



**Universidad Tecnológica Nacional**

Facultad Regional Córdoba - Facultad Regional Rosario

*Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Tecnológica Nacional para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería*

**REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES DE GASES CON EFECTO  
INVERNADERO (GEIs) EN EL SECTOR ENERGÉTICO MEDIANTE  
TECNOLOGÍAS NO CONVENCIONALES.**

**Doctorando: Ing. Ana Marisa Arias**

**Directores: Dr. Sergio F. Mussati, Dr. Nicolás J. Scenna**

**Jurados: Dra. Patricia Hoch, Dr. Oscar Iribarren, Dr. Carlos Ruiz**

Argentina - 27 de Marzo de 2017



*A mis padres, José y Mileva*



## AGRADECIMIENTOS

Esta tesis doctoral no hubiese sido posible bajo ningún aspecto sin la guía y el apoyo constante que me brindó la gente que me rodea, a todos ellos va mi más sincero agradecimiento:

A mis directores Dr. Sergio Mussati y Dr. Nicolás Scenna por su invaluable guía y dedicación, sus conocimientos y experiencia fueron las bases sólidas que me inspiraron a comenzar el camino de las ciencias y la investigación con paso firme y alegría.

A mis compañeros y amigos de CAIMI, Agustina, Alejandro, Diego, Evangelina, Ezequiel, Florencia, Juan Ignacio, Judith, Mónica, Néstor, Orlando, Sandra y Sonia, por brindarme su ayuda, asesoramiento y críticas constructivas desinteresadamente. Especialmente, a Patricia por su generosidad, brindándome su experiencia e infinita paciencia y a Miguel por compartir conmigo su saber y tiempo siempre que fue necesario.

A la Dra. Vesna Tomasic y a todo el Departamento de Ingeniería de las Reacciones y Catálisis de la Universidad de Ingeniería Química y Tecnología de Zagreb, Croacia.

A mis amigos Joha, Anto, Gise, Laila, Carla, Facu y Pablo, por estar siempre.

A mi familia, a mis padres Mileva y José que son todo para mí, a mis hermanos Paula y Santiago por su incondicionalidad y complicidad. A Gonzalo, por acompañarme y alentarme siempre hacia adelante.

A la Universidad Tecnológica Nacional y la Facultad Regional Rosario, por brindarme el apoyo económico como beca de estudios para la realización de esta tesis.

Y principalmente a Dios por darme la fuerza y la perseverancia necesarias para completar este y cualquier otro objetivo.



## **PREFACIO**

Históricamente, en la provincia de Santa Fe las demandas de electricidad se satisfacen importando energía generada en otras provincias ya que carece de una matriz energética propia. Se conoce que en Argentina el 52 % de la electricidad se produce en centrales térmicas, que funcionan a gas o diesel; el 43 % en usinas hidroeléctricas, y apenas el 4 % es energía nuclear.

A partir del año 2003 las demandas eléctricas en la mayoría de las provincias, incluyendo Santa Fe, se incrementaron fuertemente como consecuencia del crecimiento económico experimentado en diferentes sectores productivos tales como el agro, la construcción y la industria. Esto obligó tanto al gobierno nacional como provincial a impulsar un nuevo plan estratégico con el principal objetivo de aumentar la producción de electricidad y así poder reducir los efectos negativos de la crisis energética que afecta a todo el territorio nacional.

A pesar de que las centrales de ciclo combinado operan con gas natural y en consecuencia son las que menos contaminan respecto a plantas que operan con carbón, requieren que los gases de combustión generados deban ser tratados necesariamente antes de ser emitidos al ambiente. La corriente de gases exhaustos contiene uno de los principales responsables del calentamiento global, el CO<sub>2</sub>. Diferentes estudios revelan que para las próximas décadas la concentración de CO<sub>2</sub> en el ambiente aumentaría a ritmos más acelerados en caso que no se adopten las medidas y acciones necesarias tendientes a disminuir dichas emisiones. De este modo resulta evidente la imperiosa necesidad de investigar y proponer soluciones efectivas para reducir las emisiones de gases con efecto invernadero. Algunas de las acciones tendientes a reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de la combustión de combustibles fósiles para la producción de energía, debieran apuntar a: 1) uso racional de la energía generada (aumento de la eficiencia en los procesos de conversión), 2) utilizar combustibles que tengan menores emisiones (energías renovables, gas natural), 3) captura y almacenamiento del CO<sub>2</sub> procedente de la combustión.

