu_{agua}}{\mu_L}\right)^{0,8} \qquad Ec. 5.23$$

$$D_{CO_2,Agua} = 2,35 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-2119}{T}\right) \qquad Ec. 5.24$$

Donde:

 $D_{CO2, L}$ = Difusividad de CO₂ en el líquido [m² s⁻¹] $D_{CO2,H2O}$ = Difusividades de CO₂ en el líquido y en agua, [m² s⁻¹]

 μ_L

= Viscosidad de solvente líquido [cP]

µ_{agua} T viscosidad del agua [cP]Temperatura, [K]

144

Weiland y su equipo (1998) reportaron una correlación empírica para la viscosidad del solvente en término del porcentaje en masa de amina presente en solución (Ecuación 5.25), "w", el solvente a temperatura absoluta, T y la carga de CO_2 , α .[12]

$$\frac{\mu_L}{\mu_{agua}} = \exp \left[\frac{(21,186w + 2373)[\alpha(0,01015 + 0,0093T - 2,2589) + 1]w}{T^2} \right] \quad Ec. 5.25$$

Con:

T = Temperatura, [K]

- α = Carga [mol CO₂/mol MEA]
- w = % en peso MEA en solución

La Ecuación 5.26 presenta la difusividad del MEA en la solución [13].

$$Ln(D_B) = -13,275 - \frac{2198,3}{T} - 7,8142 \cdot 10^{-5} \cdot C \qquad Ec. 5.26$$

 D_B = Difusividad de MEA en solución de MEA,[m² s⁻¹]

C = Concentración de MEA $[mol/m^3]$

Además la solubilidad de CO₂ en agua fue utilizada usando la siguiente correlación, Ecuación 5.27, dada por Versteeg y su equipo.

$$H_{CO_2,H_2O} = 3.54 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{2044}{T}\right)$$
 Ec. 5.27

Donde:

H_{CO2,H2O} = Constante de Henry de CO₂ en Agua, [kmol/m³*kPa] T = Temperatura, [K]

Por otra parte, el cálculo de la viscosidad de una mezcla de líquidos también es importante, la cual puede ser calculada mediante la siguiente relación, Ecuación 5.28.

$$\mu = \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \mu_i \qquad \qquad Ec. 5.28$$

La viscosidad para MEA de acuerdo en una composición y temperatura determinada, la podemos encontrar en la Ecuación 5.29. [14]

$$Ln(\mu_{MEA}) = 0.16 \cdot C_{MEA} - 19.1 \cdot e^{\frac{-298.3}{T_L}}$$
 Ec. 5.29

Con:

 μ_{MEA} = Viscosidad, [Pa s] C_{MEA} = Concentración, [mol L⁻¹] T_1 = Temperatura, [K]

5.2.6 Altura del relleno del desorbedor

La altura de una columna de relleno se calcula determinando el número requerido de unidades teóricas de separación multiplicándolo por la altura de relleno que entrega un comportamiento igual a una separación unitaria. Esta es denominada unidad de transferencia y la altura de relleno asociada a la unidad de transferencia es llamada altura de la unidad de transferencia.[5]

La unidad de transferencia es esencialmente una medida de la dificultad de la separación (del gas que pasa de la fase gaseosa a la fase líquida). Una unidad de transferencia se puede definir como aquella que entrega un enriquecimiento, de una de las fases, igual a la fuerza impulsora promedio.

Como una manera de expresar la facilidad o dificultad con que procede la transferencia de masa bajo las condiciones de operación, se determina el número de unidades de transferencia (N_{OL} ó N_{OG}) requeridos.

El número de unidades de transferencia se puede determinar experimentalmente y los datos pueden ser usados en sistemas similares. Sin embargo, también es importante estar en condiciones de estimar el número de unidades de transferencia para aquellos sistemas en los cuales no dispone de datos.

En la práctica del diseño de absorbedores el número de unidades de transferencia, o se determina en forma experimental, o se calcula mediante algunos métodos. La altura N_{OG} ó N_{OL} , comúnmente se determina en forma experimental, para el sistema en consideración. Una gran cantidad de información sobre diferentes sistemas y usando varios tipos de relleno, ha sido obtenida por los fabricantes de equipos de absorción, y se les debería consultar antes de proceder al diseño. Los datos, por lo general se presentan en forma de gráficos, para un sistema y relleno específico, de H_{OG} versus flujo de gas (lb/h-pie²), con el flujo de líquido como parámetro.

La altura del relleno estará dada por la Ecuación 5.30:

$$Z = H_{OG} \cdot N_{OG} = H_{OL} \cdot N_{OL} \qquad \qquad Ec. 5.30$$

Donde:

| ab ledu |
|---------|
| |
| |
| |
| |
| |
| 1 |

Para el cálculo de altura de relleno se utilizará en base a la estimación con los coeficientes globales de transferencia de la fase líquida, que es la película controlante para el sistema planteado

5.2.6.1 Cálculo del Número de Unidades de Transferencia NTU

En aquellos casos donde se cuenta con gases concentrados, el número de unidades de transferencia puede calcularse considerando un factor de corrección, según los estudios de Wiegand (Sherwood y Pigford "Mass Transfer"). Este factor de corrección, aparece debido al hecho de que en este caso (soluciones concentradas), la línea de operación no será recta, sino que curvada, dependiendo como varíe la razón L/G a lo largo de la columna. El NTU basado en el coeficiente global de transferencia de la película líquida, junto a su factor de corrección, se presenta en la Ecuación 5.31.

$$N_{OL} = \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{x^* - x} + \frac{1}{2} Ln \left[\frac{1 - x_1}{1 - x_2} \right]$$
 Ec. 5.31

5.2.6.2 Cálculo de Altura de Unidad de Transferencia HTU

Los valores de H_L comúnmente se determinan con experimentos de desorción, en este caso de CO_2 - H_2O , ya que en estos sistemas la trasferencia de masa está concentrada casi completamente en el lado líquido.

Esto implica que

De acuerdo a los estudios, Sherwood y Holloway han propuesto la siguiente correlación, presentada en la Ecuación 5.32, donde tanto "ø" y "j" son constantes particulares para cada tipo de relleno, las que se muestran en la Tabla 5.8

$$H_L = \phi \cdot \left(\frac{\overline{L}}{\mu_L}\right)^j \cdot \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L}\right)^{0.5} \qquad Ec. 5.32$$

- H_{L} = Altura de la unidad de transferencia, [pie].
- \overline{L} = Flujo de fluido, [lb h⁻¹ pie⁻²].
- μ_L = Viscosidad del líquido, [lb pie⁻¹ h⁻¹].
- D_L = Difusividad del líquido, [pie² h⁻¹].
- ρ_{L} = Densidad del líquido [lb pie⁻³].
- ø,j = Constantes particulares del tipo de relleno. Tabla 5.8.

| Packing | Ø | J |
|---------------|---------|------|
| Raschig Rings | | |
| 3/8" | 0,00182 | 0,46 |
| 1/2" | 0,00357 | 0,35 |
| 1" | 0,01000 | 0,22 |
| 1 1/2" | 0,01110 | 0,22 |
| Berl Saddles | | |
| 1/2" | 0,00666 | 0,28 |
| 1" | 0,00588 | 0,28 |

Tabla 5.8:"Altura de Unidad de Transferencia Película Líquida, Reproducción parcial"

5.3 Balance de Energía

En cuanto al balance de energía, se utilizará el análisis a continuación, en base a las ecuaciones presentadas, aplicando la convención de la diferencia entre las corrientes de salida y entrada. Los flujos de entrada y salida, se pueden apreciar en la Figura 5.11.



Figura 5.11:"Sistema de Absorción-Desorción de CO2, con flujos de entrada y salida"

5.3.1 Absorbedor (T-1)

La diferencia entre las corrientes de salida y entrada, y considerando el calor que se libera por efecto de la reacción entre las especies al realizar la absorción de CO₂, presentada en la Ecuación 5.33.

$$Q_{Ret1} = \sum H_S - \sum H_E + Q_{Rxn1} \qquad Ec. 5.33$$

Quedando de la siguiente manera:

$$Q_{Ret1} = H_{3(40^{\circ}C)} + H_{2(40^{\circ}C)} - H_{1(40^{\circ}C)} - H_{6(40^{\circ}C)} + Q_{Rxn1}$$

5.3.2 Intercambiador Central (E-1)

En este balance se supone que todo el calor cedido por las corrientes a mayor temperatura, es captado por la corriente de menor temperatura, por tanto, se representa en la Ecuación 5.34.

$$\sum Q_{Cedido} = \sum Q_{Captado} \qquad Ec. 5.34$$

5.3.3 Desorbedor (T-2)

Al igual que en el caso del absorbedor, se considera que el calor a proveer, se calcula mediante la diferencia de los calores de salida y entrada, además del calor de desorción, que corresponde al mismo calor de absorción. En sistemas de absorción de CO₂, el gasto energético de desorción es de aproximadamente 4 [GJ/Ton].[17]

$$Q_{Aplicado} = H_{8(120^{\circ}C)} + H_{5(120^{\circ}C)} - H_{4(60^{\circ}C)} + Q_{Rxn1}$$

5.3.4 Intercambiador Superior (E-2)

Se supondrá que el agua de enfriamiento, aumentará su temperatura en 10°C al pasar por el intercambiador E-2, de donde se calcula la cantidad de agua necesaria para cumplir con dicho proceso. El calor a retirar, se determina mediante la Ecuación 5.35

$$Q_{Ret} = m_{Agua} \cdot C_{P,Agua} \cdot \Delta T \qquad \qquad Ec. 5.35$$

5.3.5 Intercambiador Superior salida del desorbedor (E-3)

Se supondrá que el agua de enfriamiento, aumentará su temperatura en 20°C al pasar por el intercambiador, y se calcula de la misma forma que el intercambiador anterior, con la Ecuación 5.35

5.4 Equipos de transferencia de calor

En este ítem, se considera el dimensionamiento de los intercambiadores necesarios para el proceso tanto para el que emplea MEA, así como también el que utiliza LI como solvente de captura. Se necesitan 2 intercambiadores, uno central E-1 para flujos en contracorriente entre ambas columnas, y otro (E-2) antes de la entrada por el tope de la columna de absorción T-1.

Para efectos de cálculo y diseño, se emplea la Ecuación 5.36, en todos los casos.

$$Q = U \cdot A \cdot LMTD \qquad \qquad Ec. 5.36$$

Con LMTD, representado mediante la Ecuación 5.37, que representa la media logarítmica de las temperaturas implicadas.

$$LMTD = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln\left(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}\right)} = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln\frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_1}}$$
 Ec. 5.37

5.5 Impulsión de Fluidos

Dentro de las variables más importantes que se tienen en cuenta en el diseño del proceso es la presencia de [bmim][BF₄] como solvente de trabajo. Tal como se ha comentado, los líquidos iónicos se caracterizan por exhibir una viscosidad muy alta (alrededor de 2 a 3 veces que la de los solventes convencionales). De ahí, que sea necesario utilizar un flujo de agua tan alto en el absorbedor, de manera de disminuir la viscosidad del solvente alimentado y, por ende, mejorar la transferencia de masa.

A pesar de lo anterior, es necesario utilizar bombas adecuadas para este servicio. En general, existen 2 grupos de bombas: las de desplazamiento positivo y las centrífugas. Las primeras utilizan la energía proveniente del desplazamiento de un pistón o la rotación de elementos móviles dentro de la caja de la bomba; mientras que en las segundas, el movimiento del fluído se debe a la rotación de un rodete [15].

Para viscosidades mayores a 100 SSU (≈ 20 cp), es conveniente usar bombas de desplazamiento positivo [15]. A pesar que la temperatura es de 120°C en el caso de la columna de desorción (y, por ende, su viscosidad disminuya notablemente), se podría pensar en utilizar bombas centrífugas. Sin embargo, se debe tener en cuenta que este líquido se debe enfriar hasta 25°C antes de enviarlo al mezclador, lo cual hace aumentar su viscosidad.

La mayoría de este tipo de bombas opera hasta una temperatura de hasta 300°F (149°C) [16].

Se requieren 2 bombas para la impulsión del solvente: a la salida de la columna de absorción (para impulsar el fluido a la segunda torre de desorción) y otra a la salida de la columna de desorción para llevarlo al tope de la columna de absorción.

Como se podrá apreciar, en el anexo A, para el proceso que emplea MEA, se necesitan 2 bombas con una capacidad de 130 [GPM], mientras que en el proceso que emplea líquido iónico es necesario 2 bombas que impulsen 1143[GPM].

Hasta el momento se ha hablado acerca del bombeo de los fluidos líquidos. Al trabajar además con corrientes gaseosas se deben utilizar equipos especiales para este tipo de fluídos. Teniendo en cuenta esto, se requiere el uso de sopladores para impulsar la corriente gaseosa. Estos equipos son útiles para trabajar hasta presiones menores a 2,4 atm. Ya que la corriente gaseosa se encuentra a 1 atm, estos equipos son los ideales para este trabajo. Se necesita 1 soplador a la entrada de la columna de absorción, para impulsar la corriente

gaseosa que contiene el CO_2 y CH_4 que se requiere absorber en la columna. Para ambos procesos, ya sea con MEA o con LI, se hace necesario un soplador que impulsa los 2000 [m³/h].

Lo anterior puede ser verificado en el Anexo A.

En las Figuras 5.12 y 5.13, se presenta el resumen de ambas configuraciones de absorcióndesorción de CO_2 , ya sea con el solvente MEA o con el solvente LI [bmim][BF₄], correspondientemente.



Figura 5.12:" Balance de masa y energía proceso propuesto que emplea MEA como solvente de absorción"



Figura 5.13:"Balance de masa y energía proceso propuesto que emplea LI como solvente de absorción"

5.6 Bibliografía

- [1] Sudhir N. V. K et al. "High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids". The Journal of Physical Chemistry N°108 2004.
- [2] Eleanor D. Bates et al "CO₂ Capture by a Task Specific Ionic Liquid". Journal Of American Chemical Society N° 124, 2002.
- [3] Leifsen, Henning "Post Combustion CO₂ capture Using Chemical Absorption" Tesis de Master, Norwegian University of Science and Technology, 2007.

K. W. Frese. "Electrochemical reduction of CO₂ at intentionally oxidized copper electrodes." Journal of the Electrochemical Society N° 138, 1991.

- [5] José Torres T. "Apuntes EIQ PUCV: Transferencia de masa".
- [6] Camacho F. et al. "Absorción de dióxido de carbono puro en disoluciones acuosas de monoetanolamina". Afinidad LVII N°485, 2000.
- [7] Robert E. Treybal. "Operaciones de Transferencia de masa". Ed., Mc Graw Hill. 2° Edición.
- [8] Prakash, V. Vijaykumar, M. "Quickly design CO₂-amine absorber", Universidad de Mumbai. Indian Journal of Chemical Technology. N°13, 2006.
- [9] Freguia, S. "Modeling of CO₂ removal from flue gases with monoethanolamine" Tesis de Master, Universidad de Texas, Austin. 2002.
- [10] Faisal, K. Tariq, M. "Modeling of Gas absorbers for CO₂ capture applications" School of Process, Environmental and Material Engineering, Univ. de Leeds, UK. 2003.
- [11] Versteeg, G. Van Swaaij, W. "Solubility and Diffusivity of Acid Gases (CO₂, NO) in Aqueous Alkanolamine Solutions", Journal of Chemical & Engineering Data, 33. 1988.
- [12] Weiland, R. Dingman, J. et al. "Density and Viscosity of Some Partially Carbonated Aqueous Alkanolamine Solutions and Their Blends", Journal of Chemical & Engineering Data, 43. 1998.
- [13] Snijder, E. Versteeg, G. Van Swaaij, W. "Diffusion coefficients of several aqueous alcanolamine solutions" Journal of Chemical & Engineering Data, 38. 1993.
- [14] Gáspár, J. Cormoş, A. "Dynamic modeling and validation of absorber and desorber columns for post-combustion CO₂ capture" Babes-Bolyai University, Rumania. Computer and Chemical Engineering, 35 (2011).
- [15] José Torres T. "Apuntes de Mecánica de Fluidos"
- [16] Kenneth J. "Bombas: selección, uso y mantenimiento. Sección III: Bombas de

desplazamiento positivo". Editorial Mc Graw – Hill. Ferdi Karadas et al. *"Review on the Use of Ionic Liquids (ILs) as Alternative Fluids* [17] for CO₂ Capture and Gas Natural Sweeting". Energy Fuels, 2010.

CAPÍTULO 6: "EVALUACIÓN ECONÓMICA"

6 Evaluación Económica Del Proceso

6.1 Introducción

En los capítulos anteriores, se mostró que en la industria la absorción de CO_2 básicamente consta de 2 etapas: la absorción, utilizando por lo general aminas como solventes (como los es en parte de este trabajo), y otra etapa de desorción, la que con un aumento en la temperatura, la reacción entre el CO_2 y el solvente se revierte, regenerándose de esta manera el solvente, y recuperándose al mismo tiempo el CO_2 para su almacenamiento.

En este capítulo se presenta una evaluación económica de comparación para ambos procesos de captura de CO₂: con MEA y con Líquido Iónico ([bmim][BF₄], la que se complementa con la información obtenida mediante los balances de masa y energía.

La evaluación económica presentada se centrará en los costos de inversión de ambos procesos, el costo de operación de estos (costo total del producto), los potenciales beneficios de la venta de CO₂ y del biogás enriquecido.

Es importante mencionar que, la comparación de ambos procesos se hace en base que el uso de líquido iónico es termodinámicamente posible, con algunas consideraciones ya discutidas en los apartados anteriores, pero también se hace notar que hay muchos otros factores que podrían influir en el proceso. Ya que es un proceso que se diseñó utilizando un solvente nuevo, tal como lo es el líquido lónico y que su uso está relacionado al laboratorio, no en procesos a gran escala, y por ende, del cual no se dispone de mucha información, la evaluación económica presentada, sólo tiene el objetivo de realizar una primera aproximación a los costos involucrados, si este proceso se llevara a cabo. Es por eso, que el análisis entregado en este Capítulo, se basará en una evaluación en órdenes de magnitud, es decir, el porcentaje de error es del 30%.

6.2 Capital de Inversión

La inversión total destinada al proyecto comprende el capital fijo y el capital de trabajo. Para una evaluación preliminar de este proyecto se estimará la inversión inicial en base al costo de los equipos necesarios en la planta. Los costos asociados serán estimados, en base a una planta que opera con fluidos y que es anexa a una planta que se encuentra en funcionamiento [1].

6.2.1 Capital Fijo

Este ítem comprende todos los gastos e inversiones necesarias para que la planta quede instalada, es decir, la compra de terrenos, de equipos, piping, instrumentación, aislamiento, estructuras, edificios, costos de preparación de terreno, montaje, ingeniería y gastos de administración hasta que la planta esté lista para operar.

6.2.1.1 Costos directos

• Adquisición de equipos

Este costo incluye todos los gastos correspondientes a la adquisición de equipos, junto con los costos asociados a dejarlos en la planta. La Tabla 6.1 muestra el costo total de los equipos.

| | Costo CIF (2 | 015) US \$ |
|-------------------------|--------------|------------|
| Equipos/Procesos | MEA | LI |
| Columna de Absorción | 183.804 | 165.423 |
| Columna de Desorción | 101.858 | 83.095 |
| Intercambiador Central | 3.829 | 1.723 |
| Intercambiador Superior | 1.915 | 3.829 |
| Contenedores | 321.656 | 321.656 |
| Compresor | 957.311 | 957.311 |
| Bombas | 38.292 | 38.292 |
| Soplador | 76.585 | 76.585 |
| Relleno | 2.697 | 3.816 |
| Calentador | 382.924 | 957.311 |

Tabla 6.1:"Costo CIF de equipos para ambos proyectos"

| Total | 2.070.871 | 2.609.041 |
|-------|-----------|-----------|
|-------|-----------|-----------|

Para efectos de simpleza, se considerará que los costos de equipos que emplean MEA, tienen un costo de US\$ 2.100.000, mientras los que emplean LI US\$2.600.000.

• Instalación de equipos

Este ítem incluye todos los gastos necesarios para dejar el equipo operativo en la planta. Esto gastos incluyen los costos por plataformas y soportes, personal necesario en la instalación, gastos de construcción y otros gastos que estén directamente relacionados con la instalación del equipo. El costo de instalación varía entre un 25 a 55% del costo de compra. Ya que se está trabajando en una planta de fluidos, se utilizará el valor de 47%.

• Instrumentación y control

Estos gastos incluyen el costo de los instrumentos, equipos auxiliares, materiales y el personal involucrado en la instalación. Este costo puede variar entre un 8 a 50%, dependiendo del grado del grado de control. Para una planta de fluidos, se utilizará un valor de 36%.

• Cañerías de procesos

Este gasto involucra los fittings, cañerías, soportes, válvulas, personal relacionado con la instalación y otros, para dejar en condiciones de operación las líneas de proceso. Para una planta de fluidos se recomienda utilizar un porcentaje del 68%.

• Instalación eléctrica

El costo de la instalación eléctrica incluye la instalación y materiales para las fuentes de energía eléctrica y alumbrado, transformadores, casetas y otros instrumentos. Las instalaciones eléctricas consisten de cuatro componentes principales; potencia del circuito, alumbrado eléctrico, transformaciones y servicios, e instrumentos de control del circuito.

Para una planta química ordinaria, los costos por instalaciones eléctricas, varía entre un 10 a 15% del valor del costo total de la compra de equipos. Se utilizará el valor de 11% aproximado recomendado.

• Edificaciones de planta

Los costos de la construcción de edificaciones de planta incluyen el personal, materiales, maquinaria relacionados con la construcción de todas las edificaciones de la planta. Para una planta de procesos que opera con fluidos, anexa a una ya existente, este valor oscila entre un 5 a 18%, respecto al costo total de los equipos. Se utilizará el valor de 18%.

• Servicios de planta

Este ítem incluye todos los gastos necesarios para las instalaciones que suministran agua, vapor, combustible, aire, entre otros servicios. También se incluyen en este ítem la disposición de desechos, sistemas de seguridad contra incendio, talleres, y otros servicios, tales como enfermería y cafetería.

El costo de servicios en las plantas químicas está en el rango de 30 a un 80% del costo de compra de los equipos. Se empleará el valor de 70% del costo de los equipos.

• Preparación de terrenos

Estos costos incluyen todo lo necesario para dejar el terreno listo para la instalación de la planta química. Para este tipo de plantas, este valor oscila entre un 10 y un 20% del costo total de los equipos. Se utilizará el valor de 10%, ya que la nueva planta es anexa a una planta ya instalada.

La Tabla 6.2 muestra el costo fijo directo para esta planta:

| Costo Fijo Directo, en US\$ | | | | | |
|-----------------------------|-----|-----------|-----------|--|--|
| Ítem % MEA LI | | | | | |
| Equipos de procesos | 100 | 2.100.000 | 2.600.000 | | |
| Instalación de equipos | 47 | 987.000 | 1.122.000 | | |
| Instrumentación y control | 36 | 756.000 | 936.000 | | |

Tabla 6.2:"Costo fijo directo para ambos sistemas de captura"

| Cañerías de proceso | 68 | 1.428.000 | 1.768.000 |
|---------------------|----|-----------|-----------|
|---------------------|----|-----------|-----------|

Tabla 6.2: "Costo fijo directo para ambos sistemas de captura, Continuación"

| Instalaciones eléctricas | 11 | 231.000 | 286.000 |
|--------------------------|----|-----------|-----------|
| Edificación de planta | 18 | 378.000 | 468.000 |
| Servicios de planta | 70 | 210.000 | 260.000 |
| Preparación de terrenos | 10 | 1.470.000 | 1.820.000 |
| Total | | 7.560.000 | 9.360.000 |

6.2.1.2 Costos Indirectos

• Ingeniería y Supervisión

El costo de Ingeniería y supervisión incluye gastos de oficina, viajes, comunicaciones, consultores, gastos administración. Se usará un valor de 33% del valor de los equipos para la estimación de este costo.

• Gastos de construcción

Los gastos de construcción incluyen los gastos de construcciones temporales, arriendo de maquinarias, materiales, seguros, aranceles, seguridad, vigilancia, licencias, permisos, autorizaciones, servicios médicos, supervisión, inspecciones de terrenos, oficinas, galpones, almacenes y otras instalaciones que requiera la obra. etc. Para plantas químicas estos gastos representan el 10% del capital fijo directo, en este caso, se usará en base al costo de los equipos, un 41%.

• Honorarios del contratista

Este valor difiere según la situación, pero se estima que es entre un 2 a 8% del capital fijo directo. Se utilizará un valor basado en el costo de los equipos, es decir, un 22%.

• Gastos legales
Los gastos legales incluyen una serie de otros gastos de organización de la empresa que hay que efectuar para instalar una planta química, que comprende gastos de tipo legal, como son los gatos notariales, gastos de constitución de la sociedad, pago de derechos y permisos, y otros de menor cuantía. Este costo puede estimarse del orden del 1 a 3% de la inversión en Capital Fijo. Se utilizará un 4% basado en el costo de los equipos.

• Contingencias

Estos gastos incluyen todos aquellos gastos que se deben desembolsar para eventos impredecibles, como efectos climáticos, huelgas, cambios de precio, errores de estimación. Este gasto representa el 10% del gasto de capital fijo directo e indirecto. En este caso se utilizará un 44% basado en el costo de los equipos.

La Tabla 6.3 muestra el capital fijo indirecto del proyecto. El detalle de estos cálculos se encuentra en el Anexo B.

| Costo Fijo Indirecto, en US\$ | | | | | | |
|-------------------------------|----|-----------|-----------|--|--|--|
| Ítem | % | MEA | LI | | | |
| Ingeniería y Supervisión | 33 | 693.000 | 858.000 | | | |
| Gastos de construcción | 41 | 861.000 | 1.066.000 | | | |
| Honorarios de contratistas | 22 | 462.000 | 104.000 | | | |
| Gastos legales | 4 | 84.000 | 572.000 | | | |
| Contingencias | 44 | 924.000 | 1.144.000 | | | |
| Total | | 3.024.000 | 3.744.000 | | | |

Tabla 6.3:"Capital Fijo Indirecto para ambos sistema de captura"

6.2.2 Capital de Trabajo

Al costo anterior se debe sumar el capital de trabajo, que representa aproximadamente de un 10 a 20% del capital total de inversión. Se tomará el valor promedio, 15%.

6.2.3 Puesta en Marcha

Una vez que la planta ha sido construida, es necesario realizar cambios para que la planta opere a su máxima capacidad de diseño. Estos gastos pueden alcanzar el 8 a 10% de la inversión del capital fijo. Se estima que este gasto representa el 9% del capital fijo.

La Tabla 6.4 muestra el costo total de inversión, que es la suma del capital fijo (directo e indirecto), el capital de trabajo y los gastos de puesta en marcha.

| Costos en US\$ | | | | | | |
|--------------------------|------------|------------|--|--|--|--|
| Ítem | MEA | LI | | | | |
| Capital Fijo Directo | 7.560.000 | 9.360.000 | | | | |
| Capital Fijo Indirecto | 3.024.000 | 3.744.000 | | | | |
| Capital de Trabajo | 1.869.000 | 2.314.000 | | | | |
| Puesta en Marcha | 952.600 | 1.179.400 | | | | |
| Costo Total de inversión | 12.453.000 | 15.418.000 | | | | |

Tabla 6.4:"Capital Total de Inversión ambos proyectos"

6.3 Costo Total del Producto

El costo total del producto implica todos los gastos y desembolsos necesarios para la fabricación de un producto en la planta hasta que se encuentra en el mercado. Este costo se divide en costo de producción y en gastos generales de la empresa.

6.3.1 Costo de producción

El costo de producción o de operación comprende todos los gastos relacionados con la operación y producción de la planta. Estos gastos incluyen los costos directos de producción (o costos variables), los costos indirectos de producción (o costos fijos) y los costos generales de planta.

6.3.1.1 Costos directos de producción

Los costos directos de producción o costos variables incluyen todos los gastos directamente asociados con la operación de la planta.

• Materias primas

Este ítem comprende las materias necesarias para obtener el producto final. De acuerdo al proceso propuesto, la materia prima la mezcla de gases CH₄-CO₂ proveniente de los desechos orgánicos, así que no tiene valor alguno. Por tanto, el gasto en este ítem sea cero.

• Personal de planta

La planta operará en 2 turnos. Necesitará alrededor de10 operarios entre los turnos, además de un Ingeniero Químico. Anualmente se precisan de 28124 horas-hombre, a un precio promedio de US\$7/hora.

• Supervisión

La cantidad de supervisión está directamente relacionada con la cantidad de personal, complejidad del proceso y estándares de calidad del producto. Este costo se estima en un 15% del costo del personal de planta.

• Servicios generales

Estos costos involucran los costos de suministros de planta, tales como el vapor, agua de enfriamiento, electricidad, etc. Estos gastos se obtienen de los balances de masa y energía al proceso. La Tabla 6.5 muestra el gasto por servicio general. El detalle de estos cálculos se encuentra en el Anexo B.

| Gasto anual, en US\$ | | | | | | |
|--------------------------|---------|---------|--|--|--|--|
| Servicio MEA LI | | | | | | |
| Agua de enfriamiento | 24.000 | 145.000 | | | | |
| Vapor de recalentamiento | 46.500 | 206.000 | | | | |
| Electricidad | 590.000 | 600.000 | | | | |
| Total | 660.500 | 951.000 | | | | |

Mantenimiento y reparación

Estos gastos incluyen los costos del personal, materiales y supervisión. Este costo representa de un 3 a 4% del capital fijo. Para plantas que cuentan con equipos de alto costo y que son delicadas, tales como equipos construidos en acero inoxidable (como lo es en este caso), el costo pude llegar hasta un 15% del costo del capital fijo de inversión. Para el proceso descrito, se utilizará el valor promedio, es decir, un 9%.