En este sentido, esta tesis se enmarca en el punto 3) ya que se propone investigar y desarrollar procesos eficientes para tratar las emisiones generadas en las plantas de producción de energía eléctrica que contribuyen al efecto invernadero, en especial el CO<sub>2</sub>.

## **Objetivo General**

Uno de los objetivos generales de esta tesis, además de la formación de recursos humanos en un área fundamental como lo es la preservación del medio ambiente, es proponer e investigar nuevos procesos para la captura de gases con efecto invernadero no abordados hasta el presente. Precisamente, la meta principal es aportar, desde el ámbito científico-tecnológico, soluciones conducentes a mitigar el problema que ocasionan las emisiones de los gases con efecto invernadero producidas en las plantas generadoras de electricidad.

## **Objetivos Específicos**

- Formular modelos matemáticos de optimización con decisiones discretas y continuas para optimizar la síntesis y el diseño de plantas de captura de CO<sub>2</sub>. Se considerarán los siguientes procesos: 1) procesos de adsorción con cambio de presión (Rapid Pressure Swing Adsorption -RPSA-); 2) procesos de separación utilizando membranas; 3) sistemas híbridos que resulten de la combinación del sistema tradicional de absorción química con aminas con los anteriores (RPSA y/o membranas, según lo indiquen las eficiencias asociadas).
- Analizar los diferentes procesos de captura de acuerdo a los siguientes criterios: a) eficiencia de separación y b) costos.
- Proponer una metodología para resolver los modelos matemáticos resultantes que, según el caso, serán del tipo discreto/continuo e involucrarán un nivel de detalle suficiente para realizar el diseño preliminar de los mismos. Se procurará que ésta sea de validez general, esto es, pueda ser aplicada para resolver problemas de optimización en otras áreas, por ejemplo en el área de biotecnología, de alimentos, entre otras.



# ÍNDICE GENERAL

<b>Índice de Figuras</b>	<b>VII</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>XI</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Captura y almacenamiento de CO <sub>2</sub> . Generalidades.....	1
1.1.1 Generación de energía, efecto invernadero y cambio climático	1
1.1.2 Tecnologías de captura de CO <sub>2</sub> .....	4
1.1.3 Captura de CO <sub>2</sub> en plantas de generación de energía .....	6
1.1.4 Criterios de selección del proceso de captura de CO <sub>2</sub> en plantas de generación de energía.....	8
1.2 Adsorción rápida con cambio de presión (RPSA).....	9
1.2.1 Descripción del proceso.....	9
1.2.2 Líneas de investigación actuales .....	11
1.2.2.1 Selección del adsorbente .....	12
1.2.2.2 Herramientas para la modelización. Uso de simuladores de procesos frente a programación matemática .....	14
1.3 Separación de CO <sub>2</sub> con membranas .....	16
1.3.1 Descripción del proceso.....	16
1.3.2 Líneas de investigación actuales .....	19
1.3.2.1 Selección del tipo de membrana .....	20
1.3.2.2 Herramientas para la modelización. Uso de simuladores de procesos frente a programación matemática .....	20
1.4 Sistemas híbridos basados en absorción-membrana para la captura de CO <sub>2</sub> .....	25
1.4.1 Descripción del proceso.....	25
1.4.2 Líneas de investigación actuales .....	26