• Suministros de operación

En este ítem se consideran los suministros necesarios para la operación de la planta, tales como lubricantes, solventes, set de análisis químicos y otros que no son considerados como materias primas o materiales de reparación o mantención.

El costo en este ítem es de alrededor del 15% del costo total de mantención y reparación.

• Gastos de laboratorio

Los gastos de laboratorio involucran los gastos relacionados con el control de la operación y el control de calidad. Van desde un 10% a un 20% del costo total de personal de planta. Se utilizará un 15% como valor promedio de costo.

• Patentes y Royalties

Este costo se refiere al pago de patentes o royalties en base a las cantidades producidas. En este caso, será del 0%, ya que se trata de un proceso diseñado.

• Catalizadores y solventes

Este ítem se considera dentro de suministros necesarios para la operación, pero cuando los catalizadores o solventes tienen un precio importante, suelen incluirse en este apartado. Ya que tanto el MEA como el uso de LI son importantes en este proceso (ambos solventes evaluados), se considera como un ítem separado.

El costo de ambos solventes será determinado mediante una cotización a los distribuidores apropiados en cada caso. El costo de MEA [2] fue cotizado en Sigma-Aldrich, mientras que el líquido iónico [bmim][BF₄] en IOLITEC.[3]

6.3.1.2 Costos Indirectos de Producción

Los costos indirectos de producción o costos fijos, lo constituyen aquellos gastos que no dependen de la cantidad de producto producida.

• Depreciación

Corresponde a la depreciación de los equipos en el tiempo de vida útil de la planta. Se calcula en base a la vida útil de la planta, que en este caso se supondrá que es de 10 años. Se supondrá que la depreciación de los equipos es lineal y que el valor de salvamento de los equipos es del 10% de su costo inicial.

• Contribuciones e impuestos locales

Este gasto se atribuye a gastos en patentes y permisos exigidos por las municipalidades y el Estado. Se estima que es del 3% de la inversión en capital fijo.

• Seguros

Los equipos, edificios y las diversas instalaciones de la planta deben estar asegurados contra incendios, accidentes y otros siniestros. Este valor es del 0,4 a 1% sobre el capital fijo de inversión. Ya que este es el caso, se estimará que este costo es del 0,7%.

6.3.1.3 Costos Generales de la Empresa

Son todos aquellos gastos que son necesarios para llevar el producto al mercado, es decir, los gastos de administración, gastos de distribución y ventas, investigación y desarrollo. Los gastos generales representan entre el 15 a 25% del costo total de producto. En este caso, se considerará que estos gastos representan sólo el 15%, los cuales se destina a investigación y desarrollo.

A los costos anteriores se deben considerar todos los eventos impredecibles que se puedan presentar, como variación del precio del solvente, catástrofes climáticas, etc. Este gasto representa entre un 1 a 5% del costo total del producto. En este caso se tomará que es sólo 1%.

La Tabla 6.6 muestra el costo total del producto, de acuerdo a los ítems anteriores. El detalle de los cálculos se encuentra en el Anexo B.

| Costos directos de producción, en US\$ | | | | | | | | | | |
|--|-----------|------------|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Ítem MEA LI | | | | | | | | | | |
| Costos Directos de producción | | | | | | | | | | |
| Materias primas | 0 | 0 | | | | | | | | |
| Personal de planta | 197.000 | 197.000 | | | | | | | | |
| Supervisión | 29.600 | 29.600 | | | | | | | | |
| Servicios generales | 660.500 | 951.000 | | | | | | | | |
| Mantenimiento y reparación | 952.600 | 1.179.400 | | | | | | | | |
| Suministros de operación | 142.900 | 176.900 | | | | | | | | |
| Gastos de laboratorio | 29.600 | 29.600 | | | | | | | | |
| Patentes y royalties | 0 | 0 | | | | | | | | |
| Catalizadores y solventes | 1.388.100 | 7.900.000 | | | | | | | | |
| Costos Indirectos de producción | | | | | | | | | | |
| Contribuciones e impuestos | 317.500 | 393.100 | | | | | | | | |
| Seguros | 74.100 | 91.700 | | | | | | | | |
| Costos generales de planta, empresa e imprevistos | 722.300 | 2.085.400 | | | | | | | | |
| Costo total de producto | 4.514.200 | 13.033.700 | | | | | | | | |

Tabla 6.6: "Costo total de producto para ambos proyectos de captura durante el primer año"

A continuación, se presentan las Tablas 6.7-6.8, que resumen el estado inicial del flujo de caja para ambos proyectos evaluados. Notar que para ambos proyectos se tienen el ítem de ingresos por venta con igual valor al vender el mismo producto, y que asciende a un monto de US\$ 6.126.100 anual, el que fue determinado en base al valor de venta del biogás, US\$ 1,2/m³ (\$ 815/m³)[5].

Además se seleccionó una Tasa Mínima Atractiva de Retorno (TMAR) del 15%, valor en el cual, el proyecto que emplea MEA presenta un Valor Actualizado Neto (VAN) de US\$ 1.631.710.

Por otra parte, el proyecto que emplea el líquido iónico como medio de absorción, a la misma tasa de retorno que el anterior, su VAN tiene un valor de US\$ -8.684.121.

| | | Año | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|---|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Proyecto/MEA | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Ingreso por Venta | + | | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 |
| Costo del Producto | - | | 4.514.200 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 |
| Utilidad Operacional | = | | 1.611.900 | 3.099.200 | 3.099.200 | 3.099.200 | 3.099.200 | 3.099.200 | 3.099.200 | 3.099.200 | 3.099.200 | 3.099.200 |
| Depreciación | - | | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 |
| Interés | - | | 373.500 | 373.500 | 288.100 | 197.600 | 101.700 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Pérdida de Ejercicio Anterior | - | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Utilidad Antes de Impuesto | = | | 499.400 | 1.986.700 | 2.072.100 | 2.162.600 | 2.258.500 | 2.360.200 | 2.360.200 | 2.360.200 | 2.360.200 | 2.360.200 |
| Impuesto | - | | 94.900 | 377.500 | 393.700 | 410.900 | 429.100 | 448.400 | 448.400 | 448.400 | 448.400 | 448.400 |
| Ut. después de Impuesto | = | | 404.500 | 1.609.200 | 1.678.400 | 1.751.700 | 1.829.400 | 1.911.800 | 1.911.800 | 1.911.800 | 1.911.800 | 1.911.800 |
| Depreciación | + | | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 |
| Valor de Salvamento | + | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 821.100 |
| Perdida de Ejercicio Anterior | + | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Amortización | - | | 0 | 1.423.000 | 1.508.400 | 1.598.900 | 1.694.700 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Inversión | - | 12.450.000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Préstamo | + | 6.225.000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| FCN | = | -6.225.000 | 1.143.500 | 925.200 | 909.000 | 891.800 | 873.700 | 2.650.800 | 2.650.800 | 2.650.800 | 2.650.800 | 3.471.900 |

Tabla 6.7:"Flujo de Caja Inicial para la vida del proyecto que emplea MEA"

| VAN | 1.631.710 |
|------|-----------|
| TMAR | 15% |

| | | Año | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Proyecto/LI | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Ingreso por Venta | + | | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 |
| Costo del Producto | - | | 13.033.700 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 |
| Utilidad Operacional | = | | -6.907.600 | 2.403.100 | 2.403.100 | 2.403.100 | 2.403.100 | 2.403.100 | 2.403.100 | 2.403.100 | 2.403.100 | 2.403.100 |
| Depreciación | - | | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 |
| Interés | - | | 0 | | | | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Pérdida de Ejercicio Anterior | - | | 0 | 7.736.000 | 6.161.300 | 4.586.600 | 3.011.900 | 1.437.200 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Utilidad Antes de Impuesto | = | | -7.736.000 | -6.161.300 | -4.586.600 | -3.011.900 | -1.437.200 | 137.500 | 1.574.700 | 1.574.700 | 1.574.700 | 1.574.700 |
| Impuesto | - | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 26.100 | 299.200 | 299.200 | 299.200 | 299.200 |
| Ut. después de Impuesto | = | | -7.736.000 | -6.161.300 | -4.586.600 | -3.011.900 | -1.437.200 | 111.400 | 1.275.500 | 1.275.500 | 1.275.500 | 1.275.500 |
| Depreciación | + | | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 |
| Valor de Salvamento | + | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 828.400 |
| Perdida de Ejercicio Anterior | + | | 0 | 7.736.000 | 6.161.300 | 4.586.600 | 3.011.900 | 1.437.200 | 0,0 | 0,0 | 0 | 0 |
| Amortización | - | | 0 | 1.762.400 | 1.868.100 | 1.980.200 | 2.099.300 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Inversión | - | 15.471.612 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Préstamo | + | 7.735.806 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| FCN | = | -7.735.806 | -6.907.600 | 640.700 | 535.000 | 422.900 | 303.800 | 2.377.000 | 2.103.900 | 2.103.900 | 2.103.900 | 2.932.300 |

| VAN | -8.684.121 |
|------|------------|
| TMAR | 15% |

6.4 Análisis de Sensibilidad

Del resultado obtenido anteriormente, se concluye el solvente representa gran parte del costo total del producto. Por lo tanto, el precio del nuevo solvente (Líquido Iónico) es el factor determinante, el cual encarece el proceso. Debido a esta razón, es que se realiza un análisis de sensibilidad respecto a las variables críticas que inciden en el costo.

6.4.1 Variación del precio del solvente: Líquido lónico

La Tabla 6.9 muestra la variación del precio del Líquido iónico [bmim][BF₄] respecto al costo total del producto. Se usó de referencia un precio de venta de 1.580 €/ 5kg, es decir, 316 €/kg (Ver anexo B, sección costo de solvente).[4] Notar que todas las demás condiciones permanecen constantes, tales como la cantidad de MEA necesaria, su cantidad de recambio anual, y la tasa de retorno del 15%.

| Variación Porcentual respecto al precio de Venta, por [kg] | Precio de Venta LI, €/kg | Precio de Venta LI, US\$/kg | |
|---|--------------------------|-----------------------------|--|
| 0% | 316,0 | 348,2 | |
| -5% | 300,2 | 330,8 | |
| -10% | 284,4 | 313,4 | |
| -15% | 268,6 | 295,9 | |
| -20% | 252,8 | 278,5 | |
| -25% | 237,0 | 261,1 | |
| -30% | 221,2 | 243,7 | |
| -35% | 205,4 | 226,3 | |
| -40% | 189,6 | 208,9 | |
| -45% | 173,8 | 191,5 | |
| -50% | 158,0 | 174,1 | |
| -55% | 142,2 | 156,7 | |
| -60% | 126,4 | 139,3 | |
| -65% | 110,6 | 121,9 | |
| -70% | 94,8 | 104,5 | |
| -75% | 79,0 | 87,0 | |
| -80% | 63,2 | 69,6 | |
| -85% | 47,4 | 52,2 | |
| -90% | 31,6 | 34,8 | |
| -95% | 15,8 | 17,4 | |

| Tabla 6.9:"Variación d | del precio de | Líquido Iónico" |
|------------------------|---------------|-----------------|
|------------------------|---------------|-----------------|



6.4.2 Variación del recambio de MEA

Inicialmente, se considera que la tasa de recambio anual de MEA, es de un 10%. En este punto, se estudia como varía el costo, al aumentar la tasa de recambio, en incrementos de 5% hasta el recambio completo del 100% anual. Para este análisis, se considera que el recambio de líquido iónico está al 1%, los costos de MEA y Líquido lónico permanecen estables, y la tasa de retorno es de 15% como fue establecida anteriormente. En la tabla 6.10 se muestra la cantidad necesaria de MEA para el recambio así como también el costo anual asociado a dicha consideración.

| Porcentaje anual de Recambio de MEA | Cantidad de MEA anual necesaria, [L] | Costo anual por recambio de MEA |
|--|---|------------------------------------|
| 10% | 606 | 138.800 |
| 15% | 909 | 208.200 |
| 20% | 1212 | 277.600 |
| 25% | 1515 | 347.000 |
| 30% | 1818 | 416.400 |
| 35% | 2121 | 485.800 |
| 40% | 2424 | 555.200 |
| 45% | 2727 | 624.600 |
| 50% | 3030 | 694.000 |
| 55% | 3333 | 763.500 |
| 60% | 3636 | 832.900 |
| 65% | 3939 | 902.300 |
| 70% | 4242 | 971.700 |
| 75% | 4545 | 1.041.100 |
| 80% | 4848 | 1.110.500 |
| 85% | 5151 | 1.179.900 |
| 90% | 5454 | 1.249.300 |
| 95% | 5757 | 1.318.700 |
| 100% | 6060 | 1.388.100 |

Tabla 6.10:"variación de tasa de recambio del solvente MEA"



Figura 6.2:"Escenario 2: Variación del VAN por efecto del aumento de la tasa de recambio de MEA"

6.4.3 Ajuste de la Tasa Mínima de Retorno

En este apartado, se calcula para que tasa interna de retorno, el proyecto pasa de un VAN negativo a otro positivo. Se tiene en con sideración los siguientes casos:

Caso 1: Ambos proyectos en condiciones iniciales (costos y flujo de caja) con la variación del porcentaje de retorno hasta hacer el proyecto con Líquido iónico pase de un VAN negativo hasta uno positivo.

Caso 2: el proyecto con MEA en condiciones iniciales, mientras que el que emplea LI con una reducción de un 35% del costo del líquido iónico, variando la tasa de retorno hasta llevar a un VAN positivo. La razón de elección de este porcentaje, es que a esta reducción, los valores de MEA y LI se hacen iguales.

Caso 3: proyecto con MEA en condiciones iniciales, el precio del LI en -60% y -90% del costo inicial, variando la tasa de retorno aceptable.

El resumen del comportamiento de estos tres casos se presenta en el gráfico 6.3, donde es posible observar el cambio del Valor Actual Neto (VAN) a medida que varía la tasa Mínima de Retorno. Para más detalle de los valores, consultar el anexo B (Sección de análisis de Sensibilidad).



Figura 6.3:"Escenario 3: variación del VAN del Proyecto con LI, en los casos 1 al 4"

6.5 Bibliografía

- "Plant Design and Economics for Chemical Engineers". Peters, Timmerhaus, West. Fifth Edition. Ed McGraw Hill International Editions. Chapters 12, 14, 15, 2003.
- [2] "Monoethanolamine." Sigma-Aldrich.Co.LLC. Cotización Consultada el 08, 2015. http://www.sigmaaldrich.com
- [3] IOLITEC, cotización realizada 10 de Agosto 2015. IoLiTec Ionic Liquid Technologies GmbH http://www.iolitec.com/
- [4] Costo del EURO, Divisa calculada EUR-USD a la fecha correspondiente al 10 de Agosto 2015. http://es.exchangerates.org.uk/historia/EUR-USD.html
- [5] Precio de Venta del Gas Natural para consumo. A la fecha correspondiente al 10 de Agosto 2015. GasValpo. www.Gasvalpo.cl

CAPÍTULO 7: DISCUSIONES Y CONCLUSIONES

7 Discusiones y Conclusiones del Proyecto

7.1 Discusiones

Pese a no ser la finalidad del desarrollo de esta memoria, la alta concentración de CO₂ en el medio ambiente hace necesario buscar nuevas formas de captura para este contaminante y, eventualmente, buscar algún método para convertirlo en un producto de interés, el que pueda ser utilizado y también de ser posible, comercializado.

El trabajo mostrado en este Proyecto de título, busca verificar la factibilidad del uso de un Líquido Iónico, [bmim][BF₄], como absorbente de CO₂ para el enriquecimiento de biogás proveniente desechos orgánicos, en comparación al absorbente de uso convencional, como lo es el monoetanolamina (MEA).

El proceso previo a la selección del líquido iónico como medio de captura, exige el hecho de contar con un solvente que sea capaz, tener una alta afinidad con el CO₂ para obtener una buena absorción. Específicamente, se propuso al tetrafluoroborato de 1-butil-3 metilimidazolio [bmim][BF₄], dada a la alta capacidad de absorción de este gas, debido a la presencia de su grupo amino en su cadena alquil, como se discutió en los capítulos previos. Además, el mecanismo de absorción es semejante al de la MEA con el CO₂. De ahí, que se pueda inferir que sus propiedades de absorción sean semejantes.

Otra de las propiedades, por las que se selecciona es debido a que Los líquidos iónicos presentan una alta estabilidad térmica ya que su degradación por efecto térmico se produce a temperaturas bastante altas y una baja presión de vapor, razón por la cual no hay pérdidas por evaporación. Es esta última característica, es una de las razones fundamentales por las que este tipo de solventes sirven como posible reemplazo para los solventes convencionales utilizados en la absorción.

Sin embargo, el efecto negativo de estos líquidos está en que los líquidos iónicos tienen una alta viscosidad, lo que limita la transferencia de masa. Pero, no es una desventaja tan grande, debido a que los líquidos iónicos pueden ser diseñados de acuerdo a las

características deseadas para la aplicación en particular, tal como fue discutido en el capítulo 3.

Luego de todo lo anterior, es importante recordar que el uso de líquidos iónicos como solventes es una tecnología relativamente nueva, razón por la cual, la información encontrada en la literatura no es tan extensa, sino que se resume en investigaciones aisladas, y para algunos sistemas en particular, y este es el motivo por el que se hace bastante difícil generalizar las propiedades del uso de estos líquidos como solventes, para su posterior extrapolación desde los datos obtenidos a nivel laboratorio hasta una escala industrial.

Para realizar la comparación, se consideró que ambos tienen igual capacidad de absorción, que para el MEA, tiene un máximo teórico de 0,5 mol de CO₂/mol de MEA. Es importante señalar que tal como se indicó en el capítulo 4, la finalidad de este trabajo no estaba en determinar los parámetros cinéticos, ni termodinámicos, ni coeficientes implicados que rigen el proceso de absorción para el Líquido Iónico, y es por eso que se realizaría la comparación en base a su capacidad de captura.

Además como anexo a lo anterior, se dimensionaron los equipos que se emplearían para desarrollar ambos procesos de absorción.

El proceso a realizar cuenta con dos etapas:

• Absorción

Se plantean el análisis para los dos sistemas de absorción, uno con MEA y el otro con el Líquido lónico ya mencionado, para la captura de un flujo de biogás de material de desecho que tiene una composición 60% de metano (CH₄) y un 40% de dióxido de carbono (CO₂). Fue fijada un captura del 90% del CO2 contaminante, el cual es absorbido en ambos solventes (por separado cada sistema), y posteriormente es desorbido. Para el sistema de absorción: se hace uso de una columna empacada, y en ambos casos con Raschig Rings, en tamaños que van del 1" a 1,5".

Ya que no se disponen datos suficientes para saber con exactitud, algunas propiedades, se consideraron algunas correlaciones, por ejemplo para la viscosidad de las mezclas de solvente y agua. Dichas correlaciones se encuentran detalladas en los capítulos correspondientes a los cálculos realizados, y referenciadas. Asimismo, para el cálculo de composiciones interfaciales gas–líquido, se asume un modelo de pseudo-primer orden. Además, en vista, de que ocurre una reacción entre el solvente de captura y el contaminante (CO₂), para el dimensionamiento de la columna de absorción, se hace necesario el uso de un coeficiente de mejora por efecto de reacción química, lo que se encuentra detallado en el anexo A.

El líquido iónico propuesto permite la captación de 0,5 mol de CO₂/mol de [bmim][BF₄], el cual es el máximo teórico para los solventes convencionales. De ahí, que se utilizaron los valores de solubilidad de la MEA para el cálculo de las concentraciones de entrada, salida de la columna y las concentraciones al equilibrio.

Con el diseño se determinó que se precisa de una torre con un relleno de 5,3[m] para el sistema con MEA, y la otra que emplea LI como solvente una altura de 4,5[m]. Luego, estos valores son modificados, considerando que la columna tiene una altura 20% mayor que el relleno, por lo que finalmente quedó en 6,4[m] para el que emplea MEA, y de 5,4[m] para la que usa LI.

Sin embargo, a medida que el CO₂ se absorbe en el líquido, éste aumenta su viscosidad, pero, el efecto calórico que acompaña la absorción produce un aumento de temperatura de la solución. Esto permite, disminuir el efecto de la viscosidad de la película.

• Desorción

El proceso de desorción, es básicamente similar al anterior, con la diferencia del uso de altas temperaturas para lograr la separación del gas capturado en el proceso previo (absorción). Para ambos solventes utilizados, se realizó el diseño de una columna de relleno, con operación a una temperatura de 120°C y una presión de 2 [atm]. También se realizaron algunas consideraciones, similares al proceso de absorción, respecto a algunas propiedades, para lo cual se emplearon correlaciones para las mezclas.

Tras realizar el diseño de la columna, se determinó que la altura de relleno del proceso que emplea MEA tiene 6,3[m] y de 5,2[m] para el que utiliza LI. Finalmente este valor es modificado tras considerar que la altura de la torre deba ser un 20% más grande que la altura de relleno.

Además de estos equipos, existen otros, tal como el contenedor de CO₂ a la salida del desorbedor, y los equipos de transferencia de calor tanto al centro de ambas torres, como también a la salida del desorbedor.

Una de las grandes desventajas de los procesos de absorción actuales es el gasto energético que conlleva la desorción del CO_2 del solvente, la que de acuerdo a la práctica se encuentra en alrededor de 4[GJ/Ton de CO_2 desorbido].

El proceso que utiliza MEA como solvente de captura, de acuerdo a los cálculos realizados, tiene un gasto energético de desorción correspondiente a 3,8[GJ/Ton de CO_2], que si bien no es igual al gasto en la práctica (4GJ/Ton), es cercano. La diferencia estaría en el proceso con Líquido iónico, que tal como se puede observar en el capítulo de cálculos, tiene un gasto energético de 16,9[GJ/Ton de CO_2], es decir, 4,2 veces el gasto que tiene un proceso de desorción de CO_2 típico. Lo anterior, se debe principalmente a la cantidad de flujo circulante en el sistema absorción-desorción con Líquido iónico, y su principal componente, el agua.

En cuanto al análisis económico del proceso, es posible observar que el costo de los equipos necesarios para cada proceso es similar. Pero ambos procesos presentan números bastantes dispares en algunos ítems. El primero de estos ítems es el capital de inversión, en donde el proceso con líquido iónico se necesitan cerca de 3 millones de dólares más que el primer proceso.

Luego la siguiente gran diferencia, se encuentra en el costo del producto, cuyo principal factor es el costo del solvente, el líquido iónico, alrededor de US\$ 348,2 /kg, a diferencia del MEA con un costo de US\$226,3 /kg.

Para el análisis económico de ambos sistemas, se consideró una tasa mínima de retorno de un 15% para ambos proyecto en un horizonte de vida de 10 años. Como resultado inicial se obtuvo que el proceso con MEA es rentable, lo que era de esperarse, pero en igualdad de condiciones, el proceso con líquido iónico no resulta atractivo económicamente frente al primer proceso con MEA, considerando que hacen lo mismo en cuanto calidad de captura.

Para este efecto, se realizó el primer análisis de sensibilidad, disminuyendo el precio del líquido iónico en decrementos de 5%. Realizando dicho análisis, y pasando por la reducción del 35% del precio del líquido iónico (y por tanto igualándose los precios de ambos solventes de captura) se determina que ni siquiera reduciendo el precio hasta un 95% del precio original, el VAN del proyecto se hace positivo.

El siguiente análisis realizado, fue ir aumentando la tasa de recambio de MEA, y determinar en qué punto ambos procesos eran comparables. El recambio comienza en 10% (tal como fue considerado para el análisis inicial) en incrementos de 5% hasta llegar al 100% anual de recambio. Tras este análisis, se comprueba que aun realizando un recambio de 100% anual del MEA, los procesos no son comparables, ya que aunque el VAN del proyecto con MEA es negativo, sigue siendo menos costoso que la implementación del proyecto con Ll.



A continuación, en la Figura 7.1 se presentan ambos escenarios evaluados.

Figura 7.1"Intersección de escenarios de sensibilidad 1 y 2":

De la figura anterior, al intersectar ambos escenarios, se observa que ambos proyectos serían comparables solo si el líquido iónico redujera su valor en un 85%, y simultáneamente, la tasa de recambio del MEA fuese un 85% anual, es decir, se tendría que incurrir en una gran pérdida de MEA al año por efecto de su volatilidad. Para valores superiores a ese 85% el líquido iónico pasa a ser el proyecto menos costoso. Lo anterior, si se somete a juicio, resulta poco probable, al tener que bajar a un precio de US\$ 52,2 el líquido iónico, además de reemplazar anualmente el 85% del MEA, cuando en las plantas de recuperación de CO₂, tienen normalmente como límite que la concentración de productos por descomposición de aminas, no debiese exceder un 10%, tal como fue considerado para efectos de análisis inicial de costos.

En cuanto a los análisis del tercer escenario, caso 1 (0% variación de precio LI), el proyecto con líquido iónico, recién con un TMAR de entre -2% y -1% haría que su VAN se hiciera positivo, y por tanto analizable. Ahora se sabe que es imposible este valor porcentual. En tanto para el caso 2 (reducción 35% precio de LI), ya con un 2% de TMAR, el proyecto adquiere un VAN con calidad de positiva, así mismo, para el caso 3 (reducción de 60% de precio LI) con un 5% de TMAR, el VAN se hace positivo, y de la misma forma, para el caso 4 (reducción 90% del precio de LI), ya entre 9% y 10% de TMAR se hace positivo el VAN. Para los casos 2, 3 y 4, es importante señalar que un proyecto con tales tasas mínimas aceptables de retorno, no son muy altas, y aun así no se acercan a la tasa que se consideró para aceptable en un principio (15%).

De lo anterior, es posible decir que mientras el líquido iónico mantenga ese precio, no es posible que sea competitivo al solvente actual utilizado, como lo es en el caso con MEA.

7.2 Conclusiones

El uso del sistema de absorción-desorción de CO₂ con Líquido Iónico, [bmim][BF₄], conlleva un aumento importante en el gasto de energía necesaria para el proceso de desorción, para las mismas condiciones de operación que el sistema que emplea MEA, es decir, el proceso convencional de captura. El proceso con líquido iónico tiene un gasto de 16,9[GJ/Ton] de CO₂ desorbido, mientras que el convencional con MEA, un gasto de 4 [GJ/Ton] de CO₂, alrededor de 4,2 veces mayor.

Esto se debe a la alta energía necesitada en el desorbedor, por los altos flujos que se manejan en el proceso con LI. Una opción sería en primer instancia, trabajar con una solución de solvente más diluida, por lo que la viscosidad disminuiría, y como ventaja mejorando la transferencia de masa del sistema propuesto. Lo anterior implicaría que al tener menor solvente de captura, se lograría una menor captación del soluto contaminante.

Dentro del aspecto económico del proceso, el uso de este nuevo solvente, encarece enormemente el proceso. Prácticamente un 61% del costo total de producto se destina a gastos en la compra del líquido iónico. Tras realizar una variación del precio del solvente, hasta valores casi imposibles como lo es el 95% (escenario 1), no lo hace por si solo un factor que lo haga ventajoso frente al proceso convencional. El escenario 3 (caso 4) es el más cercano a la competitividad, pero aun así, no comparable al convencional, al tener que simultáneamente reducir el precio del líquido iónico en un 90% además de reducir al mismo tiempo la tasa mínima de retorno.

Indudablemente, ante este escenario más favorable, el proceso diseñado sigue siendo aún no rentable, dado el alto costo del producto.

Uno de los factores que haría más favorable el uso de los líquidos iónicos en estos procesos, sería contar con un líquido iónico que tuviese en primera instancia un bajo peso molecular (el utilizado PM_{[bmim][BF4]} =226,02[g/mol]), idealmente si es similar al solvente MEA (PM_{MEA}=61,08 [g/mol]), para que al preparar la solución a la misma composición, se empleen cantidades equivalentes.

Otro factor interesante de analizar sería encontrar un líquido iónico que tuviese una alta capacidad molar de captura, que fuese superior al actual valor de una solución de MEA (0,5 mol CO₂/mol MEA), es decir, por ejemplo, si un líquido iónico hipotético tuviese una capacidad de captura molar de 5 mol CO₂/mol de LI, ya equivaldría a 10 veces la capacidad secuestrante del MEA, por tanto se reduce considerablemente el gasto de solvente iónico para la captura. Dicho factor, perfectamente podría llegar a ser más atractivo, aun cuando se conservara el precio actual del líquido iónico.

En conclusión, el proceso de captura planteado, que emplea líquido iónico "tetrafluoroborato de 1-butil-3 metilimidazolio [bmim][BF₄]" para el enriquecimiento de biogás de calidad de desecho, no es actualmente atractivo frente a las mismas condiciones que el proceso convencional de captura con monoetanolamina. La única forma que llegase a equiparar es que el uso de líquidos iónicos sea una tecnología conocida y masificada. Por lo que es necesario generar Investigación en el uso de estos líquidos, como solventes, además el uso masivo de esta tecnología a escala industrial, sólo se hará posible cuando el costo de estos solventes (líquidos iónicos en general) disminuya.

7.3 Futuras aplicaciones

En este Proyecto de Título, solo se ha mencionado el uso de este proceso para la captura de CO₂, pero hay muchos otros contaminantes que son igual de importantes, que tienen una estructura química similar, y por tanto también candidatos a ser removidos de corrientes de procesos y el medioambiente, con los solventes iónicos.

Algunas futuras aplicaciones y cursos de acción afines al tema desarrollado, puede ser ampliar los resultados obtenidos, estudiando más profundamente el proceso desarrollado, y comenzar con las posteriores optimizaciones, como por ejemplo, lo anteriormente planteado en el apartado de conclusión, donde sería ideal contar con un líquido iónico que tuviera una mayor o superior capacidad molar de captura que el solvente convencional, un menor peso molecular, y como no decirlo, un precio competitivo en el mercado. Todo lo anterior, podría ser materia de investigación y desarrollo con proyección, ya que no solo se debe pensar en los beneficios económicos inmediatos, sino que también como ser humano integral, en el bien mayor del medioambiente futuro.

Nomenclatura

| а | : | Área interfacial gas-líquido [m ² m ⁻³] |
|----------------------|---|---|
| А | : | Gas soluto (CO ₂) |
| A _i * | : | Concentración de CO2 en la Interfase líquida en equilibrio con el |
| | | líquido, [Kmol m ⁻³] |
| A ₀ | : | Concentración de CO2 en el volumen de líquido, [kmol m ⁻³] |
| В | : | Reactante en Fase líquida, MEA, LI |
| B ₀ | : | Concentración de Libre de amina [kmol m-3] |
| (CO ₂) | : | Concentración de CO ₂ en el volumen líquido [kmol m ⁻³] |
| Ср | : | Calor específico del absorbente, [kcal kg ⁻¹ K ⁻¹] |
| D _A | : | Difusividad de CO2 en solución de MEA 7M, [m ² s ⁻¹] |
| D _B | : | Difusividad de MEA en solución de MEA 7M, [m ² s ⁻¹] |
| D _{CO2,H2O} | : | Difusividad de CO2 en agua, [m ² s ⁻¹] |
| E | : | Factor de Mejora considerando reacción química |
| G | : | Velocidad de Flujo Molar en fase gas, [kmol s ⁻¹] |
| Gs | : | Velocidad de Flujo Molar de los gases inertes [kmol s ⁻¹] |
| G´ | : | Velocidad de Flujo Molar en fase gas [lb h ⁻¹ pie ⁻²] |
| Н | : | Constante de Ley de Henry, [kmol m ⁻³ kPa ⁻¹] |
| H _{CO2,H2O} | : | Constante de Ley de Henry para CO2 en agua, [kmol m ⁻³ kPa ⁻¹] |
| k _G | : | Coeficiente de Transferencia de masa de fase gas, [kmol m ⁻² s ⁻¹ |
| | | kPa ⁻¹] |
| k _L | : | Coeficiente de Transferencia de masa fase líquida [m s ⁻¹] |
| k ₂ | : | Constante de velocidad de reacción para CO2-MEA, [m ³ kmol ⁻¹ s ⁻¹] |
| m | : | Orden con respecto al soluto gas CO2 |
| m´ | : | Velocidad de Flujo másico del líquido [kg s ⁻¹] |
| n | : | Orden con respecto a MEA |
| P _{AG} | : | Presión parcial de CO ₂ en el volumen de fase gas, [kPa] |
| P _{A0} | : | Presión de equilibrio del CO ₂ , [kPa] |
| PT | : | Presión Total, [kPa] |
| P*CO ₂ | : | Presión de equilibrio de CO2, [kPa] |
| R <u>a</u> | : | Velocidad Volumétrica de absorción, [kmol m ⁻³ s ⁻¹] |
| S | : | Área de la columna, [m ²] |
| Т | : | Temperatura Absoluta [K] |
| W | : | Coeficiente estequiométrico de la reacción |
| УА | : | Fracción molar de CO2 en la fase gas |
| У1 | : | Fracción molar de CO2 en el fondo de torre |
| y ₂ | : | Fracción molar de CO2 en el tope de torre |
| y _{A0} | : | Fracción molar de CO2en el volumen líquido |

| Z | : | Altura de packing, [m] |
|-----------------|---|---|
| β | : | Variable definida en la ecuación 5.11 |
| α | : | Carga [mol CO ₂ /Mol MEA] |
| η | : | Eficiencia de captura de CO ₂ en absorbedor |
| μ | : | Viscosidad [cP] |
| H _{OL} | : | HTU basado en la fase Líquida, [pie] |
| N _{OL} | : | NTU basado en la fase Líquida, [pie] |
| Ī | : | Flujo de Fluido líquido [lb h ⁻¹ pie ⁻²] |

ANEXO A: DISEÑO DE SISTEMA DE ABSORCIÓN-DESORCIÓN MEA, LI

A. Diseño del sistema Absorción-Desorción MEA, LI

Debido al complejo conjunto de condiciones que deben ocurrir para que se desarrolle biogás, se estima que la materia debe estar un año o más para lograr la descomposición anaerobia.[1]

La cantidad de biogás producida, según su estimación, se presenta en la Tabla A.1

| Estimación | Cantidad [Nm ³ /Ton] | | |
|------------------------------|---------------------------------|--|--|
| Teórica | 1868 | | |
| Países Industrializados | 370 | | |
| Forma Dispareja e imperfecta | 200 | | |

Tabla A. 1:"Estimación de cantidad de Biogás producida"

Por esta razón, para efectos de los cálculos tomamos en consideración el menor valor correspondiente a 200 [Nm³/Ton] de desechos tratadas. Se supondrá una limpieza de 10 toneladas de desechos por hora.

Cálculos

Condiciones de entrada:

- Base de Entrada 10 [Ton/h] equivalentes a 2000 [Nm³]
- Presión: 1 atm
- Temperatura: 273 [K]
- Composición molar: 60% CH₄-40%CO₂
- PM CO₂: 44,01[g/mol] PM CH₄: 16,04[g/mol] [2,3]

$$n = \frac{P[atm] \cdot V[m^3]}{R\left[\frac{at \cdot m^3}{kmol \cdot K}\right] \cdot T[K]} = \frac{1 \cdot 2000}{0,08206 \cdot 273} = 89,230 \ [kmol]$$

La Tabla A.2 resume las cantidades presentes de los gases.

Tabla A. 2:"Gases presentes en flujo de entrada al sistema"

| % Especie | Cantidad [mol] | Masa [g] | % Masa |
|---------------------|----------------|----------|--------|
| 40% CO ₂ | 35692 | 157080 | 64,65 |
| 60% CH ₄ | 53538 | 85875 | 35,35 |

A.1 Diseño de columna de Absorción MEA-CO₂

A.1.1 Cálculo de propiedades físicas

Peso molecular de mezcla gas G₁:

*PM G*₁ = 0,6465 · 44,01 + 0,3535 · 16,04 = 34,12 [g/mol]

| G1 másico | 3044,53 | [kg/h] |
|-----------|---------|-----------|
| | 6697,96 | [lb/h] |
| | 1,8605 | [lb/s] |
| G1 molar | 89230 | [mol/h] |
| | 19630,6 | [lbmol/h] |
| | 54,530 | [lbmol/s] |

Cantidad de Amina Necesaria: [mol MEA/Ton Biogás]

Haciendo uso de la Ecuación 5.2 se calcula la cantidad de amina necesaria para realizar la absorción.

$$n_{MEA/Ton} = \frac{\eta_{CO_2} \cdot n_{CO_2}}{\alpha_{Rica} - \alpha_{Pobre}} \qquad Ec. 5.2$$
$$n_{MEA/Ton} = \frac{0,90 \cdot 3569,2}{0,48 - 0,16} = 10038,4 \left[\frac{mol \ MEA}{Ton \ Biog \acute{as}}\right]$$

Cálculo de densidades:

$$\rho_{g \, INT} = \frac{P[atm] \cdot PM[g/mol]}{R\left[\frac{L \cdot at}{mol \cdot K}\right] \cdot T[K]} = \frac{1 \cdot 34,12}{0,08206 \cdot 313} = 1,33[g/L]$$

 $\rho_{g\,ING}=0,082955\,[lb/pie^3]$

La solución líquida presenta una densidad de 1000 [g/L] o 62,372 [lb/pie³]

Cálculo de Viscosidad de la mezcla líquida:

• Viscosidad de solución de MEA:

$$Ln(\mu_{MEA}) = 0.16 \cdot C_{MEA} - 19.1 \cdot e^{\frac{-298.3}{T_L}} Ec. 5.29$$
$$= 0.16 \cdot 7 - 19.1 \cdot e^{\frac{-298.3}{313}} = 0.001941 [Pa \cdot s]$$
$$\mu_{MEA} = 1.94 [cP]$$

• Viscosidad de Agua: a los 40°C [4]

$$\mu = \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \mu_i \qquad \qquad Ec \ 5.28$$

$$\mu_{Agua} = 0,000653 \left[\frac{kg}{m \cdot s} \right] = 0,65 \ [cP]$$
$$\mu_{mezcla} = x_{MEA} \cdot \mu_{MEA} + x_{agua} \cdot \mu_{agua}$$
$$= 0,3 \cdot 1,94 + 0,7 \cdot 0,65 = 1,04 \ [cP]$$

Sabiendo que:

$$Y_1 = \frac{y}{1 - y} = \frac{0.4}{1 - 0.4} = 0.667$$

Y la recuperación está definida en un 90% del CO_2 que entra:

$$Y_2 = Y_1 \cdot (1 - f_{rec}) = 0,667 \cdot (1 - 0,9) = 0,0667$$

La Figura A.2, muestra el sistema de absorción-desorción a utilizar. De datos bibliográficos para sistema CO₂-MEA, es habitual tener valores de composición líquida de:

$$\alpha_{Rica} = 0.48 \frac{mol \ CO_2}{mol \ MEA} = X_{1A}$$

$$\alpha_{Pobre} = 0.16 \frac{1}{mol MEA} = X_{2A}$$



Figura A. 1:"Sistema de Absorción-Desorción a utilizar"

A.1.2 Cálculo de diámetro de columna de absorción de CO₂ con MEA

• Cálculo de L/G:

Usando la Ecuación 5.1.

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{min} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} = \frac{0,6670 - 0,0667}{0,48 - 0,16} = 1,8760$$

• Razón de operación:

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{Op} = (1, 2 - 1, 5) \cdot \left(\frac{L}{G}\right)_{min}$$

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{op} = 1.3 \cdot \left(\frac{L}{G}\right)_{min} = 1.3 \cdot 1.8760 = 2.4388$$

La Figura A.2, muestra la gráfica de correlación generalizada para la caída de presión de la U.S Stoneware.



Figura A. 2:"Gráfica generalizada de Caída de presión. Fuente: U.S.S Stoneware"

Haciendo uso de la ecuación 5.3, calculamos:

$$\chi = \left(\frac{L}{G}\right)_{Op} \cdot \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0.5} \qquad Ec. 5.3$$
$$\chi = 2,4388 \cdot \left(\frac{0,082955}{62,372}\right)^{0.5} = 0,0889$$

$$T = \frac{G_F^2 \cdot F \cdot \Psi \cdot \mu^{0,2}}{\rho_L \cdot \rho_G \cdot g_C} \qquad \qquad Ec. 5.4$$

$$\Psi = \frac{\rho_{agua}}{\rho_L}$$

De la gráfica de la figura A.2, se extrae que T = 0,18, por tanto la ecuación 5.4 toma este valor.

Realizando un tanteo considerando el tipo de relleno, los parámetros anteriores y los siguientes parámetros de diseño, tendremos:

$$G_{op} = 0,65 \cdot G_F \left[\frac{lb}{pie^2 \cdot s} \right]$$

$$S_{coluna} = \frac{G_1}{G_{op}}$$

$$15 < \frac{D_{columna}}{D_{Packing}} < 25$$

$$Ec. 5.5$$

La Tabla A.3, presenta el resumen desarrollado para calcular el diámetro de la columna de absorción con MEA, con elementos de relleno Raschig Rings:

| RR | F | E | Α | G _F | G _{op} | S _{Col [pie]} | D _{col [pie]} | Eval |
|--------|----|------|------|----------------|-----------------|-------------------------|------------------------|------|
| 2"M | 57 | 0,92 | 31,4 | 0,7225 | 0,4697 | 3,9600 | 2,2450 | NO |
| 1 ½" M | 83 | 0,90 | 38,0 | 0,5988 | 0,3892 | 4,7789 | 2,4667 | NO |
| 1 ½" C | 95 | 0,71 | 41,2 | 0,5597 | 0,3638 | 5,1128 | 2,5514 | SI |

Tabla A. 3:"Diámetro de columna de absorción con MEA"

Por tanto se empleará Raschig Rings de 1 1/2" de material cerámico.

Estandarizando el diámetro de la columna:

$$D_{Columna} = 2,5 [pie]$$

$$S_{Columna} = \frac{\pi \cdot D_{columna}^2}{4} = \frac{\pi \cdot 2,5^2}{4} = 4,9087 \ [pie^2]$$

$$G_{op}^{*} = \frac{G_1}{S_{columna}} = \frac{1,86 \ [lb/s]}{4,9087 [pie^2]} = 0,378919 \left[\frac{lb}{pie^2 \cdot s}\right]$$

De la misma gráfica de utilizada anteriormente (Figura A.2), es posible encontrar el ΔP por efecto de relleno, usando la ecuación 5.4:

$$T = \frac{G_F^2 \cdot F \cdot \Psi \cdot \mu^{0,2}}{\rho_L \cdot \rho_G \cdot g_C} = \frac{0,378919^2 \cdot 95 \cdot \frac{62,4}{62,372} \cdot 1,04^{0,2}}{62,372 \cdot 0,082955 \cdot 32,2} = 0,072$$

$$\chi = 0,0889$$
$$\Delta P = 1 \frac{"H_2O}{pie \ relleno}$$

A.1.3 Cálculo de Altura: columna de absorción de CO₂ con MEA

A.1.3.1 Factor de Mejora: E

• Velocidad de reacción:

Empleando la Ecuación 5.22

$$Log_{10}k_{2} = 11,069 - \left(\frac{2142,34}{T}\right)$$

$$Log_{10}k_{2} = 11,069 - \left(\frac{2142,34}{313}\right)$$

$$k_{2} = 16767,3 \left[\frac{m^{3}}{kmol \cdot s}\right]$$

Ec. 5.22

• Difusividades:

Haciendo uso de la Ecuación 5.24

$$D_{CO_2,Agua} = 2,35 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-2119}{T}\right) \qquad Ec. 5.24$$
$$D_{CO_2,Agua} = 2,35 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-2119}{313}\right) = 2,69717 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s}\right]$$

Teniendo ya este valor, calculamos la difusividad de CO_2 en el líquido, empleando las Ecuaciones 5.23 y 5.25

$$D_{CO_2,L} = D_A = D_{CO_2,Agua} \cdot \left(\frac{\mu_{agua}}{\mu_L}\right)^{0,8}$$
 Ec. 5.23

Pero

$$\frac{\mu_L}{\mu_{agua}} = \exp\left[\frac{(21,186w + 2373)[\alpha(0,01015w + 0,0093T - 2,2589) + 1]w}{T^2}\right] \qquad Ec. 5.25$$

Reemplazando los valores de w = 30% MEA en Solución, α = 0,5 relación de carga teórica y T = 313[K] en la ecuación 5.25.

$$\frac{\mu_L}{\mu_{agua}} = \exp\left[\frac{(21,186\cdot30+2373)[0,5\cdot(0,01015\cdot30+0,0093\cdot313-2,2589)+1]\cdot30}{313^2}\right]$$

$$\frac{\mu_L}{\mu_{agua}} = 3,88593$$

Reemplazándolo en la Ecuación 5.23, obtenemos la difusividad:

$$D_A = 2,69717 \cdot 10^{-9} \cdot \left(\frac{1}{3,88593}\right)^{0,8} = 9,1 \cdot 10^{-10} \left[\frac{m^2}{s}\right]$$

Con la Ecuación 5.26 calculamos la difusividad del MEA en la solución:

$$Ln(D_B) = -13,275 - \frac{2198,3}{T} - 7,8142 \cdot 10^{-5} \cdot C \qquad Ec. 5.26$$
$$Ln(D_B) = -13,275 - \frac{2198,3}{313} - 7,8142 \cdot 10^{-5} \cdot 7000$$
$$D_B = 8,85 \cdot 10^{-10} \left[\frac{m^2}{s}\right]$$

• Concentración libre de amina: B₀

Considerando los datos siguientes, se calcula la concentración libre.[4]

$$PM_{Agua} = 18 \left[\frac{g}{mol} \right]$$

$$\rho_{Agua} = 1 \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

$$V_{molar} = 18 \frac{cm^3}{mol}$$

$$B_0 = \frac{1}{18} \frac{mol}{cm^3} \cdot \frac{1 \ [kmol]}{1000 \ [mol]} \cdot \frac{1000 \ [cm^3]}{1 \ [L]} \cdot \frac{1000 \ [L]}{1 \ [m^3]} = 55,56 \ \left[\frac{kmol}{m^3} \right]$$

• Constante de Henry: H

Usando la Ecuación 5.27 se calcula la constante de Henry para el sistema.

$$H_{CO_{2},H_{2}O} = 3,54 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{2044}{T}\right) \qquad Ec. 5.27$$
$$H_{CO_{2},H_{2}O} = 3,54 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{2044}{313}\right) = 0,000243 \left[\frac{kmol}{kPa \cdot m^{3}}\right] = 0,024622 \left[\frac{kmol}{at \cdot m^{3}}\right]$$

Concentración de CO₂ en la Interfase líquida en equilibrio con el líquido.
 Se calcula con la Ecuación 5.20. La diferencia de presiones parciales, según bibliografía, es alrededor de 0,003[atm].

$$N_{CO_2} = \sqrt{k_{2,MEA} \cdot [MEA]_i \cdot D_{CO_2}} \cdot \frac{\left(P_{CO_2i} - P_{CO_2i}^*\right)}{(\gamma \cdot H)_{CO_2}} \qquad Ec. 5.20$$

$$N_{CO_2} = \sqrt{16767, 3 \cdot 7 \cdot 2,69717 \cdot 10^{-9}} \cdot \frac{3 \cdot 10^{-3}}{0,000243} = 0,219406 \left[\frac{mol}{cm^2 \cdot s}\right]$$

$$0,219406\left[\frac{mol}{cm^2 \cdot s}\right] \cdot 0,23[m^2] \cdot \frac{100^2[cm^2]}{1[m^2]} \cdot \frac{1[kmol]}{1000[mol]} = 0,5046\left[\frac{kmol}{s}\right]$$

Tomando en consideración el valor inicial de 200[Nm³/Ton] por hora, tendremos una cantidad de:

$$A^* = 0,504635 \left[\frac{kmol}{s}\right] \cdot \frac{1[s]}{0,069444[m^3]} = 7,26679 \left[\frac{kmol}{m^3}\right]$$
• Coeficiente de mejora por reacción química

Reemplazando los valores en la siguientes expresiones que van desde las Ecuaciones 5.16-5.19

$$\sqrt{m} = \frac{\left\{\frac{2}{(m+1)} \cdot D_A \cdot k_{mn} \cdot (A^*)^{m-1} \cdot (B_0)^n\right\}^{1/2}}{k_L} \qquad Ec. 5.16$$

$$\sqrt{m} = \frac{\left\{\frac{2}{(1+1)} \cdot 9, 1 \cdot 10^{10} \cdot 16767, 3 \cdot (7,26679)^{1-1} \cdot (55,56)^{1}\right\}^{1/2}}{2,4 \cdot 10^{-4}} = 121,317$$

$$q = \frac{B_0}{w \cdot (A^*)} \cdot \frac{D_B}{D_A} \qquad \qquad Ec. 5.17$$

$$q = \frac{55,56}{2 \cdot (7,26679)} \cdot \frac{8,85 \cdot 10^{-10}}{9,1 \cdot 10^{-10}} = 3,717$$

$$E_i = 1 + q \qquad \qquad Ec. 5.18$$

$$E_i = 1 + 3,717 = 4,717$$

$$\bar{E} = \left\{ \frac{M^2}{4 \cdot (E_i - 1)^2} + \frac{M \cdot E_i}{(E_i - 1)} + 1 \right\}^{1/2} - \frac{M}{2 \cdot (E_i - 1)}$$
 Ec. 5.19

$$\bar{E} = \left\{ \frac{14717,8^2}{4 \cdot (4,717-1)^2} + \frac{14717,8 \cdot 4,717}{(4,717-1)} + 1 \right\}^{1/2} - \frac{14717,8}{2 \cdot (4,717-1)} = 1,51776$$

• Calculo de β

Con G´=1364,11 [lb/pie²s] y H =0,000243 [kmol/m³ kPa], reemplazando ambos valores en la ecuación 5.21.

$$k_{G} = 6,84 \cdot 10^{-6} \left(\frac{G'}{360}\right)^{0,72} \qquad Ec.5.21$$

$$k_{G} = 6,84 \cdot 10^{-6} \left(\frac{1364,11}{360}\right)^{0,72} = 0,000018$$

Reemplazando los valores, con H =0,000243 [kmol/m³ *kPa], k_L =2,4*10⁻⁴ y el valor de factor de mejora en la Ecuación 5.11, se tendrá:

$$\beta = \left(\frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_L \cdot H \cdot E}\right)^{-1} \qquad Ec. 5.11$$
$$\beta = \left(\frac{1}{0,000018} + \frac{1}{2,4 \cdot 10^{-4} \cdot 0,000243 \cdot 121,317}\right)^{-1} = 5,0788 \cdot 10^{-6}$$

A.1.3.2 Calculo de altura de relleno de Absorbedor de CO₂ con MEA

Con $G_S = 53.538 \text{ [mol/h]} = 0,014872 \text{ [kmol/s]}$ $\hat{a} = 38 \text{ [pie^2/pie^3]} = 124,7[\text{m}^2/\text{m}^3]$ $P_T = 101,325 \text{ [kPa]}$ $S = 2,5 \text{ [pie^2]} = 0,23 \text{ [m^2]}$

Reemplazando estos valores en la Ecuación 5.14

$$Z = \frac{G_s}{S \cdot P_T \cdot \underline{a} \cdot \beta} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy_A}{y_A (1 - y_A)^2} \qquad Ec. 5.14$$
$$Z = \frac{0,014872}{0,23 \cdot 101,325 \cdot 124,7 \cdot 5,0788 \cdot 10^{-6}} \int_{0,0667}^{0,6670} \frac{dy_A}{y_A (1 - y_A)^2}$$

$$Z = 5,31[m]$$

La cual es la altura de relleno del absorbedor.

A.1.4 Balance de masa en flujos Sistema con MEA

La Figura A.3, muestra el sistema de absorción-desorción con sus flujos. Para el balance en Equipos, se considera una Base de Cálculo de: 1[h].



Figura A. 3:"Sistema de Absorción y Desorción de CO₂, con las corrientes de salida y entrada"

• F₁: 89.230 [mol/h]

CH₄: 53.538 [mol] CO₂: 35.692 [mol]

• F₂: 57.107,2 [mol/h]

$$F_2 = F_1^{CH_4} + 0, 1 \cdot F_1^{CO_2}$$

CO2: 3.569,2 [mol]

• F₃: 943390 [mol]

$$\alpha = 0,48 \left[\frac{mol CO_2}{mol MEA} \right]$$
$$n_{MEA/Ton} = \frac{\eta_{CO_2} \cdot n_{CO_2}}{\alpha_{Rica} - \alpha_{Pobre}}$$
$$n_{MEA} = \frac{0,9 \cdot 35692}{0,48 - 0,16} = 100384 [mol MEA]$$
$$F_3^{CO_2} = n_{MEA} \cdot \alpha_{Rica} = 100384 \cdot 0,48 = 48184 [mol]$$

Dado que la MEA está al 30% en peso, calculamos la cantidad de agua presente en la corriente F_3 :

$$masa_{MEA} = n_{MEA} \cdot PM_{MEA}$$
$$masa_{MEA} = 100384 \cdot 61,08 = 6131,5 \ [kg]$$
$$masa_{sol} = \frac{masa_{MEA}}{0,3} = \frac{6131,5}{0,3} = 20438,3 \ [kg \ sol]$$
$$masa_{agua} = 20438,3 - 6131,5 = 14306,8 \ [kg]$$

Recapitulando:

H₂O: 794.822 [mol] MEA: 100.384 [mol] CO₂: 48.184 [mol]

-

• **F**₅

Calculamos la cantidad de CO_2 de la misma forma que en F_3

$$\alpha = 0,16 \left[\frac{mol \ CO_2}{mol \ MEA} \right]$$

$$F_5^{CO_2} = n_{MEA} \cdot \alpha_{Rica} = 100384 \cdot 0,16 = 16061,4 \ [mol]$$

CO₂: 16.061,4 [mol] MEA: 100.384 [mol] H₂O: 794.822 [mol] • **F**₈ CO₂:32122,8 [mol] H₂O: 8400,5 [mol]

A.2 Diseño de Columna de Desorción de CO₂ con MEA

A.2.1 Cálculo de Propiedades Físicas

• Peso molecular:[3][4]

PM_{CO2}: 44,01[g/mol] PM_{H2O}: 18,02[g/mol]

*PM G*₁ = $0,7927 \cdot 44,01 + 0,2073 \cdot 18,02 = 38,61 [g/mol]$

| G₁ másico | 1564,6 [kg/h] |
|-----------|-----------------|
| | 3442,14 [lb/h] |
| | 1,8605 [lb/s] |
| G₁ molar | 40523,4 [mol/h] |
| | 89,15 [lbmol/h] |

• Cálculo de densidades:

$$\rho_{g \, INT} = \frac{P[atm] \cdot PM[g/mol]}{R\left[\frac{L \cdot at}{mol \cdot K}\right] \cdot T[K]} = \frac{2 \cdot 38,61}{0,08206 \cdot 393} = 2,3944[g/L]$$

$$\rho_{g \ ING} = 0,149343 \ [lb/pie^3]$$

La solución líquida presenta una densidad de 1000 [g/L] o 62,372 [lb/pie³]

Cálculo de Viscosidad de la mezcla líquida:

• Viscosidad de solución de MEA

En la Ecuación 5.29, con temperatura de 393[K], concentración 7 M de solución de MEA, se tiene que:

$$Ln(\mu_{MEA}) = 0.16 \cdot C_{MEA} - 19.1 \cdot e^{\frac{-298.3}{T_L}}$$
 Ec. 5.29

$$Ln(\mu_{MEA}) = 0,16 \cdot 7 - 19,1 \cdot e^{\frac{-298,3}{393}} = 0,00167 \ [Pa \cdot s]$$
$$\mu_{MEA} = 1,67 \ [cP]$$

Viscosidad de CO₂[3]

$$\mu_{CO_2} = 0,137 \ [cP]$$

• Viscosidad de H₂O: [4]

$$\mu_{H_2O} = 0,547 \ [cP]$$

La viscosidad de la mezcla puede ser calculada mediante la Ecuación 5.28

$$\mu = \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \mu_i \qquad \qquad Ec.28$$

 $\mu_{mezcla} = x_{MEA} \cdot \mu_{MEA} + x_{agua} \cdot \mu_{agua} + x_{CO_2} \cdot \mu_{CO_2}$

$$\mu_{mezcla} = 0,654[cP]$$

A.2.2 Cálculo de Diámetro de columna de Desorción de CO₂ con MEA

De datos bibliográficos para sistema CO₂-MEA, es habitual tener valores de composición líquida de:

$$\alpha_{Rica} = 0,48 \frac{mol \ CO_2}{mol \ MEA} = X_{1A} = X_{2D}$$

$$\alpha_{Pobre} = 0.16 \frac{mol \ CO_2}{mol \ MEA} = X_{2A} = X_{1D}$$

Los datos de equilibrio del sistema MEA-CO₂ con MEA al 30% en masa, se presentan en la Tabla A.4, perteneciente a la bibliografía [5].

Tabla A. 4:"Datos de equilibrio de Sistema CO2-MEA al 30% en MEA en masa. Reproducción parcial""

| P _{tot} [kPa] | PpCO ₂ [kPa] | Х | Y |
|------------------------|-------------------------|-------|--------|
| 214,8 | 38,534 | 0,311 | 0,1794 |
| 254,3 | 81,379 | 0,364 | 0,3200 |
| 351,9 | 228,102 | 0,432 | 0,6482 |

| 469,9 | 374,623 | 0,464 | 0,7972 |
|-------|---------|-------|--------|
| 556,8 | 429,659 | 0,473 | 0,7717 |
| 662,7 | 529,618 | 0,487 | 0,7992 |
| 691,7 | 578,233 | 0,493 | 0,8360 |
| 767,7 | 630,539 | 0,499 | 0,8213 |

De los datos de Equilibrio del sistema MEA-CO₂-H₂O a 120°C obtenido de la tabla A.4 se correlacionó, dando por resultado Y=3,6863X-0,9767

De esto se determina que Y_{2D} =0,7927, que es la fracción de CO₂ presente.

Con esto:

• Cálculo de L/G Desorbedor:

Usando la Ecuación 5.1, se determina que:

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{min} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} = \frac{0,7927 - 0}{0,48 - 0,16} = 2,477$$

• Razón de operación:

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{Op} = \frac{1}{(1,2-1,5)} \left(\frac{L}{G}\right)_{min}$$

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{Op} = \frac{1}{1,3} \cdot \left(\frac{L}{G}\right)_{min} = \frac{2,477}{1,3} = 1,910$$

Haciendo uso de la Ecuación 5.3, se calcula el primer parámetro necesario de la gráfica

$$\chi = \left(\frac{L}{G}\right)_{Op} \cdot \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0.5} \qquad Ec. 5.3$$

$$\chi = 1,910 \cdot \left(\frac{0,149343}{62,372}\right)^{0,5} = 0,0935$$

De la Ecuación 5.4, se obtiene el otro parámetro:

$$T = \frac{G_F^2 \cdot F \cdot \Psi \cdot \mu^{0,2}}{\rho_L \cdot \rho_G \cdot g_C} \qquad \qquad Ec. 5.4$$

Utilizando la gráfica presentada en la Figura A.2 al ingresar los anteriores parámetros, y llegando a la línea de inundación tenemos un valor de T = 0,15. Dicho valor lo toma la ecuación 5.4.