1.5	Estructura de la tesis.....	28
<b>2</b>	<b>Modelado Matemático y Simulación del Proceso RPSA (Rapid Pressure Swing Adsorption) para la Captura de CO<sub>2</sub> a Partir de Gases Exhaustos</b>	<b>33</b>
2.1	Introducción .....	33
2.2	Selección del material adsorbente .....	36
2.3	Descripción del proceso .....	38
2.4	Desarrollo del modelo matemático.....	41
2.4.1	Implementación. Características matemáticas del modelo..	48
2.5	Caso de estudio. ....	49
2.5.1	Datos.....	49
2.5.2	Resultados y discusión. ....	50
2.5.3	Distribución espacial y temporal de las principales variables .....	56
2.5.3.1	Perfiles de presión y velocidad en estado estacionario cíclico (CCS).....	56
2.5.3.2	Variación de la recuperación, concentración y cantidad adsorbida de CO <sub>2</sub> con el número de ciclos.....	60
2.5.3.3	Variación de la concentración de CO <sub>2</sub> en fase sólida y gaseosa en la columna durante cada etapa.....	62
2.5.3.4	Perfil de la fuerza impulsora para la adsorción/desorción a diferentes instantes del ciclo y condición CSS .....	64
2.5.4	Análisis de la performance del proceso RPSA.....	66
2.6	Caso de estudio: Aplicación del proceso RPSA para captura de CO <sub>2</sub> de los gases efluentes de una planta de potencia de 100 MWg.....	72
2.7	Conclusiones y comentarios finales .....	74
2.8	Nomenclatura .....	76
<b>3</b>	<b>Síntesis y Diseño Óptimo del Proceso de Captura de CO<sub>2</sub> por Membranas. Modelo Matemático Basado en el Uso de Superestructuras</b>	<b>79</b>

3.1	Introducción .....	79
3.2	Descripción del proceso .....	82
3.2.1	Representación de la superestructura.....	82
3.3	Desarrollo del modelo matemático.....	88
3.3.1	Consideraciones generales .....	88
3.3.2	Modelo del proceso de membranas contra-corriente .....	89
3.3.3	Modelo de costo.....	94
3.3.4	Definición del problema de optimización.....	95
3.3.5	Consideraciones para la selección del tipo de modelo matemático: formulación NLP versus MINLP .....	96
3.4	Análisis resultados.....	99
3.4.1	Configuraciones óptimas versus configuraciones sub-óptimas .....	113
3.4.1.1	Comparación entre la solución óptima (4 etapas) y soluciones sub-óptimas (3 y 2 etapas) para 95 % de $R_{CO_2}$ y 98 % de $X_{CO_2}$ .....	115
3.4.2	Comparación de las soluciones obtenidas con resultados reportados en la literatura.....	119
3.5	Caso de estudio: Comparación de la performance entre los procesos RPSA y membranas para la captura de $CO_2$ de los gases efluentes de una planta de potencia de 100 MW <sub>g</sub> . .....	122
3.6	Conclusiones .....	123
3.7	Nomenclatura.....	126
<b>4</b>	<b>Optimización de Sistemas Híbridos para la Captura de <math>CO_2</math>: Procesos Basados en Membranas y Absorción Química Utilizando Aminas .....</b>	<b>129</b>
4.1	Introducción .....	129
4.2	Captura de $CO_2$ mediante sistemas híbridos constituidos por procesos basados en membranas y absorción química con aminas.....	135
4.2.1	Captura de $CO_2$ post combustión con sistemas de membranas .....	138
4.2.2	Captura de $CO_2$ post combustión con el proceso de absorción	

	química con aminas.....	138
4.3	Desarrollo del modelo matemático.....	140
4.3.1	Ecuaciones de acoplamiento entre ambos procesos.....	141
4.3.2	Modelo de costo.....	143
4.4	Definición del problema de optimización .....	151
4.5	Discusión de Resultados.....	152
4.6	Conclusiones y trabajos futuros.....	165
4.7	Nomenclatura.....	166
<b>5</b>	<b>Conclusiones y trabajos futuros</b>	<b>171</b>
5.1	Conclusiones .....	171
5.1.1	Capítulo 2.....	172
5.1.2	Capítulo 3.....	174
5.1.3	Capítulo 4.....	176
5.2	Trabajos futuros.....	177
<b>A.</b>	<b>Apéndice A</b>	<b>179</b>
A.1	Desarrollo del modelo matemático de la columna de absorción.....	179
A.2	Desarrollo del modelo matemático de la columna de regeneración.....	188
A.3	Nomenclatura.....	190
<b>B.</b>	<b>Apéndice B</b>	<b>193</b>
B.1	Configuraciones óptimas obtenidas con las tecnologías individuales.....	193
	<b>Bibliografía</b>	<b>198</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