Realizando un tanteo considerando el tipo de relleno, los parámetros anteriores y las siguientes consideraciones de diseño, tendremos:

$$G_{op} = 0.65 \cdot G_F \left[\frac{lb}{pie^2 \cdot s} \right] \qquad S_{columna} = \frac{G_1}{G_{op}}$$

$$15 < \frac{D_{columna}}{D_{Packing}} < 25 \qquad \qquad Ec. 5.5$$

La Tabla A.5, presenta el resumen desarrollado para calcular el diámetro de la columna de desorción con MEA, empleando material de relleno Raschig Rings.

| RR | F | E | Α | G _F | G _{op} | S _{Col [pie}] ² | D _{col [pie]} | Eval |
|--------|-----|------|------|----------------|-----------------|--------------------------------------|------------------------|------|
| 1 ½" M | 83 | 0,90 | 41,2 | 0,80133 | 0,52086 | 1,8357 | 1,5288 | NO |
| 1 ½" C | 95 | 0,71 | 38,0 | 0,74901 | 0,48685 | 1,9639 | 1,5813 | NO |
| 2" C | 65 | 0,74 | 28,0 | 0,81994 | 0,53296 | 1,7940 | 1,5110 | NO |
| 1" C | 160 | 0,73 | 58,0 | 0,57715 | 0,37515 | 2,5487 | 1,8010 | SI |

Tabla A. 5:"Resumen de cálculo del diámetro de la columna de desorción de CO2 con MEA"

Por tanto se empleará Raschig Rings de 1" de material cerámico. Estandarizando el diámetro de la columna:

$$D_{Columna} = 1,8 \ [pie]$$

$$S_{Columna} = \frac{\pi \cdot D_{columna}^2}{4} = \frac{\pi \cdot 1,8^2}{4} = 2,5447 \ [pie^2]$$

$$G_{op}^* = \frac{G_1}{S_{columna}} = \frac{0,95615 \ [lb/s]}{2,5447 \ [pie^2]} = 0,37496 \left[\frac{lb}{pie^2 \cdot s}\right]$$

De la misma gráfica de utilizada anteriormente, es posible encontrar el ΔP por efecto de relleno:

$$T = \frac{G_F^2 \cdot F \cdot \Psi \cdot \mu^{0,2}}{\rho_L \cdot \rho_G \cdot g_C} = \frac{0.37496^2 \cdot 160 \cdot \frac{62.4}{62.372} \cdot 0.654^{0,2}}{62.372 \cdot 0.149343 \cdot 32.2} = 0.054$$
$$\chi = 0.0935 \qquad \Delta P = 0.5 \frac{"H_2O}{pie \ relleno}$$

A.2.3 Cálculo de Altura de Relleno del Desorbedor de CO₂ con MEA.

Para el cálculo de altura de relleno se utilizará en base a la estimación con los coeficientes globales de transferencia de la fase líquida, que es la película controlante para el sistema planteado. Tal como lo plantea la Ecuación 5.30.

$$Z = H_{OL} \cdot N_{OL} \qquad \qquad Ec. 5.30$$

A.2.3.1 Cálculo de H_{OL}

Los valores de H_L comúnmente se determinan con experimentos de desorción, en este caso de CO₂-H₂O, ya que en estos sistemas la trasferencia de masa está concentrada casi completamente en el lado líquido.

De acuerdo a los estudios, Sherwood y Holloway han propuesto la siguiente correlación, donde tanto "ø" y "j" son constantes particulares para cada tipo de relleno, μ_{L} = [lb/pie*h], D_{L} =[pie²/h].

$$H_L = \emptyset \cdot \left(\frac{\overline{L}}{\mu_L}\right)^j \cdot \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L}\right)^{0.5} \qquad Ec. 5.32$$

Tabla A. 6:"Factores para altura de Unidad de Transferencia Película Líquida, Reproducción parcial"

| Packing | Ø | J |
|---------------|---------|------|
| Raschig Rings | | |
| 3/8" | 0,00182 | 0,46 |
| 1/2" | 0,00357 | 0,35 |
| 1" | 0,01000 | 0,22 |
| 1 1/2" | 0,01110 | 0,22 |

| Berl Saddles | | |
|--------------|---------|------|
| 1/2" | 0,00666 | 0,28 |
| 1" | 0,00588 | 0,28 |
| 1 1/2" | 0,00625 | 0,28 |

De la Tabla A.6 de altura de transferencia película líquida, con Raschig Rings de 1", los valores de ambos factores son \emptyset =0,01 y j=0,22. Además el flujo F₃ Líquido corresponde a 64.814,6 [lb/h]

Dividiéndolo por el área de la columna:

$$\bar{L} = \frac{F_3}{S} = \frac{64814.6 \ [lb/h]}{2.5447 [pie^2]} = 25417.5 \left[\frac{lb}{pie^2 \cdot h}\right]$$

$$H_L = 0.01 \cdot \left(\frac{25417.5}{1.58}\right)^{0.22} \cdot \left(\frac{1.58}{62.371 \cdot 0.0000012889}\right)^{0.5} = 11.81[pie]$$

A.2.3.2 Cálculo del NoL

En aquellos casos donde se cuenta con gases concentrados, el número de unidades de transferencia puede calcularse considerando un factor de corrección, según los estudios de Wiegand (Sherwood y Pigford "Mass Transfer"), presentados en la Ecuación 5.31.

$$N_{OL} = \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{X^* - X} + \frac{1}{2} Ln \left[\frac{1 - X_1}{1 - X_2} \right]$$
 Ec. 5.31

De la ecuación de equilibrio del sistema, se determina que la composición líquida es de 0,57 [molCO₂/mol MEA], quedando entonces el N_{OL} como:

$$N_{OL} = \int_{0,16}^{0,48} \frac{dX}{0,57 - X} + \frac{1}{2} Ln \left[\frac{1 - 0,16}{1 - 0,48} \right]$$

Resolviendo la Ecuación 5.31, se determina que el número de unidades de transferencia son:

$$N_{OL} = 1,75$$

Por tanto la altura de relleno de la columna de desorción es:

$$Z = 11,81 \cdot 1,75 = 20,65$$
 [pie]

Entonces resumiendo, y considerando que ambos equipos tengan una altura un 20% mayor que su altura de relleno, para toda la implementación que se le deba hacer, tendremos lo siguiente, lo que es presentado en la Tabla A.7:

Tabla A. 7:"Altura de columnas de Absorción y Desorción de CO2 con MEA"

| Altura de Torres | Altura [m] | Altura Final [m] |
|------------------|------------|------------------|
| Absorbedor | 5,3 | 6,4 |
| Desorbedor | 6,3 | 7,6 |

A.3 Diseño de columna de absorción de CO₂ con LI

Antes de comenzar es importante hacer notar que en vista que los líquidos iónicos todavía son objeto de estudio, por ende no muy masificado, resulta complejo encontrar mayores datos de su comportamiento en el sistema que se está evaluando, por lo que solo como una aproximación inicial, se considerará que tanto el MEA como el Líquido Iónico tienen la misma capacidad de absorción, aun cuando su capacidad podría ser levemente mayor y presentarán además el mismo equilibrio de en las fases de absorción y desorción.

De los cálculos hechos anteriormente sabemos las cantidades de moles que entran al absorbedor, dado que son los mismos flujos que se quieren limpiar [2][3]

Como se puede ver en la Tabla A.2, presentada en anexo A.1, ambos procesos tienen las mismas condiciones de entrada.

Además, sabiendo que:

$$Y_1 = \frac{y}{1 - y} = \frac{0.4}{1 - 0.4} = 0.667$$

Y la recuperación está definida en un 90% del CO₂ que entra:

$$Y_2 = Y_1 \cdot (1 - f_{rec}) = 0,667 \cdot (1 - 0,9) = 0,0667$$

De datos bibliográficos para sistema CO₂-MEA, es habitual tener valores de composición líquida de:

$$\alpha_{Rica} = 0.48 \frac{mol CO_2}{mol MEA} = X_{1A}$$
$$\alpha_{Pobre} = 0.16 \frac{mol CO_2}{mol MEA} = X_{2A}$$

• Peso molecular de mezcla gas G₁:

$$PM G_1 = 0,6465 \cdot 44,01 + 0,3535 \cdot 16,04 = 34,12 [g/mol]$$

• Cantidad de Líquido Iónico Necesario: [mol LI/Ton Biogás]

$$n_{LI/Ton} = \frac{\eta_{CO_2} \cdot n_{CO_2}}{\alpha_{LI,Rica} - \alpha_{LI,Pobre}}$$

$$n_{LI/Ton} = \frac{0,90 \cdot 3569,2}{0,48 - 0,16} = 10038,4 \left[\frac{mol \ LI}{Ton \ Biog \acute{as}}\right]$$

A.3.1 Cálculo del Diámetro de columna de absorción de CO₂ con LI

 Cálculo de L/G: Mediante el uso de la ecuación 5.1

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{min} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2}$$
 Ec. 5.1

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{min} = \frac{0,6670 - 0,0667}{0,48 - 0,16} = 1,8760$$

• Razón de operación:

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{op} = (1, 2 - 1, 5) \cdot \left(\frac{L}{G}\right)_{min}$$

Seleccionando el valor medio de los factores recomendados:

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{Op} = 1.3 \cdot \left(\frac{L}{G}\right)_{min} = 1.3 \cdot 1.8760 = 2.4388$$

• Cálculo de densidades

$$\rho_{g \, INT} = \frac{P[atm] \cdot PM[g/mol]}{R\left[\frac{L \cdot at}{mol \cdot K}\right] \cdot T[K]} = \frac{1 \cdot 34,12}{0,08206 \cdot 313} = 1,33[g/L]$$

$$\rho_{g ING} = 0,082955 \ [lb/pie^3]$$

La solución de líquido iónico y agua a temperatura de 313[K] presenta una densidad de 1185,2 [g/L] o 73,51 [lb/pie³], mientras que su viscosidad a las mismas condiciones es de 19,64[cP].[6][7]

Empleando la Ecuación 5.3, se determina el valor para ingresar en la gráfica de la Figura A.2

$$\chi = \left(\frac{L}{G}\right)_{Op} \cdot \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0.5} \qquad Ec. 5.3$$
$$\chi = 2,4388 \cdot \left(\frac{0,082955}{73,51}\right)^{0.5} = 0,0820$$

Con la Ecuación 5.4

$$T = \frac{G_F^2 \cdot F \cdot \Psi \cdot \mu^{0,2}}{\rho_L \cdot \rho_G \cdot g_C}$$

De la figura A.2, se extrae que T = 0,175, por tanto la Ecuación 5.4 toma este valor.

Realizando un tanteo considerando el tipo de relleno, los parámetros anteriores y las siguientes consideraciones de diseño, tendremos:

$$G_F^2 \cdot F = \frac{T \cdot \rho_L \cdot \rho_G \cdot g_C}{\Psi \cdot \mu^{0,2}} = 22,316$$

$$G_{op} = 0,65 \cdot G_F \left[\frac{lb}{pie^2 \cdot s} \right]$$

$$S_{columna} = \frac{G_1}{G_{op}}$$

$$15 < \frac{D_{columna}}{D_{Packing}} < 25$$
Ec. 5.5

En la Tabla A.8, se presentan los cálculos necesarios para determinar el diámetro de la columna de absorción de CO₂ con Líquido Iónico, la cual utiliza Raschig Rings como elemento de relleno.

| T / / A | 0 " | | | , | 1 1 1/ | 1 0 0 0 1 1 |
|----------------|------------|----------------|---------------|-----------|--------------|----------------|
| Tabla A. | 8:"Resumen | de calculos de | i diametro de | e columna | de absorcion | de CO2 con LI" |

| RR | F | E | Α | G _F | G _{op} | S _{Col [pie}] | D _{col [pie]} | Eval |
|--------|----|------|------|----------------|-----------------|-------------------------|------------------------|------|
| 1 ½" C | 95 | 0,71 | 41,2 | 0,48467 | 0,31503 | 5,90410 | 2,741 | Si |
| 1 ½" M | 83 | 0,90 | 38,0 | 0,51852 | 0,33704 | 5,51862 | 2,651 | Si |

Nos quedaremos con Raschig Rings de 1 ¹/₂" de material cerámico. Luego estandarizando el diámetro de la columna:

$$D_{Columna} = 2,7 \ [pie]$$

$$S_{Columna} = \frac{\pi \cdot D_{columna}^2}{4} = \frac{\pi \cdot 2,7^2}{4} = 5,7255 \ [pie^2]$$

$$G_{op}^* = \frac{G_1}{S_{columna}} = \frac{1,86 \ [lb/s]}{5,7255 \ [pie^2]} = 0,32486 \left[\frac{lb}{pie^2 \cdot s}\right]$$

De la misma gráfica de utilizada anteriormente (Figura A.2), es posible encontrar el ΔP por efecto de relleno:

$$T = \frac{G_F^2 \cdot F \cdot \Psi \cdot \mu^{0,2}}{\rho_L \cdot \rho_G \cdot g_C} = \frac{0.32486^2 \cdot 95 \cdot \frac{62.4}{73.51} \cdot 19.64^{0,2}}{73.51 \cdot 0.082955 \cdot 32.2} = 0.079$$

$$\chi = 0,0820$$

$$\Delta P = 1 \frac{"H_2O}{pie \ relleno}$$

A.3.2 Cálculo de Altura de columna de absorción de CO₂ con LI

• Velocidad de reacción:

Mediante la Ecuación 5.22, se calcula la velocidad de reacción a la temperatura requerida.

$$Log_{10}k_{2} = 11,069 - \left(\frac{2142,34}{T}\right)$$

$$Ec. 5.22$$

$$Log_{10}k_{2} = 11,069 - \left(\frac{2142,34}{313}\right)$$

$$k_{2} = 16767,3 \left[\frac{m^{3}}{kmol \cdot s}\right]$$

• Difusividades:

Usando la Ecuación 5.24, se determina la difusividad del CO₂ en agua a la temperatura requerida.

$$D_{CO_2,Agua} = 2,35 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-2119}{T}\right)$$
 Ec. 5.24

$$D_{CO_2,Agua} = 2,35 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-2119}{313}\right) = 2,69717 \cdot 10^{-9} \left[\frac{m^2}{s}\right]$$

Con la ecuación 5.23, se determina la difusividad de CO₂ en el líquido.

$$D_{CO_2,L} = D_A = D_{CO_2,Agua} \cdot \left(\frac{\mu_{agua}}{\mu_L}\right)^{0,8}$$
 Ec. 5.23

Pero μ_{AGUA} = 0,65 [cP] y $\mu_{AGUA-LI}$ = 19,64 [cP][7]

$$D_A = 2,69717 \cdot 10^{-9} \cdot \left(\frac{0,65}{19,64}\right)^{0,8} = 1,76 \cdot 10^{-10} \left[\frac{m^2}{s}\right]$$

De bibliografía [8]: Solubilities and diffusivitties of CO₂ in IL [bmim][PF₆]-[BF₄], se obtiene que:

$$D_B = 15 \cdot 10^{-11} \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

• Concentración libre de líquido iónico [4]: B₀

$$PM_{Agu} = 18 \left[\frac{g}{mol}\right]$$

$$\rho_{Agua} = 1 \left[\frac{g}{cm^3}\right]$$

$$V_{molar} = 18 \frac{cm^3}{mol}$$

$$B_0 = \frac{1}{18} \frac{mol}{cm^3} \cdot \frac{1 \ [kmol]}{1000 \ [mol]} \cdot \frac{1000 \ [cm^3]}{1 \ [L]} \cdot \frac{1000 \ [L]}{1 \ [m^3]} = 55,56 \ \left[\frac{kmol}{m^3}\right]$$

• Constante de Henry:

Empleando la Ecuación 5.27, a la temperatura de operación:

$$H_{CO_{2,H_{2}O}} = 3,54 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{2044}{T}\right) \qquad Ec. 5.27$$
$$= 3,54 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{2044}{313}\right) = 0,000243 \left[\frac{kmol}{kPa \cdot m^{3}}\right] = 0,024622 \left[\frac{kmol}{at \cdot m^{3}}\right]$$

 Concentración de CO₂ en la Interfase líquida en equilibrio con el líquido: A* [Kmol m⁻³], mediante el uso de la Ecuación 5.25. De acuerdo a bibliografía la diferencia entre las presiones parciales son alrededor de 0,003[atm].

$$N_{CO_2} = \sqrt{k_2 \cdot [LI]_i \cdot D_{CO_2}} \cdot \frac{\left(P_{CO_2i} - P_{CO_2i}^*\right)}{(\gamma \cdot H)_{CO_2}} \qquad Ec. 5.20$$
$$N_{CO_2} = \sqrt{16767, 3 \cdot 0,88 \cdot 2,69717 \cdot 10^{-9}} \cdot \frac{3 \cdot 10^{-3}}{0,000243} = 0,1037669 \left[\frac{mol}{cm^2 \cdot s}\right]$$

$$0,1037669\left[\frac{mol}{cm^2 \cdot s}\right] \cdot 5,7255[pie^2] \cdot \frac{30,48^2[cm^2]}{1[pie^2]} \cdot \frac{1[kmol]}{1000[mol]} = 0,5519\left[\frac{kmol}{s}\right]$$

Tomando en consideración el valor inicial de 200[Nm³/Ton], tendremos una cantidad de:

$$A^* = 0.5519 \left[\frac{kmol}{s}\right] \cdot \frac{1[s]}{0.069444[m^3]} = 7.948 \left[\frac{kmol}{m^3}\right]$$

A.3.2.1 Factor de Mejora por reacción química: E

q

Reemplazando los valores en la siguientes expresiones, las Ecuaciones que van desde 5.16 a la 5.19.

$$\sqrt{m} = \frac{\left\{\frac{2}{(m+1)} \cdot D_A \cdot k_{mn} \cdot (A^*)^{m-1} \cdot (B_0)^n\right\}^{1/2}}{k_L} \qquad Ec. 5.16$$
$$\sqrt{m} = \frac{\left\{\frac{2}{(1+1)} \cdot 1,76 \cdot 10^{-10} \cdot 16767,3 \cdot (7,948)^{1-1} \cdot (55,56)^1\right\}^{1/2}}{2,4 \cdot 10^{-4}} = 53,352$$

$$q = \frac{B_0}{w \cdot (A^*)} \cdot \frac{D_B}{D_A} \qquad \qquad Ec. 5.17$$

$$= \frac{55,56}{2 \cdot (7,948)} \cdot \frac{15 \cdot 10^{-11}}{1,76 \cdot 10^{-10}} = 3$$

$$E_i = 1 + q$$

$$E_i = 1 + 3 = 4$$

$$E_i = 1 + 3 = 4$$

$$\bar{E} = \left\{ \frac{M^2}{4 \cdot (E_i - 1)^2} + \frac{M \cdot E_i}{(E_i - 1)} + 1 \right\}^{1/2} - \frac{M}{2 \cdot (E_i - 1)}$$
 Ec. 5.19

$$\bar{E} = \left\{ \frac{2846,43^2}{4 \cdot (4-1)^2} + \frac{2846,43 \cdot 4}{(4-1)} + 1 \right\}^{1/2} - \frac{2846,43}{2 \cdot (4-1)} = 4$$

Calculo de β

De la Ecuación 5.21, se determina el coeficiente de película gaseosa.

$$G' = 0,32486 \left[\frac{lb}{pie^2 \cdot s} \right] \cdot \frac{3600[s]}{1[h]} = 1169,5 \left[\frac{lb}{pie^2 \cdot h} \right]$$
$$k_G = 6,84 \cdot 10^{-6} \left(\frac{G'}{360} \right)^{0,72} \qquad Ec. 5.21$$
$$k_G = 6,84 \cdot 10^{-6} \left(\frac{1169,5}{360} \right)^{0,72} = 0,0000159 \left[\frac{kmol}{m^3 \cdot kPa} \right]$$

Reemplazando los valores, en la Ecuación 5.11

$$\beta = \left(\frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_L \cdot H \cdot E}\right)^{-1} \qquad Ec. 5.11$$

$$\beta = \left(\frac{1}{0,0000159} + \frac{1}{2,4 \cdot 10^{-4} \cdot 0,000243 \cdot 53,35}\right)^{-1} = 2,6 \cdot 10^{-6}$$

A.3.2.2 Cálculo de la Altura de Relleno de Absorbedor de CO_2 con LI

Ya determinados, se procede a reemplazar los siguientes valores en la Ecuación 5.14. Con G_s = 53538 [mol/h] =0,014872 [kmol/s] $\hat{a} = 38[pie^2/pie^3] = 124,7[m^2/m^3]$ P_T =101,325[kPa] S = 5,7255 [pie^2] = 0,53 [m^2] $G_{s} = \int_{0}^{y_1} dy_4$

$$Z = \frac{G_s}{S \cdot P_T \cdot \underline{a} \cdot \beta} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy_A}{y_A (1 - y_A)^2} \qquad Ec. 5.14$$

$$Z = \frac{0,014872}{0,53 \cdot 101,325 \cdot 124,7 \cdot 2,6 \cdot 10^{-6}} \int_{0,0667}^{0,6670} \frac{dy_A}{y_A(1-y_A)^2}$$
$$Z = 4,5[m]$$

La cual es la altura de relleno del absorbedor.

A.3.3 Balance de masa en flujos de sistema absorción-desorción de CO2 con LI

El diagrama de los flujos es el mismo que el presentado en la Figura A.3, con la diferencia en el contenido y cantidad de los flujos, los cuales se presentan a continuación. El balance, también es considerado en los equipos en el período de 1 hora.

• F₁: 89.230 [mol/h]

CH₄: 53.538 [mol] CO₂: 35.692 [mol]

• F₂: 57.107,2 [mol/h]

$$F_2 = F_1^{CH_4} + 0, 1 \cdot F_1^{CO_2}$$

CH₄: 53.538 [mol] CO₂: 3.569,2 [mol]

• **F**₃:

$$\alpha = 0.48 \left[\frac{mol \ CO_2}{mol \ LI} \right]$$
$$n_{LI/Ton} = \frac{\eta_{CO_2} \cdot n_{CO_2}}{\alpha_{LI,Rica} - \alpha_{LI,Pobre}}$$
$$n_{LI} = \frac{0.9 \cdot 35692}{0.48 - 0.16} = 100384 [mol \ LI]$$
$$F_3^{CO_2} = n_{LI} \cdot \alpha_{LI,Rica} = 100384 \cdot 0.48 = 48184 [mol]$$

Dado que el líquido iónico está al 20% en peso, calculamos la cantidad de agua presente en la corriente F_3 :

$$masa_{LI} = n_{LI} \cdot PM_{LI}$$

$$masa_{LI} = 100384 \cdot 226,02 = 22688,79 \ [kg]$$
$$masa_{sol} = \frac{masa_{MEA}}{0,2} = \frac{22688,79}{0,2} = 113443,95 \ [kg \ sol]$$
$$masa_{agua} = 113443,95 - 22688,79 = 90755,16 \ [kg]$$

Recapitulando: H₂O: 5.041.953 [mol] LI: 100.384 [mol] CO₂: 48.184 [mol]

• **F**₅

Calculamos la cantidad de \mbox{CO}_2 de la misma forma que en \mbox{F}_3

$$\alpha = 0.16 \left[\frac{mol \ CO_2}{mol \ LI} \right]$$

$$F_5^{CO_2} = n_{LI} \cdot \alpha_{LI,Rica} = 100384 \cdot 0,16 = 16061,4 \ [mol]$$

CO₂: 16.061,4 [mol] LI: 100.384 [mol] H₂O: 5.041.953 [mol]

A.4 Diseño de Columna de Desorción de CO₂ con LI

De datos bibliográficos para sistema CO_2 -MEA, es habitual tener valores de composición líquida como los siguientes, y dada la consideración que ambas especies, MEA y LI seleccionado, tienen propiedades de absorción similares, se establece que:

$$\alpha_{Rica} = 0.48 \frac{mol CO_2}{mol LI} = X_{1A} = X_{2D}$$

$$\alpha_{Pobre} = 0.16 \frac{mol\ CO_2}{mol\ LI} = X_{2A} = X_{1D}$$

Al igual que en el caso anterior, con los datos de equilibrio, presentados en la Tabla A.4, se establece que: $Y_{2D}=0,7927$, que es la fracción de CO₂ presente.

A.4.1 Cálculo de Diámetro de columna de Desorción de CO₂ con LI

• Cálculo de L/G Desorbedor: Usando la Ecuación 5.1:

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{min} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2}$$
 Ec. 5.1
$$\left(\frac{L}{G}\right)_{min} = \frac{0,7927 - 0}{0,48 - 0,16} = 2,477$$

 Razón de operación: Empleando el valor medio entre los factores recomendados, se tiene que:

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{Op} = \frac{1}{(1,2-1,5)} \left(\frac{L}{G}\right)_{min}$$

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{op} = \frac{1}{1,3} \cdot \left(\frac{L}{G}\right)_{min} = \frac{2,477}{1,3} = 1,910$$

• PM F₅ PM_{CO2}: 44,01[g/mol] PM_{H2O}: 18,02[g/mol] [3][4]

*PM G*₁ =
$$0,7927 \cdot 44,01 + 0,2073 \cdot 18,02 = 38,61 [g/mol]$$

| G1 másico | 1564,6 [kg/h] |
|-----------|-----------------|
| | 3442,14 [lb/h] |
| | 1,8605 [lb/s] |
| G1 molar | 40523,4 [mol/h] |
| | 89,15 [lbmol/h] |

• Cálculo de densidad

$$\rho_{g \, INT} = \frac{P[atm] \cdot PM[g/mol]}{R\left[\frac{L \cdot at}{mol \cdot K}\right] \cdot T[K]} = \frac{2 \cdot 38,61}{0,08206 \cdot 393} = 2,3944[g/L]$$

$$\rho_{g ING} = 0,149343 \ [lb/pie^3]$$

La solución líquida presenta una densidad de 1129 [g/L] o 70,4178 [lb/pie³]

• Viscosidad de mezcla LI-H₂O: [7]

$$\mu_{Mezcla} = 19,64 [cP]$$

Utilizando la gráfica de la Figura A.2, se ingresa con el valor calculado de la Ecuación 5.3.

$$\chi = \left(\frac{L}{G}\right)_{Op} \cdot \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0.5} \qquad Ec. 5.3$$
$$\chi = 1,910 \cdot \left(\frac{0,149343}{70,4178}\right)^{0.5} = 0,08796$$

$$T = \frac{G_F^2 \cdot F \cdot \Psi \cdot \mu^{0,2}}{\rho_L \cdot \rho_G \cdot g_C} \qquad \qquad Ec. 5.4$$

Y llegando a la línea de inundación de la Figura A.2, tenemos un valor de T = 0,18. Dicho valor es el que tiene la Ecuación 5.4, antes presentada.

Realizando un tanteo considerando el tipo de relleno, los parámetros anteriores y las siguientes consideraciones de diseño, se tiene que:

$$G_F^2 \cdot F = \frac{T \cdot \rho_L \cdot \rho_G \cdot g_C}{\Psi \cdot \mu^{0,2}} = \frac{0.18 \cdot 70.4178^2 \cdot 0.149346 \cdot 32.2}{62.4 \cdot 19.64^{0,2}} = 37,919$$

$$G_{op} = 0.65 \cdot G_F \left[\frac{lb}{pie^2 \cdot s} \right] \qquad S_{columna} = \frac{G_1}{G_{op}}$$

$$15 < \frac{D_{columna}}{D_{Packing}} < 25 \qquad \qquad Ec. 5.5$$

La Tabla A.9, presenta el resumen de los cálculos realizados para determinar el diámetro de la columna de desorción de CO₂ con LI seleccionado, y usando Raschig Rings como material de relleno:

Tabla A. 9:"Resumen de cálculo del diámetro de columna de desorción de CO₂ con LI"

| RR | F | е | Α | G _F | G _{op} | S _{Col [pie]} | D _{col [pie]} | Eval |
|--------|-----|------|----|----------------|-----------------|-------------------------|------------------------|------|
| 1 ½" C | 95 | 0,71 | 38 | 0,631780 | 0,41066 | 2,32817 | 1,72172 | No |
| 2" C | 65 | 0,74 | 28 | 0,763784 | 0,49646 | 1,92594 | 1,56894 | No |
| 1" C | 160 | 0,73 | 58 | 0,236993 | 0,15405 | 6,20695 | 2,81120 | No |
| 1 1⁄4" | 125 | 0,74 | 45 | 0,550773 | 0,35800 | 2,67079 | 1,84406 | Si |

Por tanto se empleará Raschig Rings de 1 ¼" de material cerámico. Luego estandarizando el diámetro de la columna:

$$D_{Columna} = 1,8 \ [pie]$$

$$S_{Columna} = \frac{\pi \cdot D_{columna}^2}{4} = \frac{\pi \cdot 1,8^2}{4} = 2,5447 \ [pie^2]$$

$$G_{op}^* = \frac{G_1}{S_{columna}} = \frac{0,95615 \ [lb/s]}{2,5447 \ [pie^2]} = 0,37496 \ \left[\frac{lb}{pie^2 \cdot s}\right]$$

De la misma gráfica de utilizada anteriormente, es posible encontrar el ΔP por efecto de relleno:

$$T = \frac{G_F^2 \cdot F \cdot \Psi \cdot \mu^{0,2}}{\rho_L \cdot \rho_G \cdot g_C} = \frac{0.37496^2 \cdot 125 \cdot \frac{62.4}{70.4178} \cdot 19.64^{0.2}}{70.4178 \cdot 0.149346 \cdot 32.2} =$$

$$\chi = 0,0935 \qquad \Delta P = 0,5 \frac{"H_2O}{pie \ relleno}$$

A.4.2 Cálculo de la Altura de Relleno de columna de Desorción de CO₂ con LI

Para el cálculo de altura de relleno de la columna de desorción, al igual que en el caso anterior que empleaba MEA, se utilizará en base a la estimación con los coeficientes globales de transferencia de la fase líquida, puesto que es la película controlante para el sistema planteado.

$$Z = H_{OL} \cdot N_{OL} \qquad \qquad Ec. 5.30$$

A.4.2.1 Cálculo de H_{OL}

Los valores de H_L comúnmente se determinan con experimentos de desorción, en este caso de CO_2 - H_2O , ya que en estos sistemas la trasferencia de masa está concentrada casi completamente en el lado líquido.