1.1 Esquema de tecnologías de captura de CO <sub>2</sub> en plantas de generación de energía.(a) post-combustión, (b) pre-combustión y (c) oxi-combustión. ....	7
1.2 Esquema del proceso de captura de CO <sub>2</sub> mediante RPSA .....	10
1.3 Separación por membranas .....	17
1.4 Modelos de separación por membranas .....	18
2.1 Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> obtenidas experimentalmente por otros autores, para diferentes materiales adsorbentes a diferentes temperaturas. (a) 298 K, (b) 303 - 308 K, (c) 323 K.....	37
2.2 Comparación de datos experimentales de adsorción de CO <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> en zeolita 13X (Cavenati et al., 2004) .....	38
2.3 Representación de un ciclo RPSA constituido por tres etapas: Presurización, Purga y Despresurización. ....	39
2.4 Variación cualitativa de la presión vs tiempo en el tope y fondo de un lecho adsorbente RPSA .....	40
2.5 Diagrama UML del estudio de simulación llevado a cabo. ....	52
2.6 Representación esquemática del Caso #3. Resultados de los balances de materia de ambos trenes .....	56
2.7 Perfiles de velocidad y presión en función de la posición axial del lecho durante la etapa de Purga en la columna correspondiente al: (a) 1° tren de captura y (b) 2° tren de captura. ....	58
2.8 Perfiles de velocidad y presión en función de la posición axial del lecho durante la etapa de Despresurización en la columna correspondiente al: (a) 1° tren de captura y (b) 2° tren de captura. ....	59
2.9 Variación de la cantidad de CO <sub>2</sub> adsorbida con el tiempo para tres puntos de la columna (fondo z=0+, mitad z=L/2 y tope z=L-) y recuperación y concentración promedio de CO <sub>2</sub> : Columna correspondiente al (a) 1° tren; (b) 2° tren. ....	61

2.10 Fase sólida: variación de la cantidad de CO <sub>2</sub> adsorbida con el tiempo en el segundo tren durante tres ciclos diferentes. (N°3: estado no-estacionario; N°40: cercano a CSS; N°195: en CSS): (a) fondo z=0+; (b) tope z=L-.....	63
2.11 Fase gaseosa: variación de la fracción molar de CO <sub>2</sub> con el tiempo en el segundo tren durante tres ciclos diferentes (N°3: estado no-estacionario; N°40: cercano a CSS; N°195: a CSS): (a) fondo z=0+; (b) tope z=L-.....	64
2.12 Perfil axial de la cantidad de CO <sub>2</sub> adsorbida en la fase sólida y la fuerza impulsora de adsorción/desorción en el 2° tren a tres instantes diferentes del ciclo N°196 (en CSS): (a) después del comienzo del ciclo (presurización); (b) a la mitad del tiempo de ciclo (purga); (c) cerca del final del ciclo (despresurización). ....	65
2.13 Configuración de un tren de RPSA para el tratamiento de gases efluentes de una planta de combustión de carbón de 100MWg. ....	73
3.1 Superestructura de configuraciones alternativas propuesta por Qi y Henson (Qi y Henson, 1998) para tratamiento de gas natural y recuperación mejorada de petróleo (enhanced oil recovery). ....	84
3.2 Representación de la superestructura propuesta de configuraciones alternativas del proceso para captura de CO <sub>2</sub> .....	86
3.3 Representación esquemática de la etapa S de membranas .....	89
3.4 Variación del costo total anual mínimo (TAC) óptimo con la recuperación y concentración de CO <sub>2</sub> .....	102
3.5 Variación del costo total de inversión de capital (CAPEX) óptimo con R <sub>CO2</sub> y X <sub>CO2</sub> .....	103
3.6 Variación del costo total de operación (OPEX) óptimo con R <sub>CO2</sub> y X <sub>CO2</sub> .....	104
3.7 Variación de la contribución de los principales contribuyentes de costo al CAPEX (a) y OPEX (b) con la recuperación de CO <sub>2</sub> para concentraciones de CO <sub>2</sub> de 92, 95 y 98 %.....	105
3.8 Variación del área total de membrana (TMA) con R <sub>CO2</sub> y X <sub>CO2</sub> .....	106
3.9 Variación de la presión óptima en las corrientes de retenido (PH) con l R <sub>CO2</sub> y X <sub>CO2</sub> .....	107