De acuerdo a los estudios, Sherwood y Holloway han propuesto la siguiente correlación, donde tanto "ø" y "j" son constantes particulares para cada tipo de relleno, $\mu_L=[lb/pie^*h]$, $D_L=[pie^2/h]$.

$$H_L = \emptyset \cdot \left(\frac{\overline{L}}{\mu_L}\right)^J \cdot \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L}\right)^{0.5} \qquad Ec. 5.32$$

De la Tabla A.7 de los factores j, Ø, de altura de transferencia película líquida, con Raschig Rings de 1" son Ø=0,01 y j=0,22. Además el flujo F_3 Líquido es: 677.115,3 [lb/h]

Dividiéndolo por el área de la columna:

$$\bar{L} = \frac{F_3}{S} = \frac{677115,3 \ [lb/h]}{2,5447 [pie^2]} = 265535 \left[\frac{lb}{pie^2 \cdot h}\right]$$

Resolviendo para H_L:

$$H_L = 0.01 \cdot \left(\frac{265535}{47.61}\right)^{0.22} \cdot \left(\frac{47.61}{70.4178 \cdot 0.000012889}\right)^{0.5} = 9.74[pie]$$

A.4.2.2 Cálculo de NOL

Nuevamente, se calcula de la misma forma anterior, como en el caso con MEA, considerando el caso con una presencia de gases concentrados, en donde el número de unidades de transferencia puede calcularse considerando un factor de corrección, según los estudios de Wiegand (Sherwood y Pigford "Mass Transfer"), presentados en la Ecuación 5.31

$$N_{OL} = \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{X^* - X} + \frac{1}{2} Ln \left[\frac{1 - X_1}{1 - X_2} \right]$$
 Ec. 5.31

De la ecuación de equilibrio del sistema, proveniente de los datos presentados en la Tabla A.4 se determina que la composición líquida es de 0,57 [molCO₂/mol LI], quedando entonces el N_{OL} como:

$$N_{OL} = \int_{0,16}^{0,48} \frac{dX}{0,57 - X} + \frac{1}{2} Ln \left[\frac{1 - 0,16}{1 - 0,48} \right]$$

Resolviendo:

$$N_{OL} = 1,75$$

Por tanto la altura de relleno de la columna de desorción es:

$$Z = 9,74 \cdot 1,75 = 17,1 [pie]$$

Entonces resumiendo, y considerando que ambos equipos tengan una altura un 20% mayor que su altura de relleno, para toda la implementación que se le deba hacer, tendremos lo siguiente, presentado en la Tabla A.10.

| Altura de Torres | Altura [m] | Altura Final [m] |
|------------------|------------|------------------|
| Absorbedor | 4,5 | 5,4 |
| Desorbedor | 5,2 | 6,2 |

Tabla A. 10:"Resumen de Altura de Columna de absorción y desorción de CO₂ con LI"

A.5 Balance de Energía

A continuación se presentan los cálculos necesarios para hacer el balance de energía de las unidades en estudio. En la Figura A.4, se muestra el sistema desarrollado.



Figura A. 4:"Sistema de Absorción-Desorción de CO2, con flujos y equipos adicionales"

Datos necesarios:

Tabla A. 11:"Calores de formación y calor específico de las especies, Fuente: Smith-Van Ness-Abbott, 7°Edición"

| Especie | ΔHf [J/mol] | Α | 10 ³ B | 10 ⁶ C | 10⁻⁵D |
|-----------------|-------------|-------|-------------------|-------------------|---------|
| CO ₂ | -393509 | 5,457 | 1,045 | 0,000 | -1,1157 |
| CH ₄ | -74520 | 1,702 | 9,081 | -2,164 | 0,0000 |

| $H_2O(g)$ | -241818 | 3,470 | 1,450 | 0,000 | 0,1210 |
|-----------|---------|-------|-------|--------|--------|
| $H_2O(I)$ | -285830 | 8,712 | 1,250 | -0,180 | 0,0000 |

$$\frac{C_P}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$$

Con R, en unidades de energía [J mol⁻¹ K⁻¹]

Propiedades de MEA

PM: 61,08 [g/mol]

Cp = 0,608 [BTU/lb°F] = 2545,58 [J/kg K] = 155,48 [J/mol K]

ΔHf MEA = -593000 [J/mol]

Qrxn1= -454,5 [kcal/kg CO₂ absorbido] = -83690,6 [J/mol CO₂ absorbido].

Balances

Se aplicará la convención de la diferencia entre las corrientes de salida y entrada. Las ecuaciones son tal como las presentadas en el capítulo 5.

• Balance Absorbedor (T-1):

$$Q_{Ret1} = \sum H_S - \sum H_E + Q_{Rxn1} \qquad Ec. 5.33$$
$$Q_{Ret1} = H_{3(40^\circ C)} + H_{2(40^\circ C)} - H_{1(40^\circ C)} - H_{6(40^\circ C)} + Q_{Rxn1}$$

Balance Intercambiador Central (E-1):

$$\sum Q_{Cedido} = \sum Q_{Captado} \qquad Ec. 5.34$$

• Balance Desorbedor (T-2):

$$Q_{Aplicado} = H_{5(120^{\circ}C)} + H_{5(120^{\circ}C)} - H_{4(60^{\circ}C)} + Q_{Rxn1}$$

• Intercambiador Superior (E-2)

Se supondrá que el agua de enfriamiento, aumentará su temperatura en 10°C al pasar por el intercambiador.

$$Q_{Ret2} = m_{Agua} \cdot C_{P,Agua} \cdot \Delta T \qquad \qquad Ec. 5.35$$

• Intercambiador Superior Salida Desorbedor (E-3)

Se supondrá que el agua de enfriamiento, aumentará su temperatura en 20°C al pasar por el intercambiador.

$$Q_{Ret3} = m_{Agua} \cdot C_{P,Agua} \cdot \Delta T$$

A.5.1 Balance de Energía en sistema de Absorción-Desorción con MEA

• Para F₁: 40°C

Especies:

CO2: 35.692[mol], CH4: 53.538[mol]

$$H = \sum_{i=1}^{n} n_i \cdot (\Delta H f_i + R \int_{T_R}^{T} C_{P_i} dT)$$

$$H_{1} = 35692 \cdot \left(-393509 + 8,314 \int_{298}^{313} (5,457 + 1,045 \cdot 10^{-3}T - 1,1157 \cdot 10^{5} \cdot T^{-2}) dT\right)$$
$$+53538 \left(-74520 + 8,314 \int_{298}^{313} (1,702 + 9,081 \cdot 10^{-3}T - 2,164 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2}) dT\right)$$

 $H_1 (40^{\circ}C) = -1,79859 \times 10^{10} [J]$

• F₂: 40°C

De la misma forma que la anterior, con las especies:

CO₂: 3.569,2 [mol] y CH₄:53.538 [mol]

 $H_2(40^{\circ}C) = -5,36359 \times 10^{9} [J]$

• F₃: 40°C

CO2: 48.184 [mol], H2O: 794.822 [mol], MEA: 100.384 [mol]

$$H_{3} = 48184 \cdot \left(-393509 + 8,314 \int_{298}^{313} (5,457 + 1,045 \cdot 10^{-3}T - 1,1157 \cdot 10^{5} \cdot T^{-2}) dT\right)$$

+794822 $\left(-285830 + 8,314 \int_{298}^{313} (8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2}) dT\right)$
+100384(-593000 + 155,48 \cdot (313 - 298))
H₃(40°C) = -3,04511 \times 10^{11} [J]

Es también importante señalar que las mezclas líquidas, conducen a variaciones en las propiedades, entre estas también la capacidad calorífica, y como lo es en esta mezcla de dos especies líquidas (MEA y Agua) en conjunto al CO₂ captado en estado gaseoso.[9]

Es por esto que en las corrientes líquidas, se verificará lo anterior, calculando el calor de la corriente como si se tratara solo de agua. Presentadas en la Tabla A.12.

De esta forma:

| Especie | Mol | Masa molecular [g/mol] | Masa [g] |
|------------------|---------|------------------------|------------|
| CO ₂ | 48.184 | 44,01 | 2.120.578 |
| H ₂ O | 794.822 | 18,01 | 14.322.692 |
| MEA | 100.384 | 61,08 | 6.131.454 |
| | | Total | 22.574.724 |

Tabla A. 12:"Cálculo de masa total de la corriente F₃, F₄ en sistema MEA-CO₂"

Ahora, considerando que esa masa es de agua, y transformándola a moles se tendrá que corresponden a 1.252.759 [mol] de agua equivalente.

$$H_{3}^{\bullet} = 1252759 \left(-285830 + 8,314 \int_{298}^{313} (8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2}) dT \right)$$

$$H_{3}^{\bullet} = -3,566858 \times 10^{11} [J]$$

Se puede observar que dicho valor es mayor al obtenido considerando los calores que aportan todas las especies presentes en el flujo líquido.

• F₄ (60°C)

Las mismas especies que el flujo anterior, con diferente temperatura. CO_2 : 48.184 [mol], H₂O: 794.822 [mol], MEA: 100.384 [mol]

 $H_4(60^{\circ}C) = -3,02959 \times 10^{11} [J]$

Realizando el cálculo como si fuera solo agua:

$$H_4^{\bullet} = 1252759 \left(-285830 + 8,314 \int_{298}^{333} (8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT \right)$$

$$H_4^{\bullet} = -3,54763 \times 10^{11} [J]$$

• F₆ (40°C) entrada a absorbedor

CO₂: 16.061,4 [mol], H₂O: 794.822 [mol], MEA: 100384 [mol]

$$\begin{aligned} H_6 &= 16061, 4 \cdot \left(-393509 + 8,314 \int_{298}^{313} (5,457 + 1,045 \cdot 10^{-3}T - 1,1157 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT \right) \\ &+ 794822 \left(-285830 + 8,314 \int_{298}^{313} (8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT \right) \\ &+ 100384 (-593000 + 155,48 \cdot (313 - 298)) \end{aligned}$$

 $H_6(40^{\circ}C) = -2,91889 \times 10^{11} [J]$

Haciendo el mismo análisis que en el flujo $F_{3,}$ se procede de la siguiente manera, presentada en la tabla A.13.

| Especie | Mol | Masa molecular [g/mol] | Masa [g] |
|------------------|----------|------------------------|------------|
| CO ₂ | 16.061,4 | 44,01 | 706.862 |
| H ₂ O | 794.822 | 18,01 | 14.322.692 |
| MEA | 100.384 | 61,08 | 6.131.454 |
| | | Total | 21.161.008 |

Tabla A. 13:"Cálculo de masa total de la corriente F₅, F₆ en sistema MEA-CO₂"

Ahora, considerando que esa masa es de agua, y transformándola a moles se tendrá que corresponden a 1.174.306 [mol] de agua equivalente.

Así, calculando el calor de la corriente:

$$H_6^{\bullet} = 1174306 \left(-285830 + 8,314 \int_{298}^{313} (8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT \right)$$

$$H_6^{\bullet} = -3,34323 \times 10^{11} [J]$$

• F₅ (120°C) (Salida Desorbedor)

CO2: 16.061,4 [mol], H2O: 794.822 [mol], MEA: 100.384 [mol]

$$H_{5} = 16061, 4 \cdot \left(-393509 + 8,314 \int_{298}^{393} (5,457 + 1,045 \cdot 10^{-3}T - 1,1157 \cdot 10^{5} \cdot T^{-2}) dT\right)$$

+794822 $\left(-285830 + 8,314 \int_{298}^{393} (8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2}) dT\right)$
+100384(-593000 + 155,48 \cdot (393 - 298))

 $H_5(120^{\circ}C) = -2,85761 \times 10^{11} [J]$

Haciendo el cálculo como si fuera solo agua:

$$H_5^{\bullet} = 1174306 \left(-285830 + 8,314 \int_{298}^{393} (8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT \right)$$

$$H_5^{\bullet} = -3,27191 \times 10^{11} [J]$$

Calor absorbido por corriente F_3 a F_4 para aumentar su temperatura de 40°C a 60°C corresponde a:

$$Q_{captado} = H_{4(60^{\circ}C)} - H_{3(40^{\circ}C)}$$
$$Q_{Captado} = -3,02959 \cdot 10^{11} - (-3,04511 \cdot 10^{11}) = 1,55229 \cdot 10^{9} [J]$$

Haciendo el balance al intercambiador de calor central (E-1), entre el absorbedor y el desorbedor, se calcula la temperatura

$$Q_{captado} = H_{6(T^{\circ}C)} - H_{5(120^{\circ}C)}$$
$$H_{6(T^{\circ}C)} = Q_{captado} + H_{5(120^{\circ}C)}$$

$$\begin{aligned} H_{6(T^{\circ}C)} &= \\ & 16061,4 \cdot \left(-393509 + 8,314 \int_{298}^{T} (5,457 + 1,045 \cdot 10^{-3}T - 1,1157 \cdot 10^{5} \cdot T^{-2}) dT\right) \\ & + 794822 \left(-285830 + 8,314 \int_{298}^{T} (8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2}) dT\right) \\ & + 100384 (-593000 + 155,48 \cdot (T - 298)) = -2,85761 \cdot 10^{11} [J] \end{aligned}$$

Resolviendo dicha ecuación, se determina que la temperatura del F_4 a la salida del intercambiador central es de 375 [K] =102 [°C]

Además el calor que debe extraer el intercambiador superior (E-2) deberá ser la diferencia de los calores del flujo F_6 a 40°C y 102°C, y considerando que el flujo de agua aumenta 10°C su temperatura, se necesitará una masa de:

$$Q_{Ret2} = H_{6(40^{\circ}C)} - H_{6(102^{\circ}C)} = 4,74474 \cdot 10^{9} [J]$$

$$m_{Agua2} = \frac{Q_{Ret2}}{C_{P,Agua} \cdot \Delta T} = \frac{4,74474 \cdot 10^9}{4,184 \cdot (35 - 25)} = 1,13402 \cdot 10^5 [kg \, Agua]$$

• F₈ (120°C)

CO₂: 32.122,8 [mol], H₂O: 8.400,5 [mol]

$$H_{5} = 32122,8$$

$$\cdot \left(-393509 + 8,314 \int_{298}^{393} (5,457 + 1,045 \cdot 10^{-3}T - 1,1157 \cdot 10^{5} \cdot T^{-2}) dT \right)$$

$$+8400,5 \cdot \left(-285830 + 8,314 \int_{298}^{393} (8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2}) dT + 2202,2 \cdot 18 \right)$$

 $H_8 (120^{\circ}C) = -1,45248 \times 10^{10} [J]$

• Calor que se debe retirar de Absorbedor con MEA

$$\begin{aligned} Q_{Ret1} &= H_{3(40^{\circ}C)} + H_{2(40^{\circ}C)} - H_{1(40^{\circ}C)} - H_{6(40^{\circ}C)} + Q_{Rxn1} \\ Q_{Ret1} &= -3,04511 \cdot 10^{11} - 5,36359 \cdot 10^{9} + 1,79859 \cdot 10^{10} + 2,91889 \cdot 10^{11} - 2,68838 \\ &\cdot 10^{9} = -2,68807 \cdot 10^{9} \, [J] \end{aligned}$$

Considerando que el flujo de agua aumenta 20°C su temperatura, se necesitará una masa de:

$$m_{Agua1} = \frac{Q_{Ret1}}{C_{P,Agua} \cdot \Delta T} = \frac{2,68807 \cdot 10^9}{4,184 \cdot (45 - 25)} = 32123,2 \ [kg \ Agua]$$

Calor adicionado al Desorbedor con MEA

$$Q_{Aplicado} = H_{8(120^{\circ}C)} + H_{5(120^{\circ}C)} - H_{4(60^{\circ}C)} + Q_{Rxn1}$$

$$Q_{Aplicado} = -1,45248 \cdot 10^{10} - 2,85761 \cdot 10^{11} + 3,02959 \cdot 10^{11} + 2,68838 \cdot 10^{9}$$

= 5,36158 \cdot 10^{9}[J]

Para aumentar la temperatura se utilizará vapor saturado a una presión de 1000 [kPa], que aporta su calor latente. λ = 2013,1 [kJ/kg]

$$Q_{aplicado} = m_{Agua} \cdot \lambda^V$$

5,36158 \cdot 10⁶ = $m_{Agua} \cdot 2013,1$

De esto, que sea necesario aplicar una masa de vapor de 2663,35 [kg/h].

Del calor aplicado al desorbedor del sistema que emplea MEA como solvente de captura, y del balance de masa, a la salida del desorbedor, se extrae la siguiente información:

CO2 desorbido: 32122,8 mol/h (1,41 [Ton/h])

Calor Adicionado en desorción: 5,36 GJ.

Entonces, se tiene un consumo de 3,8 GJ/Ton de CO₂ desorbido.

Comparación de calores de flujos calculados

En la Tabla A.14, se muestra a comparación de los calores de cada flujo calculados de dos maneras, como la contribución de cada una de las especies presentes, y también como si fuese solo agua presente en el flujo.

| Flujo | H _x [J] | H _x ∎[J] |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------|
| F ₃ | -3,04511 x10 ¹¹ | -3,56685 x10 ¹¹ |
| F ₄ | -3,02959 x10 ¹¹ | -3,54763 x10 ¹¹ |
| F ₅ | -2,85761 x10 ¹¹ | -3,27191 x10 ¹¹ |
| F ₆ | -2,91889 x10 ¹¹ | -3,34323 x10 ¹¹ |

Tabla A. 14:"Comparación de Calores de cada flujo en sistema MEA-CO2"

A.5.2 Balance de Energía para Sistema de Absorción-Desorción con LI

Datos LI:
PM: 226,02
Cp = 1,570 [kJ/kg K] = 354,85 [J/mol K]
ΔHf LI = -315,84 [kJ/kg] = -71386,16 [J/mol]
Qrxn1= -18300 [J/mol CO₂ absorbido]

• Para F₁: 40°C

Especies:

CO₂: 35.692[mol], CH₄: 53.538[mol]

$$H_{1} = 35692 \cdot \left(-393509 + 8,314 \int_{298}^{313} (5,457 + 1,045 \cdot 10^{-3}T - 1,1157 \cdot 10^{5} \cdot T^{-2}) dT\right)$$
$$+53538 \left(-74520 + 8,314 \int_{298}^{313} (1,702 + 9,081 \cdot 10^{-3}T - 2,164 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2}) dT\right)$$

$$H_1 (40^{\circ}C) = -1,79859 \times 10^{10} [J]$$

• F₂: 40°C

De la misma forma que la anterior, con las especies:

CO2: 3.569,2 [mol] y CH4: 53.538 [mol]

 $H_2(40^{\circ}C)$ = -5,36359 x 10⁹ [J]

• F₃: 40°C

CO2: 48.184 [mol], H2O: 5.041.953 [mol], LI: 100.384 [mol]

$$H_{3} = 48184 \cdot \left(-393509 + 8,314 \int_{298}^{313} (5,457 + 1,045 \cdot 10^{-3}T - 1,1157 \cdot 10^{5} \cdot T^{-2}) dT\right)$$
$$+ 5041953 \left(-285830 + 8,314 \int_{298}^{313} (8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2}) dT\right)$$
$$+100384(-71386,16+354,85\cdot(313-298))$$

 $H_3(40^{\circ}C) = -1,46109 \times 10^{12} [J]$

Al igual que en el caso anterior con MEA, con líquido iónico no puede ser diferente, por lo que las mezclas líquidas, conducen a variaciones en las propiedades, y por consiguiente en la capacidad calorífica.

Es por esto que en las corrientes líquidas, se verificará lo anterior, calculando el calor de la corriente como si se tratara solo de agua. Esto se muestra en la Tabla A.15.

De esta forma:

| Especie | Mol | Masa molecular [g/mol] | Masa [g] |
|------------------|-----------|------------------------|-------------|
| CO ₂ | 48.184 | 44,01 | 2.120.578 |
| H ₂ O | 5.041.953 | 18,01 | 90.855.993 |
| LI | 100.384 | 226,02 | 22.688.792 |
| | | Total | 115.665.363 |

Tabla A. 15:"Cálculo de masa total de las corrientes F₃, F₄ en sistema CO₂-LI"

Ahora, considerando que esa masa es de agua, y transformándola a moles se tendrá que corresponden a 6.418.721 [mol] de agua equivalente.

$$H_3^{\bullet} = 6418721 \left(-285830 + 8,314 \int_{298}^{313} (8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT \right)$$

$$H_3^{\bullet} = -1,82740 \times 10^{12} [J]$$

Se puede observar que dicho valor es mayor al obtenido considerando los calores que aportan todas las especies presentes en el flujo líquido

• F₄ (60°C)

Las mismas especies que el flujo anterior, con diferente temperatura.

CO₂: 48.184 [mol], H₂O: 5.041.953 [mol], LI: 100.384 [mol]

H4 (60°C) = -1,45262 x1012 [J]

Realizando el cálculo como si fuera solo agua:

$$H_4^{\bullet} = 6418721 \left(-285830 + 8,314 \int_{298}^{333} (8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT \right)$$

$$H_4^{\bullet} = -1,81769 \times 10^{12} [J]$$

• F₆ (40°C) entrada a absorbedor

CO₂: 16061,4 [mol], H₂O: 5041953 [mol], LI: 100384 [mol]

$$\begin{aligned} H_4 &= 16061, 4 \cdot \left(-393509 + 8,314 \int_{298}^{313} (5,457 + 1,045 \cdot 10^{-3}T - 1,1157 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT \right) \\ &+ 5041953 \left(-285830 + 8,314 \int_{298}^{313} (8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT \right) \\ &+ 100384 (-71386,16 + 354,85 \cdot (313 - 298)) \end{aligned}$$

$$H_6(40^{\circ}C) = -1,42326 \times 10^{12} [J]$$

Haciendo el mismo análisis que en el flujo $F_{3,}$ en la Tabla A.16, se muestra el resumen de dicho cálculo. Se procede de la siguiente manera.

| Especie | Mol | Masa molecular [g/mol] | Masa [g] |
|------------------|-----------|------------------------|-------------|
| CO ₂ | 16.061,4 | 44,01 | 706.862 |
| H ₂ O | 5.041.953 | 18,01 | 90.855.993 |
| MEA | 100.384 | 226,02 | 22.688.792 |
| | | Total | 114.251.647 |

Tabla A. 16: "Cálculo de masa total de las corrientes F_5 , F_6 en sistema LI-CO₂"

Ahora, considerando que esa masa es de agua, y transformándola a moles se tendrá que corresponden a 6.340.269 [mol] de agua equivalente.

Así, calculando el calor de la corriente:

$$H_6^{\bullet} = 6340269 \left(-285830 + 8,314 \int_{298}^{313} (8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT \right)$$

$$H_6^{\bullet} = -1,80506 \times 10^{12} [J]$$

• F₅ (120°C) (Salida Desorbedor)

CO2: 16.061,4 [mol], H2O: 5.041.953 [mol], LI: 100.384 [mol]

$$H_{5} = 16061, 4 \cdot \left(-393509 + 8,314 \int_{298}^{393} (5,457 + 1,045 \cdot 10^{-3}T - 1,1157 \cdot 10^{5} \cdot T^{-2}) dT\right)$$

+5041953 $\left(-285830 + 8,314 \int_{298}^{393} (8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2}) dT\right)$
+100384(-71386,16 + 354,85 \cdot (393 - 298))
H₅(120°C) = -1,41485 x10¹² [J]

Así, calculando el calor de la corriente, como si fuera solo agua:

$$H_5^{\bullet} = 6340269 \left(-285830 + 8,314 \int_{298}^{393} (8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT \right)$$

$$H_5^{\bullet} = -1,76656 \times 10^{12} [J]$$

Calor absorbido por corriente F_3 para aumentar su temperatura de 40°C a 60°C (F_4) corresponde a:

$$Q_{captado} = H_{(60^{\circ}C)} - H_{3(40^{\circ}C)}$$
$$Q_{Captado} = -1,45262 \cdot 10^{12} - (-1,46109 \cdot 10^{12}) = 8,37695 \cdot 10^{9} [J]$$

Haciendo el balance al intercambiador de calor central, entre el absorbedor y el desorbedor, se calcula la temperatura

$$Q_{captado} = H_{6(T^{\circ}C)} - H_{5(120^{\circ}C)}$$
$$H_{6(T^{\circ}C)} = Q_{captado} + H_{5(120^{\circ}C)}$$

$$\begin{aligned} H_{6(T^{\circ}C)} &= \\ &16061,4 \cdot \left(-393509 + 8,314 \int_{298}^{T} (5,457 + 1,045 \cdot 10^{-3}T - 11,1157 \cdot 10^{5} \cdot T^{-2}) dT\right) \\ &+ 5041953 \left(-285830 + 8,314 \int_{298}^{T} (8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2}) dT\right) \\ &+ 100384 (-71386,16 + 354,85 \cdot (T - 298)) = -1,42323 \cdot 10^{12} [J] \end{aligned}$$

Resolviendo dicha ecuación, se determina que la temperatura del F_6 a la salida del intercambiador central es de 373 [K] =100 [°C]

Además el calor que debe extraer el intercambiador superior deberá ser la diferencia de los calores del flujo F_6 a 40°C y F_6 a 100°C, y considerando que el flujo de agua aumenta 10°C su temperatura, se necesitará una masa de:

$$Q_{Ret2} = H_{6(40^{\circ}C)} - H_{6(100^{\circ}C)} = 2,51130 \cdot 10^{10} [J]$$
$$m_{Agua2} = \frac{Q_{Ret2}}{C_{P,Agua} \cdot \Delta T} = \frac{2,51130 \cdot 10^{10}}{4,184 \cdot (35 - 25)} = 6,002 \cdot 10^{5} [kg \ Agua]$$

• F₈ (120°C)

CO₂: 32.122,8 [mol], H₂O: 8.400,5 [mol]

$$H_8 = 32122,8 \cdot \left(-393509 + 8,314 \int_{298}^{393} (5,457 + 1,045 \cdot 10^{-3}T - 11,1157 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT\right)$$

$$+8400,5 \cdot \left(-285830 + 8,314 \int_{298}^{393} (8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT + 2202,2 \cdot 18\right)$$
$$+ 18 \int_{120^{\circ}\text{C}} = -1,45248 \times 10^{10} \text{ [J]}$$

. F₁₀ (25°C)

CO2: 32.122,8 [mol]

Corresponde al calor de formación de $CO_2 = -393.509$ [J/mol], por lo tanto:

 H_{10} (25°C) = 1,26406x10¹⁰ [J]

• F₁₁ (25°C)

H₂O: 8.400,5 [mol]

Corresponde al calor de formación de $H_2O = -285.830$ [J/mol], por lo tanto: $H_{11} (25^{\circ}C) = -2,40111 \times 10^{9}$ [J]

• Calor que se debe retirar de Absorbedor con LI

$$\begin{aligned} Q_{Ret1} &= H_{3(40^{\circ}C)} + H_{2(40^{\circ}C)} - H_{1(40^{\circ}C)} - H_{6(40^{\circ}C)} + Q_{Rxn1} \\ Q_{Ret1} &= -1,46109 \cdot 10^{12} - 5,36359 \cdot 10^{9} + 1,79859 \cdot 10^{10} + 1,42326 \cdot 10^{12} \\ &- 5,8785 \cdot 10^{8} = -2,57007 \cdot 10^{10} \, [J] \end{aligned}$$

Considerando que el flujo de agua aumenta 20°C su temperatura, se necesitará una masa de:

$$m_{Agua1} = \frac{Q_{Ret1}}{C_{P,Agua} \cdot \Delta T} = \frac{2,57007 \cdot 10^{10}}{4,184 \cdot (45 - 25)} = 3,0713 \cdot 10^5 \ [kg \ Agua]$$

• Calor adicionado al Desorbedor con LI

$$Q_{Aplicado} = H_{8(120^{\circ}C)} + H_{5(120^{\circ}C)} - H_{4(60^{\circ}C)} + Q_{Rxn1}$$
$$Q_{Aplicado} = -1,45248 \cdot 10^{10} - 1,41485 \cdot 10^{12} + 1,45262 \cdot 10^{12} + 5,8785 \cdot 10^{8}$$
$$= 2,38305 \cdot 10^{10} [J]$$

Para aumentar la temperatura se utilizará vapor saturado a una presión de 1000 [kPa], que aporta su calor latente. λ = 2.013,1 [kJ/kg]

$$Q_{aplicado} = m_{Agua} \cdot \lambda^V$$

2,38305 · 10⁷ = m_{Agua} · 2013,1

De esto, que sea necesario aplicar una masa de 11.837,7 [kg/h].

Del calor aplicado al desorbedor del sistema que emplea LI como solvente de captura, y del balance de masa, a la salida del desorbedor, se extrae la siguiente información:

CO2 desorbido: 32.122,8 mol/h (1,41 [Ton/h])

Calor Adicionado en desorción: 23,8 [GJ/h]

Entonces, se tiene un consumo de 16,9 [GJ/Ton] de CO₂ desorbido.

Calor retirado en E-3 en ambos casos

$$Q_{Ret3} = H_{10(25^{\circ}C)} + H_{11(25^{\circ}C)} - H_{8(120)}$$

Reemplazando los valores:

$$Q_{Ret3} = -1,26406 \cdot 10^{10} - 2,40111 \cdot 10^{9} + 1,45248 \cdot 10^{10} = 5,16925 \cdot 10^{8} [J]$$

$$m_{Agua3} = \frac{Q_{Ret3}}{C_{P,Agua} \cdot \Delta T} = \frac{5,16925 \cdot 10^5}{4,184 \cdot (45 - 25)} = 6177,4 \ [kg \ Agua]$$

• Comparación de calores de flujos calculados

En la Tabla A.17, se muestra la comparación de los calores de cada flujo calculados de dos maneras, como la contribución de cada una de las especies presentes, y también como si fuese solo agua presente en el flujo, de la misma forma que la desarrollada en el caso con MEA.

| Flujo | H _x [J] | H _x [■] [J] |
|----------------|----------------------------|---------------------------------|
| F ₃ | -1,46109 x10 ¹² | -1,82740 x10 ¹² |
| F ₄ | -1,45262 x10 ¹² | -1,81769 x10 ¹² |
| F ₅ | -1,41485 x10 ¹² | -1,76656 x10 ¹² |
| F ₆ | -1,39815 x10 ¹² | -1,80506 x10 ¹² |

Tabla A. 17:"Comparación de los calores de las corrientes en sistema LI-CO2"

A.6 Dimensionamiento de Equipos adicionales

A.6.1 Intercambiador de calor central E-1

A.6.1.1 Intercambiador de Calor central E-1 Sistema CO2-MEA

En este ítem, se considera el dimensionamiento del intercambiador E-1, para el proceso que emplea MEA como solvente de captura. En este, están implicadas las corrientes F_3 , F_4 , F_5 y F_6 . La Figura A.5 muestra el intercambiador E-1 utilizado en el sistema.



Figura A. 5:"Intercambiador Central E-1 sistema MEA-CO2"

Se considera la Ecuación 5.36 para dimensionar el área del intercambiador de calor:

$$Q = U \cdot A \cdot LMTD \qquad \qquad Ec. 5.36$$

El calor que se intercambia, es 1,55228*10⁹ [J/h] (1,4713*10⁶ [BTU/h]), calculado en la sección de balance de energía, también el coeficiente de transferencia global de calor, U, para la solución, va desde los 250-500 [BTU/h-pie²-°F] de la tabla de valores aproximados de coeficientes de transferencia de calor totales para diseño. Para esta estimación trabajaremos con el valor medio de ambos parámetros, 375 [BTU/h-pie²-°F]. [10]

Teniendo los valores, solo falta la diferencia logarítmica media de las temperaturas, la que es calculada mediante la Ecuación 5.37.

$$LMTD = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln\left(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}\right)} = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln\frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_1}}$$
 Ec. 5.37

De esta forma, el LMTD será el siguiente:

$$LMTD = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_1}} = \frac{(248 - 140) - (215, 6 - 104)}{\ln \frac{248 - 140}{215, 6 - 104}} = 109,8°F$$

Así, reemplazando valores en la ecuación 5.36:

$$Q = U \cdot A \cdot LMTD$$
$$1,4713 \cdot 10^6 = 375 \cdot A \cdot 109,8$$

Entonces es necesaria un área de 35,8[pie²] (3,33[m²])

A.6.1.2 Intercambiador de Calor central E-1 sistema CO₂-LI

En este ítem, se considera el dimensionamiento del intercambiador E-1, para el proceso que emplea LI como solvente de captura. En este, están implicadas las corrientes F_3 , F_4 , F_5 y F_6 . La Figura A.6, muestra este equipo.



Figura A. 6:"Intercambiador de Calor central E-1 en sistema LI-CO2"

Al igual que en el caso anterior, Se considera la Ecuación 5.36 para dimensionar el área del intercambiador de calor.

El calor que se intercambia, es 8,3769*10⁹ [J/h] (7,9398*10⁶ [BTU/h]), calculado en la sección de balance de energía, también el coeficiente de transferencia global de calor, U, para la solución, va desde los 250-500 [BTU/h-pie²-°F], para esta estimación trabajaremos con el valor medio de ambos parámetros, 375 [BTU/h-pie²-°F].[10]

El LMTD, calculado mediante la Ecuación 5.37 será el siguiente:

$$LMTD = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_1}} = \frac{(248 - 140) - (21 - 104)}{\ln \frac{248 - 140}{212 - 104}} = 107,9°F$$

Así, reemplazando valores en la Ecuación 5.36:

$$Q = U \cdot A \cdot LMTD$$
$$7,9398 \cdot 10^6 = 375 \cdot A \cdot 109,8$$

Entonces es necesaria un área de 196,2 [pie²] (18,22 [m²]).

A.6.2 Intercambiador de Calor Superior E-2

A.6.2.1 Intercambiador de Calor Superior E-2 Sistema CO₂-MEA

En este ítem, se considera el dimensionamiento del intercambiador E-2, para el proceso que emplea MEA como solvente de captura. En este, están implicadas las corrientes $F_6 y F_7$. La Figura A.7, muestra el intercambiador de calor superior E-2 en el sistema CO₂-MEA.



Figura A. 7:"Intercambiador de Calor superior en sistema MEA-CO2"

Al igual que en el caso anterior, se hace uso de la Ecuación 5.36 para dimensionar el área del intercambiador de calor.

El calor que se intercambia, es 4,7447*10⁹ [J/h] (4,4974*10⁶ [BTU/h]), calculado en la sección de balance de energía (Anexo A.5). El coeficiente de transferencia global de calor, U, para esta será de 375 [BTU/h-pie²-°F].[10]

El LMTD, según la ecuación 5.37 será el siguiente:

$$LMTD = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_1}} = \frac{(215, 6 - 77) - (104 - 95)}{\ln \frac{215, 6 - 77}{104 - 95}} = 47, 4^{\circ}F$$

Así, reemplazando valores en la Ecuación 5.36:

$$Q = U \cdot A \cdot LTD$$
$$4,4974 \cdot 10^6 = 375 \cdot A \cdot 47,4$$

Entonces es necesaria un área de 253,1 [pie²] (23,51 [m²]).

A.6.2.2 Intercambiador de Calor Superior E-2 Sistema CO₂-LI

En este ítem, se considera el dimensionamiento del intercambiador E-2, para el proceso que emplea LI como solvente de captura. En este, están implicadas las corrientes F_6 y F_7 . La Figura A.8, muestra el intercambiador superior E-2 en este sistema.



Figura A. 8:"Intercambiador de Calor superior E-2 en sistema LI-CO2"

El calor que se intercambia, es 25,113*10⁹ [J/h] (23,8038*10⁶ [BTU/h]), calculado en la sección de balance de energía. El coeficiente de transferencia global de calor, U, para esta será de 375 [BTU/h-pie²-°F].

Con la ecuación 5.37, se calcula el LMTD de la siguiente manera:

$$LMTD = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_1}} = \frac{(212 - 77) - (104 - 95)}{\ln \frac{212 - 77}{104 - 95}} = 46,5^{\circ}F$$

Así, reemplazando valores en la Ecuación 5.36:

$$Q = U \cdot A \cdot LMTD$$

23,8038 \cdot 10⁶ = 375 \cdot A \cdot 46.5

Entonces es necesaria un área de 1364,5 [pie²] (126.8 [m²]).

A.6.3 Dimensionamiento de Bombas por capacidad

Las bombas son necesarias en el transporte de flujo, están ubicadas en la salida del absorbedor T-1, en el flujo F_3 (B-1) y la otra a la salida del desorbedor T-2 en el flujo F_5 (B-2). Para cada proceso evaluado (MEA y LI), se dimensiona las bombas requeridas, tal como se muestra a continuación.

A.6.3.1 Bombas empleadas en sistema Absorción-Desorción de CO₂-MEA

En la Tabla A.18 se resumen los datos de las corrientes F_3 y F_5 , junto a sus propiedades necesarias para realizar el cálculo de volumen que transportarán las bombas empleadas en le sistema de Absorción-Desorción de CO₂ con MEA.

Tabla A. 18: "Resumen de Flujos F₃, F₅ y propiedades, Sistema CO₂-MEA"

| Datos | F ₃ | F ₅ |
|-------------------------------|----------------|----------------|
| Densidad [g/cm ³] | 1,004 | 1,004 |
| Moles/h | 927.328 | 911.267 |
| Peso molecular [g/mol] | 31,77 | 31,44 |

El Flujo volumétrico que se transporta, se puede calcular con la siguiente ecuación, con [l/h]:

$$\dot{V} = \frac{\dot{n} \cdot PM}{\rho \cdot 1000}$$

Para bomba B-1

$$\dot{V} = \frac{927328 \cdot 31,77}{1,004 \cdot 1000} = 29355,5 \ [l/h]$$

Haciendo el cambio de unidades a GPM, la bomba debiese transportar 130 [GPM].

Para Bomba B-2

Se resuelve de la misma forma, reemplazando los valores de la tabla:

$$\dot{V} = \frac{911267 \cdot 31,44}{1,004 \cdot 1000} = 28547,5 \ [l/h]$$

Haciendo el cambio de unidades a GPM, la bomba debiese transportar 125,7 [GPM].

Ambas bombas, tienen flujos similares, por lo que se considerará a futuro la compra de dos bombas de iguales características, con un flujo de 130 [GPM]

A.6.3.2 Bombas empleadas en Sistema de Absorción-Desorción CO₂-LI

En la Tabla A.19 se resumen los datos de las corrientes F_3 y F_5 , junto a sus propiedades necesarias para realizar el cálculo de volumen que transportarán las bombas empleadas en el sistema de Absorción-Desorción de CO₂ con LI.

| Tabla A | . 19:"Resumen | de Flujos | F_{3}, F_{5} | y propiedades, | Sistema | CO ₂ -LI" |
|---------|---------------|-----------|----------------|----------------|---------|----------------------|
|---------|---------------|-----------|----------------|----------------|---------|----------------------|

| Datos | F ₃ | F ₅ |
|-------------------------------|----------------|----------------|
| Densidad [g/cm ³] | 1,1852 | 1,1852 |
| Moles/h | 5.190.521 | 5.158.398 |
| Peso molecular [g/mol] | 59,30 | 59,43 |

El Flujo volumétrico que se transporta, se puede calcular con la siguiente ecuación, con [l/h]:

$$\dot{V} = \frac{\dot{n} \cdot PM}{\rho \cdot 1000}$$

Para bomba B-1

$$\dot{V} = \frac{5190521 \cdot 59,30}{1.1852 \cdot 1000} = 259701 \ [l/h]$$

Haciendo el cambio de unidades a GPM, la bomba debiese transportar 1143 [GPM].

Para Bomba B-2

Se resuelve de la misma forma, reemplazando los valores de la tabla:

$$\dot{V} = \frac{5158398 \cdot 59,43}{1,1852 \cdot 1000} = 258660[l/h]$$

Haciendo el cambio de unidades a GPM, la bomba debiese transportar 1139 [GPM].

Ambas bombas, tienen flujos similares, por lo que se considerará a futuro la compra de dos bombas de iguales características, con un flujo de 130 [GPM]

A.6.4 Tanques contenedores

De acuerdo al régimen de trabajo de la planta, cada hora ingresan 2.000 [Nm³] de mezcla CH_4 - CO_2 en operación de 12 hrs, al día se trabajarían 24.000[Nm³].

Con 2000 $[Nm^3/h]$ se produce una cantidad de 53.538 [mol/h] de CH₄, y 35.692 [mol/h] de CO₂, de los cuales son capturados 32.122,9 [mol/h]. Esto quiere decir que al día de trabajo, pasan por el sistema:

 $n_{CO_2} = 35692 \cdot 12 = 428304 \ [mol]$ $n_{CH_4} = 53538 \cdot 12 = 642456 \ [mol]$

Lo anterior permite estimar la cantidad de CO_2 capturado. En la Tabla A.20, se presenta el resumen de CO2 capturado por fecha

Tabla A. 20:"Captación de CO2 al día, mes, año, en ambos sistemas de captura"

| CO ₂ Capturado | Cantidad CO ₂ [mol] |
|---------------------------|--------------------------------|
| Día | 385.475 |
| Mes | 11.564.250 |
| Año | 127.206.750 |

Anualmente, es posible capturar aproximadamente 5600 [Ton].

Según la bibliografía, el contenido de los tanques de CO_2 se mide, por su masa. El CO_2 es almacenado en taques con capacidades de 6,14, 26 y 50 [Ton] y según la norma ASME, deben ser de acero al carbono. [11]

Si se calcula la cantidad de CO_2 capturada mensualmente, podemos advertir que son unos 509 [Ton], y por tema de consideración, estableceremos un régimen de extracción semanal del CO_2 capturado. Esto nos lleva a que serán necesarios 3 tanques de 50 [Ton] de capacidad.

Los tanques de almacenamiento de dióxido de carbono en grandes volúmenes se llenan con dióxido de carbono líquido. Este es bombeado en estado líquido a los cilindros que son llenados por peso. La cantidad de gas contenida se obtiene multiplicando el peso del líquido por el volumen específico a 20°C y una presión de atmósfera, que es 0,5431 [l/g], (0,5341[m3/kg])

Cálculo del volumen del estanque:

Utilizando los valores antes mencionados, tendremos:

$$V = 50000 \ [kg] \cdot 0{,}5431 \ \left[\frac{m^3}{kg}\right] = 27155 \ [m^3]$$

La densidad de CO₂ Líquido a las condiciones de almacenamiento es de 1256,74 [kg/m³].

Por lo tanto, el volumen de cada estanque será de unos 40 [m³].

$$V_{estanque} = \frac{m}{\rho} = \frac{50000 \ [kg]}{1256,74[kg/m^3]} = 39,8 \ [m^3] \approx 40[m^3]$$

Se precisa de 3 estanques de 40 [m³] para almacenar el CO₂ durante el período establecido.

Importante es hacer notar que como corresponde al CO₂ capturado, en ambos casos estudiados (MEA y LI), la cantidad es la misma, por lo que el tanque sirve para ambas configuraciones.

A.6.5 Equipo Compresor

La estimación de la de la dimensión del compresor, para posteriormente su uso en el ítem de costos, solo necesita de la potencia necesaria para realizar el trabajo de compresión del gas CO₂ hasta su forma líquida. Para tales efectos, se considerará una compresión isotérmica del flujo CO₂, a 20[°C] y 1 [bar], hasta 20[°C] y 6[bar], dado que a cualquier temperatura en el rango de -56,6[°C] y 31,1 [°C] basta cualquier presión sobre los 5,2 [bar], para mantenerlo líquido. [12]

Al igual que en el caso de los estanques, el compresor es un equipo que sirve a ambos procesos en estudio, ya que el flujo que pasa a través de éste es la corriente de CO₂ ya capturada.

Del balance de masa, el flujo de CO₂ de salida es:

$$CO_{2,salida} = 385475 \frac{mol}{dia} \cdot \frac{1 \, dia}{12 \, h} \cdot \frac{1 \, h}{3600 \, s} \cdot \frac{44,01 \, g}{mol} = 4712,43 \, \left[\frac{g}{s}\right]$$

El trabajo mecánico isotérmico del compresor se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$W_{compresor} = RT \cdot ln \left[\frac{P_2}{P_1}\right]$$

Con R, constante de los gases en unidades de energía, R: 8,314 [J/g K]

Reemplazando en la ecuación:

$$W_{compresor} = 8,314 \cdot 298 \cdot ln \left[\frac{6}{1}\right] = 4439,2 \left[\frac{J}{g}\right]$$

Entonces, será necesaria una potencia de 1743 [kW].

A.6.6 Soplador

Para llevar el flujo F_1 desde el contenedor inicial hasta el equipo Absorbedor T-1, se necesita de un soplador, equipo que para efectos del cálculo, solo se necesita conocer el flujo de gas que puede mover en el tiempo correspondiente. El soplador sirve para ambas configuraciones en estudio.

Así, por cada hora necesita mover 2000 [Nm³] de gas mezcla CH₄-CO₂.

Haciendo un cambio de unidades, quedará de lo siguiente:

$$F_1 = 2000 \frac{Nm^3}{h} \cdot \frac{1 h}{60 \min} \cdot \frac{1 pie^3}{0,3048^3 m^3} = 1176 \frac{pie^3}{\min}$$

Que en otra unidad serían 8797 [GPM].

A.6.7 Tabla de Selección de Bombas

| MODELO | P | 2 | Q | 0 | 6 | 12 | 18 | 24 | 30 | 36 | 12 | 48 | 54 | 60 | |
|---------------------------------|------|------|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|--|
| MODEL | NOM | INAL | m ³ /h | Ő | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 | |
| | HP | KW | vmin | | 5.0 | 4.0 | | | | | | | | | |
| NKM-G 32-125.1 - 140 - 0.25 A A | 0,33 | 0,25 | | 0,2 | 0,8 | 4,2 | 4.0 | | | | | | | | |
| NKW-0 32-125 - 142 - 0.37 A A | 0,0 | 0,37 | | 0.6 | 0,70 | 0,00 | 4,2 | | | | | | | | |
| NKM-G 32-160 - 169 - 0.57 A A | 0,5 | 0,57 | | 9,0 | 0,0 | 0,0 | 5.6 | | | | | | | | |
| NKM-G 32-700 1 - 200 - 0.55 A A | 0,75 | 0,55 | | 13.4 | 11.5 | 72 | 0,0 | | | | | | | | |
| NKM-G 32-200 - 200 - 0.75 A A | 1 | 0.75 | | 13 | 12.5 | 11.1 | 8.45 | | | | | | | | |
| NKM-G 32-200 - 219 - 1.1 A A | 1.5 | 1.1 | | 16 | 15.4 | 14.3 | 12.2 | | | | | | | | |
| NKM-G 40-125 - 115 - 0.25 A A | 0.33 | 0.25 | | 4.2 | 4.1 | 3.7 | 3 | 2.1 | | | | | | | |
| NKM-G 40-125 - 130 - 0.37 A A | 0,5 | 0,37 | | 5,4 | 5,3 | 5 | 4,4 | 3,5 | | | | | | | |
| NKM-G 40-125 - 142 - 0.55 A A | 0,75 | 0,55 | | 6,6 | 6,5 | 6,2 | 5,7 | 4,8 | | | | | | | |
| NKM-G 40-160 - 153 - 0.55 A A | 0,75 | 0,55 | 1 | 7,6 | 7,7 | 7,6 | 6,7 | 5,5 | | | | | | | |
| NKM-G 40-160 - 166 - 0.75 A A | 1 | 0,75 | 1 | 9,2 | 9,2 | 9 | 8,4 | 7,4 | 5,7 | | | | | | |
| NKM-G 40-200 - 200 - 1.1 A A | 1,5 | 1,1 | 1 | 12,6 | 12,6 | 12,3 | 11,2 | 9,7 | 7,7 | | | | | | |
| NKM-G 40-200 - 219 - 1.5 A A | 2 | 1,5 |] | 15,6 | 15,6 | 15,3 | 14,7 | 13,4 | 11,8 | 9,8 | | | | | |
| NKM-G 40-250 - 245 - 2.2 A A | 3 | 2,2 |] | 20,6 | 20,5 | 20,1 | 19,2 | 17,8 | 16 | | | | | | |
| NKM-G 40-250 - 260 - 3 A A | 4 | 3 | | 23,3 | 23,1 | 22,8 | 22,2 | 20,8 | 19 | | | | | | |
| NKM-G 50-125 - 130 - 0.55 A A | 0,75 | 0,55 | | 5,5 | | 5,2 | 5 | 4,7 | 4,3 | 3,9 | 3,3 | 2,6 | | | |
| NKM-G 50-125 - 141 - 0.75 A A | 1 | 0,75 | | 6,5 | | 6,3 | 6,1 | 5,8 | 5,5 | 5 | 4,5 | 3,9 | | | |
| NKM-G 50-160 - 161 - 1.1 A A | 1,5 | 1,1 | | 8,7 | | 8,7 | 8,5 | 8,2 | 7,8 | 7,3 | 6,7 | 5,7 | | | |
| NKM-G 50-160 - 177 - 1.5 A A | 2 | 1,5 | | 10,8 | | 10,8 | 10,7 | 10,5 | 10,2 | 9,8 | 9,2 | 8,3 | | | |
| NKM-G 50-200 - 210 - 2.2 A A | 3 | 2,2 | | 15,3 | | 15,3 | 15,2 | 14,8 | 14 | 13,3 | 12,1 | 10,8 | 9,4 | | |
| NKM-G 50-200 - 219 - 3 A A | 4 | 3 | | 16,8 | | 16,8 | 16,5 | 16,1 | 15,5 | 14,6 | 13,6 | 12,4 | 10,9 | | |
| NKM-G 50-250 - 263 - 4 A A | 5,5 | 4 | | 23,8 | | 24 | 23,8 | 23,4 | 22,7 | 21,6 | 20,4 | 19 | 17,1 | | |
| NKM-G 65-125 - 130 - 0.75 A A | 1 | 0,75 | | 5,1 | | 4,9 | 4,8 | 4,75 | 4,7 | 4,4 | 4,2 | 3,8 | 3,4 | 3 | |
| NKM-G 65-125 - 144 - 1.1 A A | 1,0 | 1,1 | | 6,5 | | 0,4 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0 | 0,70 | 0,0 | 5,1 | 4,7 | |
| NKM-G 65-160 - 153 - 1.1 A A | 1,0 | 1,1 | н | /,4 | | 1,4 | 1,3 | /,10 | 0,9 | 6,65 | 0,20 | 0,8 | 0,3 | 4,4 | |
| NKNI-G 65-160 - 100 - 1.5 A A | 2 | 1,0 | (m) | 8,9 | | | 0,0 | 0,7 | 0,0 | 8,3 | 0 | 7,0 | 410 | 0,0 | |
| NKM-G 65-200 - 210 - 3 A A | 1 | 2,2 | | 10,0 | | | | 10,4 | 16.0 | 10,2 | 14.6 | 1/1 1 | 12.5 | 12.0 | |
| NKM-G 65-200 - 219 - 4 A A | 55 | 4 | | 10,0 | | | | 17.2 | 172 | 171 | 16.8 | 16.5 | 16.2 | 15.7 | |
| NKM-G 65-250 - 263 - 5.5 A A | 75 | 5.5 | | 24.1 | | | | 23.8 | 23.6 | 23.3 | 22.8 | 22.3 | 21.5 | 20.8 | |
| NKM-G 65-315 - 279 - 7.5 A A | 10 | 7.5 | | 27 | | | | 2010 | 2010 | 2010 | 26 | 25.5 | 25 | 24.5 | |
| NKM-G 65-315 - 309 - 11 A A | 15 | 11 | | 34.2 | | | | | | | 33.2 | 33 | 32.5 | 32 | |
| NKM-G 80-160 - 153 - 1.5 A A | 2 | 1,5 | | 6.5 | | | | | 6.35 | 6.3 | 6,2 | 5,95 | 5,75 | 5.5 | |
| NKM-G 80-160 - 163 - 2.2 A A | 3 | 2,2 | | 8,65 | | | | | 8,5 | 8,45 | 8,3 | 8,15 | 7,9 | 7,7 | |
| NKM-G 80-160 - 177 - 3 A A | 4 | 3 | 1 | 10,2 | | | | | 10,2 | 10,1 | 10 | 9,9 | 9,75 | 9,7 | |
| NKM-G 80-200 - 200 - 4 A A | 5,5 | 4 | 1 | 13,2 | | | | | | | 13,2 | 13,2 | 13,1 | 12,9 | |
| NKM-G 80-200 - 222 - 5.5 A A | 7,5 | 5,5 | 1 | 16,5 | | | | | | | 16,6 | 16,5 | 16,4 | 16,2 | |
| NKM-G 80-250 - 240 - 7.5 A A | 10 | 7,5 |] | 20,5 | | | | | | | 21 | 21 | 21 | 20,7 | |
| NKM-G 80-250 - 270 - 11 A A | 15 | 11 |] | 25,5 | | | | | | | 25,5 | 25,5 | 25,5 | 25,1 | |
| NKM-G 80-315 - 305 - 15 A A | 20 | 15 | | 32,9 | | | | | | | | | 33,1 | 33 | |
| NKM-G 80-315 - 320 - 18.5 A A | 25 | 18,5 | | 36,8 | | | | | | | | | 37,1 | 37 | |
| NKM-G 80-315 - 334 - 22 A A | 30 | 22 | | 41 | | | | | | | | | 41,4 | 41,4 | |
| NKM-G 100-200 - 200 - 5.5 A A | 7,5 | 5,5 | | 12,7 | | | | | | | | | | 12,6 | |
| NKM-G 100-200 - 214 - 7.5 A A | 10 | 7,5 | | 15,6 | | | | | | | | | | 15,4 | |
| NKM-G 100-250 - 250 - 11 A A | 15 | 11 | | 21 | | | | | | | | | | 21,5 | |
| NKM-G 100-250 - 270 - 15 A A | 20 | 15 | | 25,5 | | | | | | | | | | 25,5 | |
| NKM-G 100-315 - 300 - 18.5 A A | 25 | 18,5 | | 32 | | | | | | | | | | | |
| NKNI-O 100-315 - 316 - ZZ A A | 30 | 15 | | 30 | | | | | | | | | | | |
| NKNI-G 125-250 - 243 - 15 A A | 20 | 10 5 | | 19,5 | | | | | | | | | | | |
| NKM.G 125-250 - 256 - 18.5 A A | 20 | 10,0 | | 22 | | | | | | | _ | | | | |
| NKM-G 150-200 - 200 - 22 A A | 15 | 11 | | 12.0 | | | | | | | | | | | |
| NKNPG 130-200 - 210 - 11 A A | 10 | - 11 | | 13,2 | | | | | | | | | | | |

| 66 1100 | 72 1200 | 78 1300 | 84 1400 | 90 1500 | 102 1700 | 114 1900 | 120 2000 | 150 2500 | 180 3000 | 210 3500 | 240 4000 | 270 4500 | 300 5000 | 330 5500 | 360 6000 | 390 6500 | 420 7000 |
|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | | | | | | | | | | | | | 1.4 | 50 r.p | .m. |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | The | 12 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | 120 | 티브 | |
| | | | - | | | | | | | | | | | | - | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| - | | | | - | | | | | | | | | | | | | |
| | | | - | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | - | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | - | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 100 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4,Z | 3,75 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8,2 | 7,4 | 6,6 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 12,2 | 11,3 | | | | | | | | | | | | | | 1 | | |
| 15,1 | 14,3 | 13,6 | 12,6 | | | | | | | | | | | | | | |
| 19,7 | 18,6 | 17,3 | 20.0 | 40 | | | | | | | | | | | | | |
| 23,0 | 30.7 | 21,0 | 20,2 | 19 | 25 | 21.7 | | | | | | | | | | | |
| 5.3 | 5 | 4.7 | 4.5 | 4.25 | 3.65 | 3 | | | | | | | | | | | |
| 7,4 | 7,2 | 6,9 | 6,65 | 6,3 | 5,7 | 4,9 | 4,6 | | | | | | | | | | |
| 9,5 | 9,25 | 9 | 8,8 | 8,6 | 7,9 | 7,2 | 6,7 | | | | | | | | | | |
| 12,7 | 12,4 | 12 | 11,7 | 11,3 | 10,4 | 9,3 | 8,7 | | | | | | | | | | |
| 10,1 | 16 | 10,7 | 10,4 | 15 | 14,3 | 13,3 | 12,7 | - | | | | | - | | | | |
| 20,5 | 20 | 24.6 | 24.2 | 24 | 23 | 21.5 | 21 | | | | | | | | | - | - |
| 32,9 | 32,8 | 32,4 | 32 | 31,6 | 30,5 | 29,5 | 28,9 | 24 | | | | | | | | | |
| 36,9 | 36,8 | 36,5 | 36,5 | 36,1 | 35,5 | 34,5 | 34 | 29,5 | | | | | | | | | |
| 41,2 | 41 | 40,8 | 40,6 | 40,5 | 39,8 | 39 | 38,5 | 34,8 | 29 | | | | | | | 1 | |
| 12,6 | 12,5 | 12,5 | 12,4 | 12,3 | 12 | 11,5 | 11,4 | 10,1 | 8,5 | 0.0 | | | | | | | |
| 10,4 | 10,3 | 21.4 | 21.2 | 21 | 20.0 | 14,5 | 14,3 | 13,3 | 11,0 | 3,8 | | | | | | | |
| 25.5 | 25.5 | 25.3 | 25.1 | 25.1 | 25 | 24.5 | 24 | 22.5 | 20.5 | 175 | | | | | | | |
| Tala | | a site | 31,5 | 31,4 | 31 | 30,5 | 28,8 | 26 | 23 | 1.414 | | | | | | | |
| | | | 35,5 | 35,2 | 35 | 34,6 | 33,2 | 31 | 28 | 24 | | | | | | | |
| | | | | | 19,5 | 19,4 | 19,3 | 19,2 | 18,7 | 17,8 | 16,8 | 15,5 | 14,1 | 12,5 | 10,9 | | |
| | | | | | 22 | 21,9 | 21,8 | 21,7 | 21,4 | 20,5 | 19,5 | 18,5 | 17,2 | 15,6 | 14 | 12 | |
| | | _ | | | 24,4 | 12 | 12 | 12.0 | 12.5 | 12.9 | 11.5 | 21 | 19,8 | 18,5 | 10,7 | 0 | 7 |

Catálogo General de Bombas SACI, el cual se empleó para determinar la bomba requerida en ambos casos de análisis. Extracción solo como medio de ejemplo y estudio, por tanto reviste ningún interés de copia con efectos de apropiamiento. www.sacipumps.com All Rights Reserved ® [13].