3.10 Variación de la potencia recuperada en el expensor ( $W_E$ ) óptima con $R_{CO_2}$ y $X_{CO_2}$ .	108
3.11 Variación de la potencia total (TW) óptima con $R_{CO_2}$ y $X_{CO_2}$ .....	109
3.12 Variación de la potencia neta total (TNW) óptima con $R_{CO_2}$ y $X_{CO_2}$ .....	109
3.13 Variación del caudal óptimo de retenido expandido en el expensor con $R_{CO_2}$ y $X_{CO_2}$ .....	110
3.14 Variación del caudal total óptimo de permeado comprimido con $R_{CO_2}$ y $X_{CO_2}$ .....	110
3.15 Variación de la concentración óptima de $CO_2$ en la corriente de permeado ( $X_{CO_2,s}^P$ ) en las etapas SI y SIII con la recuperación y concentración de $CO_2$ (conc. de $CO_2$ de 90 a 93 %, 2 etapas). .....	111
3.16 Variación de la concentración óptima de $CO_2$ en el permeado ( $X_{CO_2,s}^P$ ) en las etapas SI, SIII y SIV con la recuperación y concentración de $CO_2$ (conc. de $CO_2$ de 94 a 96 %, 3 etapas).....	111
3.17 Variación de la concentración óptima de $CO_2$ en el permeado ( $X_{CO_2,s}^P$ ) en todas las etapas con la recuperación y concentración de $CO_2$ (conc. de $CO_2$ 97 y 98 %, 4 etapas). .....	112
3.18 Variación del área total de intercambio de calor (THTA) óptima con $R_{CO_2}$ y $X_{CO_2}$ ..	112
3.19 Solución óptima obtenida para 95 % de recuperación de $CO_2$ y 92 % de concentración de $CO_2$ .....	113
3.20 Solución óptima obtenida para 95 % de recuperación de $CO_2$ y 95 % de concentración de $CO_2$ .....	114
3.21 Solución óptima obtenida para 95 % de recuperación de $CO_2$ y 98 % de concentración de $CO_2$ .....	114
3.22 Configuración de la solución sub-óptima obtenida para 95 % de recuperación de $CO_2$ y 98 % de concentración (3 etapas).....	116
3.23 Configuración de la solución sub-óptima obtenida para 95 % de recuperación de $CO_2$ y 98 % de concentración (2 etapas).....	116
3.24 Configuraciones de membranas estudiadas por (Zhai y Rubin, 2011): (a) Dos etapas con reciclaje de permeado y (b) Dos etapas/dos trenes considerando “ <i>air sweep</i> ”. ..	120

3.25 Configuración óptima de membranas para el tratamiento de gases efluentes de una planta de 100 MWg. ....	123
4.1 Configuración del sistema híbrido Membrana-Absorción química estudiado.....	137
4.2 Esquema típico del proceso de absorción química con aminas para la separación de CO <sub>2</sub> a partir de gases efluentes de una planta de potencia.....	138
4.3 Fronteras de los diferentes sistemas que componen al proceso híbrido.....	141
4.4 Costo total anual específico de los sistemas independientes (absorción química y membranas).....	152
4.5. Comparación del costo total anual específico del sistema híbrido y los sistemas independientes.....	155
4.6. Distribución del costo total anual en función de la composición de la alimentación fresca. ....	156
4.7. Distribución de los costos de inversión ( $I_{k,eq}$ ) en función de la composición de la alimentación fresca.....	158
4.8. Distribución del costo operativo variable (VOC) en función de la composición de la alimentación fresca.....	158
4.9. Recuperación y concentración de los componentes del sistema híbrido .....	159
4.10. Flujos y dimensiones del sistema híbrido óptimo para una alimentación fresca con 19% de CO <sub>2</sub> .....	164
A.1 Esquema del proceso de absorción química con aminas.....	179
A.2 Esquema de una etapa genérica.....	180
B.1 Flujos y dimensiones del sistema de membranas óptimo para una alimentación fresca con 19% de CO <sub>2</sub> .....	195
B.2 Flujos y dimensiones del sistema de absorción química con aminas óptimo para una alimentación fresca con 19% de CO <sub>2</sub> .....	197



## ÍNDICE DE TABLAS

1.1. Principales características y diferencias entre los ciclos PSA y RPSA .....	16
2.1 Valores de los parámetros adoptados en la simulación .....	50
2.2 Resultados de corridas de simulaciones seleccionadas obtenidas a 320 K utilizando un solo lecho RPSA. ....	53
2.3 Parámetros de operación y datos de entrada para el proceso RPSA con dos trenes sucesivos .....	54
2.4 Resultados de simulación para el proceso RPSA con dos trenes sucesivos .....	55
2.5 Resultados reportados en (Dantas et al., 2011b) para una mezcla de CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> en un proceso PSA de una sola columna con 4 etapas usando zeolita 13X (Q <sub>alim</sub> : 3.0 SLTP). .....	69
2.6 Resultados reportados en la literatura para procesos VPSA con 2 trenes sucesivos usando zeolita 13X (para comparación).....	69
2.7 Resultados reportados en la literatura para diferentes ciclos PSA usando zeolita 13X (para comparación). ....	71
3.1 Estimación de costos de inversión, operación y mantenimiento (Van Der Sluijs et al., 1992; Zhai y Rubin, 2011; Zhao et al., 2010).....	94
3.2 Valores de parámetros y datos de entrada para la optimización.....	100
3.3 Comparación de configuraciones óptimas y sub-óptimas .....	118
3.4 Comparación de los resultados de optimización con resultados reportados (500 m <sup>3</sup> /s caudal de alimentación, 13 % concentración de CO <sub>2</sub> , 90 % de recuperación de CO <sub>2</sub> ) .....	119
3.5 Fórmulas utilizadas para estimar la potencia equivalente de los procesos de captura de CO <sub>2</sub> por absorción química con aminas.....	121
3.6 Comparación del requerimiento de potencia entre sistemas de captura de CO <sub>2</sub> basados en membranas y por absorción química con aminas (90 % de recuperación de CO <sub>2</sub> )....	122
4.1 Valores de parámetros y datos de entrada para la optimización (Zhai y Rubin, 2011).....	135

4.2 Parámetros y datos de entrada del proceso de absorción química con aminas (Mores et al., 2012).....	139
4.3 Coeficientes para la estimación del capital de inversión total (CAPEX <sub>k</sub> ) del sistema híbrido de captura de CO <sub>2</sub> .....	146
4.4 Características de los equipos usados para la estimación del costo de inversión por equipo (Seider et al., 2008) .....	148
4.5 Coeficientes empleados en el cálculo del costo de operación y mantenimiento (OPEX <sub>k</sub> ) del sistema híbrido. ....	149
4.6 Número de operadores (Op.) por equipo (Henao, 2005).....	150
4.7. Costos de servicios auxiliares (M\$/año) para distintas composiciones de la alimentación fresca.....	160
4.8. Costos de inversión (M\$/año) para distintas composiciones de la alimentación fresca. ....	161
4.9. Distribución de costos para una alimentación con 19% de CO <sub>2</sub> .....	163
B.1. Distribución de costos del sistema de membranas para una alimentación con 19% de CO <sub>2</sub> .....	194
B.2. Distribución de costos del sistema de absorción química para una alimentación con 19% de CO <sub>2</sub> .....	196

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO<sub>2</sub>. GENERALIDADES

#### 1.1.1 GENERACIÓN DE ENERGÍA, EFECTO INVERNADERO Y CAMBIO CLIMÁTICO

El uso de combustibles fósiles como fuente de energía es el principal contribuyente al cambio climático, por medio de la liberación de grandes cantidades de gases de efecto invernadero (GEI's), de los cuales el más importante es el dióxido de carbono CO<sub>2</sub>.