A

A.7 Bibliografía

- [1] Colmenares, W. Santos, K. "Generación y Manejo de gases en sitios de disposición final" IngenieríaQuímica.Org, 05,2007.
- [2] Propiedades del Metano [CH₄], recurso [On-line], en.wikipedia.org/wiki/Methane, visitado: abril 2015.
- [3] Propiedades del Dióxido de Carbono [CO₂], recurso [On-line], en.wikipedia.org/wiki/Carbon_dioxide, visitado: abril 2015.
- [4] Propiedades del Agua [H₂O], recurso [On-line], https://en.wikipedia.org/wiki/Properties_of_water, Visitado: Abril, 2015
- [5] Ugochukwu, A. Shahla, G. et al. *"Solubility of CO2 in 15, 30, 45 and 60 mass% MEA from 40 to 120°C and model representation using extended UNIQUAC framework"* Norwegian University of Science and Technology. Chemical Engineering Science 66, 09,2011.
- [6] Cabeza, O. García-Garabal, S, et al. *"Physical properties of binary mixtures of ILs with water"* Universidad de Santiago de Compostela, InTech Europe, Open Science.
- [7] Zhou, Q. Wang, L, et al. "Densities and Viscosities of 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + H₂O binary mixtures from (303,15 to 353,15) K." School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, J. Chem. Eng, 51, 2006.
- [8] Shiflett, M. Yokozeki, A. "Solubilities and diffusivities of carbon dioxide in lonic Liquids: [bmim][PF₆] and [bmim][BF₄]" DuPont Central Research and Development. Ind. Chem. Res. 44, 2005.
- [9] Hernandez, R."Sistemas de Captura de CO₂" Cap.3. Recurso [Online] disponible en: e-REdIng. Trabajos y Proyectos fin de estudios de la E.T.S.I, Universidad de Sevilla. http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/4355/direccion/ANALISIS+DE+LA+TECNOLOGIA+D E+REDUCCION+EFECTIVA+DE+EMISIONES+DE%252F
- [10] Kern, D. *"Process Heat Transfer"*, Editorial McGraw Hill Book Company, Inc. Año 1965, 31° Reimpresión 1999. Pág.945. Tabla 8.
- [11] Hernandez, R."*Análisis de la tecnología de reducción efectiva de emisiones, Almacenamiento provisional y transporte de CO*₂" Cap.4. Recurso [Online] disponible en: e-REdIng. Trabajos y Proyectos fin de estudios de la E.T.S.I, Universidad de Sevilla. http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/4355/direccion/ANALISIS+DE+LA+TECNOLOGIA+D E+REDUCCION+EFECTIVA+DE+EMISIONES+DE%252F.
- [12] Consejo de Seguridad: Trabajando con Dióxido de Carbono CO₂ 12 v 12, Abelló Linde, S.A.

[13] SACI, Catálogo General de Sistemas de Impulsión Bombas. www.sacibombas.com

ANEXO B: EVALUACIÓN ECONÓMICA DE AMBOS PROCESOS

B. Anexo: Evaluación Económica

B.1 Estimación de los costos de Equipos

Estos costos se estimarán en base a gráficos para los distintos equipos del proceso. Posteriormente se corregirán estos costos en base al año 2015.

Los gráficos que se utilizarán del texto Peters & Timmerhaus edición 2003 [1], estiman los costos en base a los costos indexados M&S (Marshall & Swift). Este índice a comienzos de Mayo del año 2012, ya no se encuentra disponible en Chemical Engineering Magazine, y por tanto no hay otra fuente por la que se pueda acceder a este índice, salvo adquiriendo una membresía anual en su página. [2]

En vista de los datos que se disponen, se calculará el índice en base a una regresión lineal con los datos provenientes de la Tabla B.1, a continuación:

| Año | M&S Index |
|------|-----------|
| 1999 | 1068,3 |
| 2000 | 1089 |
| 2001 | 1093,9 |
| 2002 | 1104,2 |
| 2003 | 1123,6 |
| 2004 | 1178,5 |
| 2005 | 1244,5 |
| 2006 | 1302,3 |
| 2007 | 1373,3 |
| 2008 | 1449,3 |
| 2009 | 1468,6 |
| 2010 | 1457,4 |

Tabla B. 1:" Índice de Marshall & Swift, para el período 1999-2010"

 $CI = 42,419 \cdot A$ no - 83783

Aplicando lo anterior, obtendremos el índice M&S del año 2015 correspondiente a 1691,3, calculado por regresión. Este valor será considerado para hacer la corrección de costos de equipos por fecha.

B.1.1 Costo del Absorbedor

B.1.1.1 Costo del Absorbedor de CO₂ que utiliza MEA

El costo de este absorbedor empacado se estimará, con las características de diseño que fueron determinadas anteriormente, es decir, con una altura de 6,4 [m] y 0,76 [m] (2,5 pie) de diámetro. La Figura B.1 muestra el costo base del absorbedor, que por efecto de la corrosividad del MEA, se supondrá de material acero inoxidable.



Figura B. 1:"Costo base para Absorbedor con MEA"

De acuerdo a cálculos del anexo A, el costo base es US\$ 96000.

El costo FOB real del intercambiador en el año 2015, se calcula con la siguiente ecuación:

$$C_{FOB} = C_{base} \cdot f_x$$
 Ec. B.1

siendo:

 f_x : Relación entre los costos indexados entre el año 2015 y el año base (en este caso 2002).

Los costos indexados más utilizados son los del índice Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) y Marshall & Swift Installed - Equipment Fixed (M&S). Se utilizarán el primer índice para la estimación del costo actual de cada uno de los equipos. El índice M&S para el año 2002, para la industria de procesos es1104,2, mientras que para el año 2015 es 1691,3.

Utilizando la ecuación B.1 el costo FOB actual de este equipo es:

$$C_{FOB} = 96000 \cdot \left(\frac{1691,3}{1104,2}\right) = US\$147143$$

Al costo anterior, se debe sumar el costo de transporte. Para ello se estimará que este costo representa el 20% del costo CIF. Luego el costo CIF del equipo es:

$$147143 + 0.2 \cdot C_{CIF} = C_{CIF}$$

Despejando, se determina que el costo es de US\$ 183804.

B.1.1.2 Costo del Absorbedor de CO₂ con LI

Para el cálculo del costo base de la columna empacada, que utiliza LI, también se emplea el mismo gráfico de la figura B.1, con la diferencia en los parámetros de diseño que tiene. En este caso, corresponde a una altura de 5,4[m] y un diámetro de 0,82[m] (2,7 pie).

De acuerdo a estas condiciones, el costo base FOB del absorbedor es de US\$ 86400.

Al aplicar la corrección por costos indexados (ecuación B.1), en los mismos años, se obtiene un costo FOB de US\$ 132339, mientras que su costo CIF será de US\$ 165423.

B.1.2 Costo del Desorbedor

B.1.2.1 Costo del Desorbedor de CO₂ con MEA

Básicamente, el equipo desorbedor, en términos de diseño es igual que una columna de absorción, por lo que también es válido el uso de la Figura B.1 para la estimación de costos. De esta forma solo basta cambiar las especificaciones de tamaño. Ambas columnas se consideran diseñadas con acero inoxidable.

De la figura B.1, con 7,6 [m] de altura de la torre, y un diámetro de 0,55 [m] (1,8 pie), el costo base FOB es de US\$ 53200.

Aplicando la ecuación B.1:

$$C_{FOB} = 53200 \cdot \left(\frac{1691,3}{1104,2}\right) = US\$81486$$

Y luego el costo de transporte, correspondiente al 20% del costo CIF. Luego el costo CIF del equipo es:

$$C_{CIF} = \frac{91298}{0.8} = US\$\ 101858$$

B.1.2.2 Costo del Desorbedor de CO₂ con LI

Para el cálculo del costo base del desorbedor, que utiliza LI, al igual que en los casos anteriores, también se emplea el mismo gráfico de la Figura B.1. Los datos calculados anteriormente son: Altura de 6,3[m] y un diámetro de 0,85[m] (2,8 pie).

De acuerdo a estas condiciones, el costo base FOB del absorbedor es de US\$ 43400.

Al aplicar la corrección por costos indexados (Ecuación B.1), en los mismos años, se obtiene un costo FOB de US\$ 66476, mientras que su costo CIF será de US\$ 83095.

B.1.3 Costo de Material de relleno

B.1.3.1 Costo del relleno: Columna de Absorción-Desorción con MEA

Para el cálculo del costo del relleno, se utilizará la Tabla B.3, para la cual se emplean tanto el diámetro del packing, como también del volumen que ocupa en la columna. En la Tabla B.2 se presentan los datos necesarios de altura y diámetros para el cálculo del costo:

| Ø Pack. [pulg] | Ø Columna [pie] | H relleno [m] | H relleno [pie] | V relleno [pie ³] |
|----------------|-----------------|---------------|-----------------|-------------------------------|
| 1 1⁄2" | 2,5 | 5,3 | 17,4 | 85,36 |
| 1" | 1,8 | 6,3 | 20,7 | 52,67 |

Tabla B. 2:"Resumen de dimensiones de columnas de absorción-desorción de CO₂ con MEA"

Además se considerará que el material de relleno, se encuentra acá en chile, por lo que no necesita valor de transporte e internación.

| Diámetro [pulg] | 0,5 | 1 | 1,5 | 2,0 | 3,0 |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Pall Rings | | | | | |
| Polipropileno | 33 | 29 | 21 | 8 | - |
| Acero Inoxidable | 130 | 118 | 92 | 76 | - |
| INTALOX Saddles | | | | | |
| Cerámica | 31 | 28 | 23 | 21 | - |
| Porcelana | 32 | 29 | 24 | 21 | - |
| Raschig Rings | | | | | |
| Cerámica | 119 | 14 | 12 | 12 | 11 |
| Porcelana | - | 17 | 15 | 12 | 11 |
| Acero Inoxidable | - | 111 | 94 | 59 | 54 |
| Acero al carbono | - | 37 | 31 | 20 | 18 |
| | | | | | |

Tabla B. 3:"Costo de Material de relleno en US\$/pie3según diámetro"[2]

De acuerdo a la Tabla B.3, el costo de 1 pie³ de Raschig Rings de 1 $\frac{1}{2}$ " es de US\$ 12, mientras que del mismo material y 1" un costo de US\$ 14.

• Costo de relleno de absorción:

$$C_{abs} = 12 \cdot 85,36 = US \$ 1024$$

Realizando la corrección por costos indexados, Ecuación B.1:

$$C_{FOB} = 1024 \cdot \left(\frac{1691,3}{1104,2}\right) = US\$1568$$

• Costo de relleno de desorción:

$$C_{des} = 14 \cdot 52,67 = US$$
 \$737

Realizando la corrección por costos indexados, Ecuación B.1:

$$C_{FOB} = 737 \cdot \left(\frac{1691,3}{1104,2}\right) = US\$1129$$

B.1.3.2 Costo del relleno: Columna de Absorción-Desorción con LI

Al igual que en el caso anterior, se utilizará la Tabla B.1, de acuerdo a los datos de diseño: diámetro del packing y volumen que ocupa en la columna. A continuación los datos necesarios:

Tabla B. 4:"Resumen de dimensiones de columnas de absorción-desorción de CO2 con LI"

| Ø Pack. [pulg] | Ø Columna [pie] | H relleno [m] | H relleno [pie] | V relleno [pie ³] |
|----------------|-----------------|---------------|-----------------|-------------------------------|
| 1 1⁄2" | 2,7 | 4,5 | 14,8 | 84,73 |
| 1" | 2,8 | 5,2 | 17,1 | 105,29 |

De acuerdo a la tabla B.3, el costo de 1 pie³ de Raschig Rings de 1 $\frac{1}{2}$ " es de US\$ 12, mientras que del mismo material y 1" un costo de US\$ 14.

• Costo de relleno de absorción:

$$C_{abs} = 12 \cdot 84,73 = US\$\ 1017$$

Realizando la corrección por costos indexados, ecuación B.1:

$$C_{FOB} = 1017 \cdot \left(\frac{1691,3}{1104,2}\right) = US\$ 1558$$

• Costo de relleno de desorción:

$$C_{des} = 14 \cdot 105, 29 = US \$ 1474$$

Realizando la corrección por costos indexados, Ecuación B.1:

$$C_{FOB} = 1474 \cdot \left(\frac{1691,3}{1104,2}\right) = US\$ 2258$$

B.1.4 Costo de Intercambiadores

B.1.4.1 Costo de Intercambiadores que utilizan MEA

Para el cálculo del costo del intercambiador de calor que utiliza MEA, se hará uso de la Figura B.2.

De acuerdo a los cálculos preliminares, el área estimada necesaria, es de 35,8[pie²] (3,33 m²). Se considera que debe emplearse un intercambiador de tubos concéntricos, de acero inoxidable, debido a las propiedades corrosivas del MEA.



Figura B. 2:"Costo base para intercambiador de calor de tubos concéntricos"

De la Figura B.2, el costo del intercambiador central es de US\$ 2000.

Al realizarle la corrección por costos indexados (Ecuación B.1):

$$C_{FOB} = 2000 \cdot \left(\frac{1691,3}{1104,2}\right) = US\$\ 3063$$

Suponiendo que el costo de internación y transporte es un 20% del CIF, se tiene que el intercambiador costará US\$ 3829.

B.1.4.2 Costo del Intercambiador Central E-1 que utiliza MEA

Para el cálculo del costo del intercambiador de calor que utiliza LI, se hará uso de la Figura B.3.

De acuerdo a los cálculos preliminares (Anexo A), el área estimada necesaria, es de 196,2[pie²] (18,22 m²), se considera que debe emplearse un intercambiador de placas, debido a las propiedades viscosas del fluido a calentar.



Figura B. 3:"Costo base de Intercambiadores de placas"

De la Figura B.3, el costo del intercambiador central es de US\$ 900.

Al realizarle la corrección por costos indexados (Ecuación B.1):

$$C_{FOB} = 900 \cdot \left(\frac{1691,3}{1104,2}\right) = US\$1379$$

Suponiendo que los costos de transporte y demases son un 20% del CIF, se tiene que el intercambiador costará US\$ 1723.

B.1.4.3 Costo del Intercambiador Superior E-2, que utiliza MEA

Tal como fue calculado anteriormente (Anexo A), al flujo se le debe extraer 4,74474*10⁹[J/h], que da una estimación de área correspondiente a 253,1 [pie²] (23,5 m²), por lo que se considera el uso de un intercambiador de placas, por las dimensiones y los efectos viscosos del material a calentar/enfriar.

Para esto, se utiliza la Figura B.3, desde la cual se determina que el costo FOB del año 2002 es US\$1000, luego de realizarle la corrección por año, la suma asciende a US\$ 1532.

Al considerar los costos de transporte e internación, finalmente queda en US\$ 1915.

B.1.4.4 Costo del Intercambiador Superior E-2 que utiliza LI

Tal como fue calculado anteriormente (Anexo A), al flujo se le debe extraer 2,51129*10¹⁰ [J/h], que da una estimación de área correspondiente a 1364,5 [pie²] (126,8 m²), por lo que se considera el uso de un intercambiador de placas, por las dimensiones y los efectos viscosos del material a calentar/enfriar.

Al igual que el caso anterior, desde la Figura B.3, se determina que el costo FOB del año 2002 es US\$ 2000, luego de realizarle la corrección por año, la suma asciende a US\$ 3063.

Al considerar los costos de transporte e internación, finalmente queda en US\$ 3829.

B.1.5 Costo de Contenedores de CO₂

El costo de los contenedores de CO₂ es el mismo tanto para el proceso que utiliza MEA, como el que emplea LI, dado que es la misma cantidad capturada para ambos. De acuerdo a los cálculos previos de cantidad de CO₂, y considerando que será guardado por el tiempo de una semana, serán necesarios 3 tanque contenedores de 40 [m³] de capacidad. El material será de acero al carbono.

Además, de acuerdo a las especificaciones, serán de un diámetro de 4,1[m] y una altura de 3,1 [m]. Para el cálculo del costo, se considera la Figura B.4



Figura B. 4"Costo base para tanques fabricados con un espesor de 6,35*10⁻³[m] con factores de corrección por espesor de material"

De la Figura B.4 se desprende que el costo aproximado de un estanque básico es de US\$25.000, el factor de corrección por espesor, es de 1,4 para acero al carbono, y de 1,6 por efecto presión. Los factores de corrección se consideran en la Ecuación B.2.

$$C_{FOB} = C_{base} \cdot f_P \cdot f_t$$
 Ec.B.2

$$C_{FOB} = 25000 \cdot 1, 6 \cdot 1, 4 = 56000$$

Aplicando la corrección por fecha, correspondiente a la Ecuación B.1

$$C_{FOB} = 56000 \cdot \left(\frac{1691,3}{1104,2}\right) = US\$85775$$

Por lo tanto, el costo CIF de cada equipo es:

$$C_{CIF} = \frac{96103}{0.8} = US\$107219$$

Ya que son 3 estanques necesarios, la suma asciende a US\$ 321656.

B.1.6 Costo del compresor de CO₂ a la Salida

El costo del compresor de CO₂ es el mismo tanto para el proceso que utiliza MEA, como el que emplea LI, dado que es la misma cantidad capturada para ambos. De acuerdo a los cálculos previos de cantidad de CO₂ (Anexo A), el compresor debe tener un consumo de 1743,3 [kW], para cumplir con su trabajo. El costo del equipo será determinado empleando la Figura B.5, de material acero al carbono, y compresor centrifugo rotatorio.



Figura B. 5:"Costo base para compresores, para presión máxima de 7000[kPa]"

B.1.7 Costo de las bombas

Se necesitan 2 bombas en el proceso, la primera de ellas, ubicada a la salida del absorbedor por el fondo (corriente F_4), y la segunda bomba impulsando la corriente de fondo del desorbedor, para ambos procesos estudiados.

La Figura B.6 muestra el costo de bombas rotatorias, en función del caudal volumétrico de trabajo, en [GPM] y/o [m³/s], con su correspondiente ajuste por material del equipo.



Figura B. 6:"Costo base para bombas de diafragma, centrífuga y rotatoria"

B.1.7.1 Costos de Bombas que utilizan MEA

De acuerdo a los balances de masa de los apartados anteriores, los flujos que presentan las bombas son los siguientes:

Bomba B-1: 130 GPM

Bomba B-2: 125 GPM

Podemos apreciar que no hay una diferencia tan grande en los flujos, por lo que estimaremos el precio de ambas, considerando la de mayor flujo.

De acuerdo a la Figura B.6, el costo base corresponde a US\$ 5.000, mientras que la corrección por material, es un factor de 2 (acero inoxidable, por la corrosividad del medio), así de esta forma tendremos:

$$C_{FOB} = 2.5000 \cdot \left(\frac{1691,3}{1104,2}\right) = US\$15317$$

Mientras que su costo CIF será de US\$ 19146.

El costo de ambas bombas: US\$ 38.292.

B.1.7.2 Costos de Bombas que usan LI

De acuerdo a los balances de masa de los apartados anteriores, los flujos que presentan las bombas son los siguientes:

Bomba B-1: 1143 GPM

Bomba B-2: 1139 GPM

Al igual que en el caso anterior, no hay una diferencia sustancial en el flujo que debe manejar la bomba, por lo que se considerará el precio en base a la de mayor flujo.

Se extrae de la Figura B.6, que el costo base aproximado corresponde a US\$10000, y en este caso no se utilizará corrección por material. Así de esta forma tendremos:
$$C_{FOB} = 10000 \cdot \left(\frac{1691,3}{1104,2}\right) = US\$15317$$

Mientras que su costo CIF será de US\$ 19146, y el costo de ambas bombas: US\$ 38292.

B.1.8 Costo de Sopladores

El costo del soplador se estimará utilizando la Figura B.7. El costo del soplador, es el mismo en ambos casos procesos es estudio, porque corresponde al equipo previo al absorbedor donde se realizará todo el proceso.

Se necesita solo un soplador, en ambos casos, para alimentar la corriente gaseosa al absorbedor, la cual es de 1176 pie³/min, suponiendo comportamiento ideal de la corriente gaseosa.



Figura B. 7:"Costo de Sopladores"

B.1.9 Costo de Calentadores

El costo de los calentadores que proveen de calor al desorbedor, se estimarán utilizando la Figura B.8. El costo, depende de la cantidad de calor necesario, así como también del material empleado.



Figura B. 8:"Costo calentador cilíndrico con tubos, presión máxima 1500[psig]"

B.1.9.1 Costo de Calentador del desorbedor que usa MEA

Para el cálculo se considerará que el material del calentador es de acero inoxidable, y de acuerdo al cálculo de cantidad de calor que se debe aplicar 1489 [kW], en la figura B.7 encontramos que su costo FOB es de US\$ 200.000.

Al aplicar la corrección por costos indexados, el costo es de US\$ 306.339.

Y su valor CIF es de US\$ 382.924.

B.1.9.2 Costo del Calentador del desorbedor que usa LI

Para el cálculo se considerará que el material del calentador es de acero inoxidable, y de acuerdo al cálculo de cantidad de calor que se debe aplicar 6620 [kW], en la Figura B.7 encontramos que su costo FOB es de US\$ 500.000.

Al aplicar la corrección por costos indexados, el costo es de US\$ 765.849.

Y su valor CIF es de US\$ 957.311.

B.2 Capital de Inversión

El capital de inversión es la suma del costo fijo (directo e indirecto), el capital de trabajo y los gastos relacionados con la puesta en marcha.

B.2.1 Costos Fijos

El costo fijo corresponde a la suma del costo fijo directo y el indirecto. Ambos se estimarán con el método del costo de equipos comprados. La compra total de los equipos es de US\$, por lo tanto, el costo fijo directo se calcula directamente calculando el porcentaje asociado a cada ítem en relación con el costo total de los equipos. Así, los resultados obtenidos para cada proceso estudiado (MEA y LI) se encuentran en la Tabla B.5, la cual es elaborada a partir de las consideraciones de la Tabla 6-9 [1]: rango de factores para estimación de capital de inversión basados en el costo de equipos comprados. Fuente: Diseño de plantas y economía para Ingenieros Químicos Peters, Timmerhaus & West, Quinta edición, 2003.

| Costos Directos | % | MEA | LI |
|---------------------------|-----|-----------|-----------|
| Equipos de Procesos | 100 | 2.100.000 | 2.600.000 |
| Instalación de Equipos | 47 | 987.000 | 1.222.000 |
| Instrumentación y Control | 36 | 756.000 | 936.000 |
| Cañerías de Proceso | 68 | 1.428.000 | 1.768.000 |
| Sistemas eléctricos | 11 | 231.000 | 286.000 |
| Construcciones de Planta | 18 | 378.000 | 468.000 |
| preparación de terrenos | 10 | 210.000 | 260.000 |
| Servicios | 70 | 1.470.000 | 1.820.000 |
| Total Costos Directos | 360 | 7.560.000 | 9.360.000 |

Tabla B. 5:"Costo Fijo Directo"

El costo fijo indirecto es función del costo de los equipos comprados y del capital fijo. Serán calculados mediante la ponderación porcentual, en base al costo de los equipos, que

también se encuentra en la Tabla 6-9 de Peters, Timmerhaus & West. El costo de cada ítem, se encuentra en la Tabla B.6:

| Costos Indirectos | % | MEA | LI |
|--------------------------|-----|-----------|-----------|
| Ingeniería y Supervisión | 33 | 693.000 | 858.000 |
| Gastos de construcción | 41 | 861.000 | 1.066.000 |
| Gastos legales | 4 | 84.000 | 104.000 |
| Honorarios contratista | 22 | 462.000 | 572.000 |
| Contingencias | 44 | 924.000 | 1.144.000 |
| Total Costos Indirectos | 144 | 3.024.000 | 3.744.000 |

Tabla B. 6:"Costo Fijo Indirecto"

Por lo tanto, el capital fijo de Inversión corresponde a la suma de los costos directos e indirectos, resultados presentados en las Tablas B.5 y B.6:

| | % | MEA | LI |
|---------------------------|-----|------------|------------|
| Capital Fijo de Inversión | 504 | 10.584.000 | 13.104.000 |

El capital de trabajo corresponde al 15% del capital total de Inversión, suma que representa:

| Capital de trabajo | % | MEA | LI |
|---------------------------|----|-----------|-----------|
| 15% de capital total Inv. | 89 | 1.869.000 | 2.314.000 |

El capital total de inversión en US\$, es de:

| | % | MEA | LI |
|-------------------------|-----|------------|------------|
| Total Capital Inversión | 593 | 12.453.000 | 15.418.000 |

Para simplificar el manejo de números, se considerará un capital de inversión de US\$ 12.450.000 para el caso con MEA, y US\$ 15.420.000 para el caso con LI.

B.2.2 Costo Total del Producto

El costo total de producto involucra el costo de producción y los costos generales de empresa. A continuación se calculan ambos, para obtener el costo total del producto. Todos estos cálculos se basan en que la planta opera 330 días al año, 12 horas al día. Del balance de masa del proceso propuesto, se obtienen 685.286,4 mol/dia de CH_4 - CO_2 (15.360,5 m³/dia, 12,2 ton/dia) y 385.475 mol/dia de CO_2 capturado, que al año suma una cantidad de 5.600 Ton de CO_2 .

B.2.2.1 Costos Directos de Producción

• Materias primas

La materia prima corresponde a la mezcla CH_4 - CO_2 al 60%/40% proveniente de los desechos, por lo que no tiene costo asociado.

• Personal de planta

La cantidad de horas-hombre que necesita una operación, se puede calcular mediante el método de Wessel. Para el cálculo, consideraremos que la planta opera en condiciones promedio, de esta manera aplicamos lo siguiente:

$$\frac{Hora - hombre}{dia \cdot etapa} = 15.2 \cdot \left(\frac{ton}{dia}\right)^{0.25} \qquad Ec.B.3$$

La planta cuenta con 3 etapas básicamente, unidad colectora de gases, unidad captadora de CO₂, y unidad de contención de CO₂ capturado. Y como fue determinado anteriormente, operará durante 330 días al año. De esta manera, calculamos las horas-hombre al año:

$$\frac{Hora - hombre}{dia \cdot etapa} = 15,2 \cdot (12,2)^{0,25} = 28,4$$

Luego, considerando las etapas y los días operativos, se necesitan 28124 horas-hombre. Si se considera un precio promedio de US\$ 7 la hora, tendremos un costo anual de US\$ 197.000

• Supervisión

Este costo representa el 15% del gasto desembolsado en el personal de planta. Por lo tanto, el gasto en supervisión es US\$ 29.600.

• Servicios generales

Estos corresponden al costo del agua de enfriamiento, vapor de calentamiento y energía eléctrica en el proceso, del cual su detalle puede ser verificado en el Anexo A, del apartado de balance de Energía. La Tabla B.7 muestra el costo de servicios generales, tabulados para el año 2002.

| Servicio Rango de Costo U | |
|---------------------------|-----------------------------|
| Vapor | |
| 3550 [kPa] | 7,70-9,40/1000 [kg] |
| 790 [kPa] | 4,40-7,50/1000 [kg] |
| Exhaust | 2,00-3,50/1000 [kg] |
| Electricidad | |
| Comprada | 0,040-0,130/[kWh] |
| Generada | 0,030-0,075/[kWh] |
| Agua de Enfriamiento | |
| Pozo, Fuente | 0,05-0,22/[m ³] |
| Rio | 0,02-0,06/[m ³] |
| Torre | 0,02-0,07/[m ³] |
| Agua de Proceso | L |
| De ciudad | 0,12-0,46/[m ³] |
| Flitrada y ablandada | 0,15-0,46/[m ³] |

| | - " - | | ~ · · | ~ |
|-----------|-----------|----|-----------|------------|
| l abla B. | 7:"Costos | de | Servicios | Generales" |

| Destilada | 0,60-1,10/[m ³] |
|-----------|-----------------------------|
| | |

Agua de enfriamiento

La Tabla B.8 muestra los flujos de agua necesaria en cada equipo, de acuerdo al balance de masa y energía al proceso.

| Flujos de Agua e | | gua en kg/h |
|-------------------------------|---------|-------------|
| Equipo | MEA | LI |
| Columna de Absorción (T-1) | 32.123 | 307.000 |
| Intercambiador de Calor (E-2) | 113.400 | 600.200 |
| Intercambiador de Calor (E-3) | 6.177 | 6.177 |
| Total | 151.700 | 913.377 |

Tabla B. 8:"Flujos de Agua de Enfriamiento en cada proceso"

Por año de operación se necesitan 600.734.376 kg de agua/año para el proyecto que usa MEA, teniendo un costo de US\$ 24.000 anual, mientras que para el que utiliza LI, 3.616.974.504 kg/año, un costo de US\$ 145.000. Todos calculados en base a la Tabla B.7.

Vapor de calentamiento

El desorbedor es la única unidad que necesita vapor de calentamiento, por las características de operación. De acuerdo al balance de energía, se necesitarían 2663,35 kg/h de vapor de agua para el proceso que usa MEA, y 11837,70 kg/h de vapor al proceso que emplea LI.

Usando de referencia los valores entregados en la Tabla B.7, el costo del vapor de calentamiento es US\$ 4,4/1000 kg. Anualmente se necesitan US\$ 46.500 para el primer proceso, y US\$ 206.000 para el segundo proceso evaluado.

Electricidad

En este caso se supondrá que la energía eléctrica es comprada. De acuerdo a la Tabla B.7, el costo promedio de electricidad es US\$ 0,085 kWh.

| | Potencia en kW | | |
|-----------|----------------|---------|--|
| Equipo | MEA | LI | |
| Bomba B-1 | 1,5 | 15 | |
| Bomba B-2 | 1,5 | 15 | |
| Compresor | 1.743 | 1.743 | |
| Soplador | 1,2 | 1,2 | |
| Total | 1.747,2 | 1.774,2 | |

Tabla B. 9:"Potencia eléctrica consumida por cada equipo de proceso"

Así el costo eléctrico para el proceso con MEA es de: US\$ 590.000, y el costo para el proceso que utiliza LI es de: US\$ 600.000 aproximadamente.

• Mantenimiento y reparación

Este valor se estima en un 9% del capital fijo de inversión.

• Suministros de operación

Este ítem se estima que equivale a un 15% de los costos de mantenimiento y reparación. Por lo tanto, el gasto anual es

| | % | MEA (US\$) | LI(US\$) |
|----------------------------|-----|------------|-----------|
| Mantenimiento y Reparación | 100 | 952.600 | 1.179.400 |
| Suministros de Operación | 15 | 142.900 | 176.900 |

• Gastos de laboratorio

Se estima que corresponden al 15% del costo de personal de planta, por lo tanto, los gastos anuales de laboratorio son US\$ 29.530

• Catalizadores y solventes

En vista de que el precio de los solventes es alto, y por tanto una incidencia crítica en el ítem de costos, se calcularán estimándolos de la siguiente manera.

Del Balance de Masa se establece que tanto para MEA como para [bmim][BF_4], son necesarios 100.384 moles. En la tabla B.10 se muestra la cantidad de solvente necesario para el proceso de captura de CO₂.

Tabla B. 10:"Cantidad de Solvente de captación necesario para el proceso"

| Especie | Masa Molecular [g/mol] | Cantidad en masa [kg] |
|---------|------------------------|-----------------------|
| MEA | 61,08 | 6.132 |
| LI | 226,02 | 22.689 |

Costo MEA

Pero el MEA se compra en forma líquida, su densidad es 1,012 [kg/l], por tanto se necesitan 6.060 [l]. El precio del MEA, según la cotización, tiene un costo de 3.090.000 CLP/20 Litro.[4]

La Figura B.9, muestra el costo del solvente MEA, cotizado en Sigma-Aldrich.

| SKU - Tamaño de Envase | Disponibilidad | Precio (CLP) Cantidad |
|------------------------|---------------------|-----------------------|
| ARK2169-1L | Disponible Desde | 288,000 0 🔀 🚯 |
| ARK2169-20L | O Disponible Desde | 3,090,000 0 |

Figura B. 9:"Costo del Solvente MEA, Fuente: Sigma-Aldrich. CO.LLC"

Así de esta forma, se tendrá un costo de US\$ 1.388.100, a dólares del día de cotización (10/08/2015), con un valor de US\$ 1= 674,5 CLP. **[5]**

Esta corresponde a la inversión inicial de MEA, en los años subsiguientes se considerará una tasa de recambio de un 10% anual de MEA, por las pérdidas varias que sufre este químico. Al considerar lo anterior, se incurre en un gasto anual de US\$ 138.800.

Costo LI, [bmim][BF₄]

El precio del [bmim][BF₄], según la cotización presentada en la figura B.10, tiene un costo de 1.580 €/5 kg.[6]

| 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 99% | | | | | | | | | | | |
|---|-------------------------------|--------------------|-----------|--|--|--|--|--|--|--|--|
| C ₈ | [174501-65-6] | $C_8H_{15}BF_4N_2$ | MW 226.02 | | | | | | | | |
| | | 25 g | 27.00 € | | | | | | | | |
| | | 50 g | 36.00€ | | | | | | | | |
| | | 100 g | 55.00€ | | | | | | | | |
| | ,/─\ BF ₄ ° .NN | 250 g | 122.00€ | | | | | | | | |
| | | 500 g | 219.00€ | | | | | | | | |
| | | 1 kg | 395.00 € | | | | | | | | |
| | | 5 kg | 1′580.00€ | | | | | | | | |
| | | 1 kg 5 kg | | | | | | | | | |

Figura B. 10:"Precio del Líquido Iónico [bmim][BF4], Fuente: IOLITEC"

De esta forma el costo de tal cantidad es de 7.169.611 €. Realizando el cambio de divisa a fecha de 10 de Agosto del 2015, 1€ = US\$1,1018 [7] de esta forma, se tendrá un costo de US\$ 7.900.000.

Dicho costo corresponde a la inversión inicial de LI, pero en los años subsiguientes se considerará una tasa de recambio de un 1% anual de [bmim][BF₄], aun cuando teóricamente el líquido iónico no presenta pérdidas evidentes. Tras considerar lo anterior, se considerará entonces un gasto anual de US\$79.000.

B.2.2.2 Costos Fijos Indirectos de Producción

• Depreciación

La depreciación es un reconocimiento racional y sistemático del costo de los bienes, distribuido durante su vida útil estimada, con el fin de obtener los recursos necesarios para la

reposición de los bienes, de manera que se conserve la capacidad operativa o productiva de la empresa. Su distribución debe hacerse empleando los criterios de tiempo y productividad.

La depreciación de un activo tangible usando el método lineal, se calcula con la siguiente ecuación:

$$D_t = \frac{B - VS}{n}$$
 Ec.B.4

donde:

t: año (t = 1,2,3,...n)
D_t: depreciación anual
B: costo inicial
VS: valor de salvamento
n: vida útil

Para el cálculo de la depreciación, asumiremos todos aquellos activos fijos tangibles, depreciables, que corresponden aproximadamente a un 80% del capital directo de inversión. Ítems afectos a depreciación: equipos, instalación de equipos, instrumentación y control, cañerías de proceso, instalaciones eléctricas, construcciones de planta, servicios, gastos de construcción.

El costo total de activos depreciables son de:

| Capital depreciable MEA (US\$) | Capital depreciable LI (US\$) |
|--------------------------------|-------------------------------|
| 8.211.000 | 9.204.000 |

Por lo tanto, la depreciación anual de los equipos según la Ecuación B.4, considerando un valor de salvamento correspondiente al 10% del valor inicial es:

$$D_{t_{MEA}} = \frac{8.211.000 - 0.1 \cdot 8.211.000}{10} = US\$739.000$$

$$D_{tLI} = \frac{9.204.000 - 0.1 \cdot 9.204.000}{10} = US\$828.400$$

La tabla B.11, muestra el detalle de la depreciación anual y el valor de libro de los bienes depreciables en los años de duración de ambos proyectos de captura.

| | Depreciación | | | | | | | | | | | |
|---------|--------------|-----------|---------|--------------|-----------|--|--|--|--|--|--|--|
| | MEA | | LI | | | | | | | | | |
| Período | Depreciación | VL | Período | Depreciación | VL | | | | | | | |
| 0 | 0 | 8.211.000 | 0 | 0 | 9.204.000 | | | | | | | |
| 1 | 739.000 | 7.472.000 | 1 | 828.400 | 8.375.600 | | | | | | | |
| 2 | 739.000 | 6.733.000 | 2 | 828.400 | 7.547.200 | | | | | | | |
| 3 | 739.000 | 5.994.000 | 3 | 828.400 | 6.718.800 | | | | | | | |
| 4 | 739.000 | 5.255.000 | 4 | 828.400 | 5.890.400 | | | | | | | |
| 5 | 739.000 | 4.516.000 | 5 | 828.400 | 5.062.000 | | | | | | | |
| 6 | 739.000 | 3.777.000 | 6 | 828.400 | 4.233.600 | | | | | | | |
| 7 | 739.000 | 3.038.000 | 7 | 828.400 | 3.405.200 | | | | | | | |
| 8 | 739.000 | 2.299.000 | 8 | 828.400 | 2.576.800 | | | | | | | |
| 9 | 739.000 | 1.560.000 | 9 | 828.400 | 1.748.400 | | | | | | | |
| 10 | 739.000 | 821.100 | 10 | 828.400 | 920.000 | | | | | | | |

Tabla B. 11:"Depreciación anual y valor de libro de cada proyecto evaluado"

• Contribuciones e impuestos locales

Estos corresponden a 1-4% de la inversión en capital fijo. Consideraremos un 3% para efectos de cálculo. Así, tendremos que:

| | % | MEA (US\$) | LI(US\$) |
|---------------------------|-----|------------|------------|
| Capital Fijo de Inversión | 504 | 10.584.000 | 13.104.000 |
| Contribución e impuestos | 3 | 317.500 | 393.100 |

• Seguros

Corresponden al 0,4 -1 % de la inversión en capital fijo, consideramos un 0,7% de este valor.

| | % | MEA (US\$) | LI(US\$) |
|---------------------------|-----|------------|------------|
| Capital Fijo de Inversión | 504 | 10.584.000 | 13.104.000 |
| Seguros | 0,7 | 74.000 | 91.700 |

B.2.2.3 Costos Generales de Planta, Empresa e Imprevistos

Estos gastos representan aproximadamente el 15% del costo total del producto. Además se debe agregar un 1% del costo total del producto, como factor de contingencia.

Por lo tanto, el costo de producto se puede calcular como:

En el caso de MEA

$$CTP = 3.791.700 + 0.16 \cdot CTP$$
 Ec.B.6

En el caso con Ll

$$CTP = 10.948.300 + 0.16 \cdot CTP$$
 Ec.B.6

La Tabla B.12 muestra los gastos totales en cada ítem, para el primer año.

| | Costo, e | en US\$ |
|--|-----------|------------|
| Ítem | MEA | LI |
| Gastos directos de producción | 3.400.300 | 10.463.500 |
| Gastos indirectos de producción | 391.600 | 484.800 |
| Gastos generales de planta y empresa e imprevistos | 722.300 | 2.085.400 |
| Costo total de Producto | 4.514.200 | 13.033.700 |

| Tabla B. | 12:"Costo | Total of | del | Producto | para | el | primer | año" |
|----------|-----------|----------|-----|----------|------|----|--------|------|
|----------|-----------|----------|-----|----------|------|----|--------|------|

Entonces, como se aprecia en la Tabla B.12, en el primer año, con el sistema de absorción que emplea MEA, se incurre en un gasto de US\$ 4.514.200, mientras que con el sistema que emplea Líquido Iónico, se tiene un costo de US 13.033.700.

Luego es importante señalar que en los años subsiguientes los costos disminuyen, al considerar que no será necesario comprar la totalidad de solvente para la tarea a desarrollar, en el caso del MEA, un 10% como tasa de recambio, y en el caso del LI, un 1%.

En las Tablas B.13 y B.14, se muestran detalladamente el costo anual de gastos en la vida del proyecto que utiliza MEA y LI, correspondientemente. Mientras que el las Tablas B.15 y B.16, se muestra el flujo de caja inicial para cada proyecto.

| | COSTOS MEA | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|--|--|
| Costos Directos | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | | | | |
| Materia Prima | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | |
| Personal de Planta | 197.000 | 197.000 | 197.000 | 197.000 | 197.000 | 197.000 | 197.000 | 197.000 | 197.000 | 197.000 | | | | |
| Supervisión | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | | | | |
| Servicios Generales | | | | | | | | | | | | | | |
| Agua Enfriamiento | 24.000 | 24.000 | 24.000 | 24.000 | 24.000 | 24.000 | 24.000 | 24.000 | 24.000 | 24.000 | | | | |
| Vapor | 46.500 | 46.500 | 46.500 | 46.500 | 46.500 | 46.500 | 46.500 | 46.500 | 46.500 | 46.500 | | | | |
| Electricidad | 590.000 | 590.000 | 590.000 | 590.000 | 590.000 | 590.000 | 590.000 | 590.000 | 590.000 | 590.000 | | | | |
| Mantenimiento y Rep. | 952.600 | 952.600 | 952.600 | 952.600 | 952.600 | 952.600 | 952.600 | 952.600 | 952.600 | 952.600 | | | | |
| Suministros | 142.900 | 142.900 | 142.900 | 142.900 | 142.900 | 142.900 | 142.900 | 142.900 | 142.900 | 142.900 | | | | |
| Gastos Laboratorio | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | | | | |
| Catalizadores, Solventes | 1.388.100 | 138.800 | 138.800 | 138.800 | 138.800 | 138.800 | 138.800 | 138.800 | 138.800 | 138.800 | | | | |
| Total C.D | 3.400.300 | 2.151.000 | 2.151.000 | 2.151.000 | 2.151.000 | 2.151.000 | 2.151.000 | 2.151.000 | 2.151.000 | 2.151.000 | | | | |
| Costos Indirectos | | | | | | | | | | | | | | |
| Contrib. Impuestos Loc. | 317.500 | 317.500 | 317.500 | 317.500 | 317.500 | 317.500 | 317.500 | 317.500 | 317.500 | 317.500 | | | | |
| Seguros | 74.100 | 74.100 | 74.100 | 74.100 | 74.100 | 74.100 | 74.100 | 74.100 | 74.100 | 74.100 | | | | |
| Total C.I | 391.600 | 391.600 | 391.600 | 391.600 | 391.600 | 391.600 | 391.600 | 391.600 | 391.600 | 391.600 | | | | |
| Costos Generales | | | | | | | | | | | | | | |
| Costos gen. Imprev. Admin. | 722.300 | 484.300 | 484.300 | 484.300 | 484.300 | 484.300 | 484.300 | 484.300 | 484.300 | 484.300 | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| Costo total de Producto | 4.514.200 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | | | | |

Tabla B. 13:"Costo Total del Producto del proyecto que emplea MEA, por cada año"

| | COSTOS LI | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|--|
| Costos Directos | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | | | |
| Materia Prima | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| Personal de Planta | 197.000 | 197.000 | 197.000 | 197.000 | 197.000 | 197.000 | 197.000 | 197.000 | 197.000 | 197.000 | | | |
| Supervisión | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | | | |
| Servicios Generales | | | | | | | | | | | | | |
| Agua Enfriamiento | 145.000 | 145.000 | 145.000 | 145.000 | 145.000 | 145.000 | 145.000 | 145.000 | 145.000 | 145.000 | | | |
| Vapor | 206.000 | 206.000 | 206.000 | 206.000 | 206.000 | 206.000 | 206.000 | 206.000 | 206.000 | 206.000 | | | |
| Electricidad | 600.000 | 600.000 | 600.000 | 600.000 | 600.000 | 600.000 | 600.000 | 600.000 | 600.000 | 600.000 | | | |
| Mantenimiento y Rep. | 1.179.400 | 1.179.400 | 1.179.400 | 1.179.400 | 1.179.400 | 1.179.400 | 1.179.400 | 1.179.400 | 1.179.400 | 1.179.400 | | | |
| Suministros | 176.900 | 176.900 | 176.900 | 176.900 | 176.900 | 176.900 | 176.900 | 176.900 | 176.900 | 176.900 | | | |
| Gastos Laboratorio | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | 29.600 | | | |
| Catalizadores, Solventes | 7.900.000 | 79.000 | 79.000 | 79.000 | 79.000 | 79.000 | 79.000 | 79.000 | 79.000 | 79.000 | | | |
| Total C.D | 10.463.500 | 2.642.500 | 2.642.500 | 2.642.500 | 2.642.500 | 2.642.500 | 2.642.500 | 2.642.500 | 2.642.500 | 2.642.500 | | | |
| Costos Indirectos | | | | | | | | | | | | | |
| Contrib. Impuestos Loc. | 393.100 | 393.100 | 393.100 | 393.100 | 393.100 | 393.100 | 393.100 | 393.100 | 393.100 | 393.100 | | | |
| Seguros | 91.700 | 91.700 | 91.700 | 91.700 | 91.700 | 91.700 | 91.700 | 91.700 | 91.700 | 91.700 | | | |
| Total C.I | 484.800 | 484.800 | 484.800 | 484.800 | 484.800 | 484.800 | 484.800 | 484.800 | 484.800 | 484.800 | | | |
| Costos Generales | | | | | | | | | | | | | |
| costos gen. Imprev. Admin. | 2.085.400 | 595.700 | 595.700 | 595.700 | 595.700 | 595.700 | 595.700 | 595.700 | 595.700 | 595.700 | | | |
| Costo total de Producto | 13.033.700 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | | | |

Tabla B. 14:"Costo Total del Producto del proyecto que emplea LI, por cada año"

| | | | | | | Proyecto | con MEA | US\$/Año | | | | |
|----------------------------------|---|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Ítem | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Ingreso por Venta | + | | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 |
| Costo del Producto | - | | 4.514.200 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 | 3.026.900 |
| Utilidad Operacional | = | | 1.611.900 | 3.099.200 | 3.099.200 | 3.099.200 | 3.099.200 | 3.099.200 | 3.099.200 | 3.099.200 | 3.099.200 | 3.099.200 |
| Depreciación | - | | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 |
| Interés | - | | 373.500 | 373.500 | 288.100 | 197.600 | 101.700 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Pérdida de Ejercicio Anterior | - | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Utilidad Antes de Impuesto | = | | 499.400 | 1.986.700 | 2.072.100 | 2.162.600 | 2.258.500 | 2.360.200 | 2.360.200 | 2.360.200 | 2.360.200 | 2.360.200 |
| Impuesto | - | | 94.900 | 377.500 | 393.700 | 410.900 | 429.100 | 448.400 | 448.400 | 448.400 | 448.400 | 448.400 |
| Ut. después de Impuesto | = | | 404.500 | 1.609.200 | 1.678.400 | 1.751.700 | 1.829.400 | 1.911.800 | 1.911.800 | 1.911.800 | 1.911.800 | 1.911.800 |
| Depreciación | + | | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 | 739.000 |
| Valor de Salvamento | + | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 821.100 |
| Perdida de Ejercicio Anterior | + | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Amortización | - | | 0 | 1.423.000 | 1.508.400 | 1.598.900 | 1.694.700 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Inversión | - | 12.450.000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Préstamo | + | 6.225.000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| FCN | = | -6.225.000 | 1.143.500 | 925.200 | 909.000 | 891.800 | 873.700 | 2.650.800 | 2.650.800 | 2.650.800 | 2.650.800 | 3.471.900 |
| VAN | : | 1.631.710 | | | | | | | | | | |
| TMAR | : | 15% | | | | | | | | | | |

Tabla B. 15:"Flujo de Caja inicial proyecto con MEA"

| | | | | | | Proyecto | con LI US | \$/Año | | | | |
|----------------------------------|---|------------|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------|-----------|
| Ítem | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Ingreso por Venta | + | | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 | 6.126.100 |
| Costo del Producto | - | | 13.033.700 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 | 3.723.000 |
| Utilidad Operacional | = | | -6.907.600 | 2.403.100 | 2.403.100 | 2.403.100 | 2.403.100 | 2.403.100 | 2.403.100 | 2.403.100 | 2.403.100 | 2.403.100 |
| Depreciación | - | | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 |
| Interés | - | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Pérdida de Ejercicio Anterior | - | | 0 | 7.736.000 | 6.161.300 | 4.586.600 | 3.011.900 | 1.437.200 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Utilidad Antes de Impuesto | = | | -7.736.000 | - 6.161.300 | 4.586.600 | - 3.011.900 | - 1.437.200 | 137.500 | 1.574.700 | 1.574.700 | 1.574.700 | 1.574.700 |
| Impuesto | - | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 26.100 | 299.200 | 299.200 | 299.200 | 299.200 |
| Ut. después de Impuesto | = | | -7.736.000 | - 6.161.300 | - 4.586.600 | - 3.011.900 | - 1.437.200 | 111.400 | 1.275.500 | 1.275.500 | 1.275.500 | 1.275.500 |
| Depreciación | + | | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 | 828.400 |
| Valor de Salvamento | + | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 920.000 |
| Perdida de Ejercicio Anterior | + | | 0 | 7.736.000 | 6.161.300 | 4.586.600 | 3.011.900 | 1.437.200 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Amortización | - | | 0 | 1.762.400 | 1.868.100 | 1.980.200 | 2.099.300 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Inversión | - | 15.420.000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Préstamo | + | 7.710.000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| FCN | = | -7.710.000 | -6.907.600 | 640.700 | 535.000 | 422.900 | 303.800 | 2.377.000 | 2.103.900 | 2.103.900 | 2.103.900 | 3.023.900 |
| VAN | : | -8.635.673 | | | | | | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | · | |
| TMAR | : | 15% | | | | | | | | | | |

Tabla B. 16:"Flujo de caja inicial proyecto con LI"

B.3 Análisis de Sensibilidad

B.3.1 Escenario 1: Reducción del precio de LI

La Tabla B.17 muestra una variación del precio de LI, y cuanto incide en el costo anual del producto, además del consecuente cambio que genera en el VAN del proyecto. Además estos datos se presentan en la Figura B.11.

| Costo del Producto por año US\$ | | | A-1 |
|---------------------------------|------------|-----------|------------|
| Reducción del valor de Ll | Año 1 | Años 2-10 | VAN |
| 0% | 13.033.700 | 3.723.000 | -8.635.673 |
| -5% | 12.563.000 | 3.718.200 | -8.248.202 |
| -10% | 12.092.700 | 3.713.600 | -7.861.779 |
| -15% | 11.622.500 | 3.708.800 | -7.475.125 |
| -20% | 11.152.300 | 3.704.200 | -7.094.808 |
| -25% | 10.682.000 | 3.699.400 | -6.713.672 |
| -30% | 10.211.900 | 3.694.800 | -6.333.441 |
| -35% | 9.741.700 | 3.690.000 | -5.957.762 |
| -40% | 9.271.400 | 3.685.400 | -5.584.052 |
| -45% | 8.801.200 | 3.680.600 | -5.209.872 |
| -50% | 8.331.100 | 3.676.000 | -4.839.917 |
| -55% | 7.860.800 | 3.671.200 | -4.473.471 |
| -60% | 7.390.600 | 3.666.500 | -4.107.462 |
| -65% | 6.920.400 | 3.661.800 | -3.741.700 |
| -70% | 6.450.200 | 3.657.100 | -3.384.587 |
| -75% | 5.980.000 | 3.652.400 | -3.027.549 |
| -80% | 5.509.800 | 3.647.700 | -2.670.437 |
| -85% | 5.039.500 | 3.643.000 | -2.318.881 |
| -90% | 4.569.400 | 3.638.300 | -1.971.984 |
| -95% | 4.099.200 | 3.633.700 | -1.625.414 |

Tabla B. 17:"Variación del precio del LI y efecto que genera en el VAN del proyecto Líquido Iónico"



Figura B. 11:"Escenario 1:"VAN del Proyecto según reducción del precio del LI"

B.3.2 Escenario 2: Aumento del porcentaje de recambio de MEA

Al ingresar dichos valores en el flujo de caja, genera los siguientes valores de VAN, los que son mostrados en la Tabla B.18, según el aumento del recambio de MEA. La Figura B.12, muestra gráficamente los datos de la Tabla B.18.

| Costo del Producto por año en US\$ | | | A-2 |
|------------------------------------|-----------|-----------|------------|
| Porcentaje de recambio de MEA | Año 1 | Años 2-10 | VAN |
| 10% | 4.514.200 | 3.026.900 | 1.631.710 |
| 15% | 4.514.200 | 3.109.500 | 1.354.128 |
| 20% | 4.514.200 | 3.192.100 | 1.076.379 |
| 25% | 4.514.200 | 3.274.800 | 798.550 |
| 30% | 4.514.200 | 3.357.400 | 520.968 |
| 35% | 4.514.200 | 3.440.000 | 243.386 |
| 40% | 4.514.200 | 3.522.600 | -34.362 |
| 45% | 4.514.200 | 3.605.200 | -311.944 |
| 50% | 4.514.200 | 3.687.900 | -589.774 |
| 55% | 4.514.200 | 3.770.600 | -867.771 |
| 60% | 4.514.200 | 3.853.200 | -1.145.352 |
| 65% | 4.514.200 | 3.935.800 | -1.422.934 |
| 70% | 4.514.200 | 4.018.500 | -1.700.931 |
| 75% | 4.514.200 | 4.101.100 | -1.978.512 |
| 80% | 4.514.200 | 4.183.700 | -2.256.094 |
| 85% | 4.514.200 | 4.266.300 | -2.533.842 |
| 90% | 4.514.200 | 4.348.900 | -2.811.424 |
| 95% | 4.514.200 | 4.431.500 | -3.089.006 |
| 100% | 4.514.200 | 4.514.200 | -3.367.002 |

Tabla B. 18:"Escenario 2: variación del VAN del proyecto con MEA, al aumentar la tasa de recambio anual"



Figura B. 12:"VAN del Proyecto con MEA al variar la tasa de recambio"

B.3.3 Escenario 3: Reducción del precio del LI y disminución de la Tasa mínima de retorno

La Tabla B.19 muestra el VAN del proyecto LI, considerando una disminución del porcentaje de la Tasa Mínima de Retorno y a su vez en 4 casos, la reducción del precio del LI en: 0%, 35%, 60%, 90%. Los datos son presentados en la Figuras B.13 y B.14

| | VAN del proyecto LI en US\$ | | | |
|----|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|
| % | Caso 1: 0% | Caso 2: -35% | Caso 3: -60% | Caso 4: -90% |
| 15 | -8.635.673 | -5.957.762 | -4.107.462 | -1.971.984 |
| 14 | -8.383.104 | -5.689.151 | -3.825.783 | -1.671.175 |
| 13 | -8.107.546 | -5.397.583 | -3.520.936 | -1.346.713 |
| 12 | -7.806.799 | -5.080.873 | -3.190.723 | -996.371 |
| 11 | -7.478.424 | -4.736.599 | -2.832.710 | -617.687 |
| 10 | -7.119.720 | -4.362.078 | -2.444.200 | -207.928 |
| 9 | -6.727.692 | -3.954.328 | -2.022.197 | 235.935 |
| 8 | -6.299.008 | -3.510.042 | -1.563.374 | 717.270 |
| 7 | -5.829.969 | -3.025.537 | -1.064.030 | 1.239.821 |
| 6 | -5.316.450 | -2.496.713 | -520.042 | 1.807.757 |
| 5 | -4.753.860 | -1.918.998 | 73.186 | 2.425.728 |
| 4 | -4.137.070 | -1.287.288 | 720.785 | 3.098.921 |
| 3 | -3.460.353 | -595.882 | 1.428.491 | 3.833.135 |
| 2 | -2.717.300 | 161.605 | 2.202.721 | 4.634.859 |
| 1 | -1.900.732 | 992.325 | 3.050.667 | 5.511.362 |
| 0 | -1.002.600 | 1.904.300 | 3.980.400 | 6.470.800 |
| -1 | -13.860 | 2.906.545 | 5.000.979 | 7522335 |
| -2 | 1.075.655 | 4.009.202 | 6.122.615 | 8676273 |
| -3 | 2.277.396 | 5.223.692 | 7.356.791 | 9944223 |

Tabla B. 19:"Escenario 3: VAN del Proyecto considerando los 4 casos descritos"



Figura B. 13:"Escenario 3: Casos 1 y 2"



Figura B. 14:"Escenario 3: Casos 3 y 4"

Cotización de Líquido lónico

IOLITEC, Salzstrasse 184, D-74076 Heilbronn

Pontificia Universidad Católica de Valparaíso Escuela de Ingeniería Química Jefe de Investigación CARLOS CARLESI AVENIDA BRASIL 2147

2362804 VALPARAISO Chile



| Customer No .: | 1929 |
|----------------|---------------|
| Processed by: | Sauer |
| Order No .: | F0-18-08-2015 |
| Tax-No.: | 65 203 52147 |
| VAT No.:: | DE236038595 |
| Date: | 19.08.2015 |
| | |

P.O. Confirmation No. 12117

Thank you for your order.

| Item | Qty.Unit | ArtNo. | Description | Unit price EUR | Value EUR |
|--------|--------------|--------------------------|--|-------------------|--------------|
| 1 | 1 | IL-0012-HP-0250 | IoLiLyt 0012, 250 g 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 99% [29332990, [174501-65-6], not listed, AzG 07/2015] In stock. Shipment would be done by FedEX air DDU your place. | 122,00 | 122,00 |
| Subt | otal | -10 | | | 122,00 |
| plus | Shipping & H | Handling World | | | 100,00 |
| Total | value | | | | 222,00 |
| tax fr | ee (Export d | lelivery, §4 No 1a UStG | 3) | 122,00 | |
| tax fr | ee additiona | I service (Export delive | ry, §4 No 1a UStG) | 100,00 | |
| Tota | I value | | | | 222,00 |

Prepayment required.

If you have any questions concerning your order, please do not hesitate to contact us via email (order@iolitec.de) or call +49-(0) 7131 89839 104.

Bank Details: Kreissparkasse Heilbronn · BCN 620 500 00 · Acc.-No. 2895 IBAN DE786205000000002895 · BIC HEISDE66XXX loLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH, AG Stuttgart HRB 727667 Registered Seat: Salzstrasse 184, 74076 Heilbronn, Germany Managing Director: Dr. Thomas Schubert

B.4 Bibliografía

- "Plant Design and Economics for Chemical Engineers". Peters, Timmerhaus, West. Fifth Edition. Ed McGraw Hill International Editions. Chapters 12, 14, 15, 2003.
- [2] "Cost Index Chemical Engineering." University Libraries Reasearch Guides. http://guides.library.tamu.edu/content.php?pid=216817&sid=1802703. Consultado el 07, 2015.
- [3] "Process Equipment Cost Estimation." National Energy Technology Laboratory (NETL)-Department Of Energy-(DOE), DOE/NETL-1169. 01, 2002.
- [4] "Monoethanolamine." Sigma-Aldrich.Co.LLC. Cotización Consultada el 08, 2015. http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=Monoethanolamine%7D&interf ace=All&N=0&mode=partialmax&lang=es®ion=CL&focus=product&mainQuery=M onoethanolamine
- [5] Costo del Dólar, Divisa calculada a CLP a la fecha correspondiente al 10 de Agosto 2015. http://es.exchangerates.org.uk/historia/USD-CLP.html
- [6] IOLITEC, cotización realizada 10 de Agosto 2015. loLiTec Ionic Liquid Technologies GmbH http://www.iolitec.com/
- [7] Costo del EURO, Divisa calculada EUR-USD a la fecha correspondiente al 10 de Agosto 2015. http://es.exchangerates.org.uk/historia/EUR-USD.html