En 2010, el sector energético contaba con el 49 % de todas las emisiones de GEIs (Olivier et al., 2012) y 35 % de las emisiones antropogénicas de GEIs, lo que lo convierte en el sector que más contribuye a las emisiones globales. A pesar de la convención sobre cambio climático de las Naciones Unidas (United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC) y el protocolo de Kyoto, las emisiones anuales de GEIs provenientes del sector energético aceleraron su crecimiento desde un 1.7 % por año en 1990-2000, a 3.1 % en 2000-2010. Los principales contribuyentes a esta tendencia son el rápido crecimiento económico (con mayor demanda de potencia, calor y servicios de transporte asociados) y un incremento en la proporción de carbón en la matriz energética mundial.

En 2012, el sector emitió un 6 % más (18 Gtn<sub>CO<sub>2</sub>eq</sub>) que en 2010 (BP, 2013). En 2010, 44 % de las emisiones de CO<sub>2</sub> a partir de combustibles fósiles corresponden a carbón, 36 % a fuel-oil, y 20 % a gas (OECD/IEA, 2012). Las emisiones del sector eléctrico y de generación de calor

contribuyeron en un 75 % del incremento de la última década, seguidas por un 16 % por la producción y transmisión de fuel y un 8 % por refinamiento de petróleo.

En el año 2015 se registraron las temperaturas medias globales más elevadas desde 1880 (las temperaturas promedio en el mar y en la superficie terrestre  $0.74^{\circ}$  y  $1.33^{\circ}\text{C}$  mayores que la temperatura promedio del siglo XX, respectivamente). En contraste, en ese año, las emisiones globales de  $\text{CO}_2$  a partir de combustión de combustibles fósiles, producción de cemento y otros procesos disminuyeron un 0.1 % en comparación con 2014 (Olivier J.G.J., et al., 2016). Esta desaceleración en las emisiones desde 2012 es el reflejo de los cambios estructurales en la economía global, así como mejoras en eficiencia y cambios en la matriz energética de los principales contribuyentes a las emisiones (China y EE.UU.).

Las evidencias del cambio climático están a la luz, el aumento de la temperatura media global, derretimiento de los hielos polares, inundaciones seguidas de grandes períodos de sequías. El desafío consiste en desarrollar tecnologías sustentables que sean de producción “limpia” y de fácil acceso para toda la humanidad.

El “efecto invernadero” es un proceso natural de la atmósfera, en el cual ésta actúa como filtro de la radiación solar, reteniendo parte de la energía lo que hace que durante las horas de oscuridad la temperatura no disminuya excesivamente, permitiendo que nuestro planeta sea habitable. Esta barrera o filtro se constituye por los llamados gases de efecto invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , Metano, etc.) que surgen tanto de procesos naturales como antropogénicos. Un aumento excesivo de estos gases en la atmósfera se traduce en un aumento de la temperatura media global del planeta, ya que se incrementa la capacidad de retención de energía.

En el peor de los escenarios presentados por el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático en su 5° Reporte de Evaluación (IPCC 2014) (Edenhofer et al., 2014) se estima que la temperatura aumentaría alrededor de  $4.7^{\circ}\text{C}$  para el año 2100, mientras que la alternativa más optimista plantea que el aumento se mantendrá por debajo de los  $2^{\circ}\text{C}$ . En las diferentes cumbres y convenciones sobre el cambio climático se propuso como objetivo principal para el año 2050 limitar las emisiones de  $\text{CO}_2$  para que el aumento de la temperatura media no supere los  $2^{\circ}\text{C}$ .

La matriz energética actual se basa principalmente en las fuentes fósiles de energía, siendo el carbón y el gas natural los principales contribuyentes (OECD/IEA, 2015) mientras que la pre-

---

---

sencia de las fuentes “verdes” es del orden del 5%, entendiendo como fuentes verdes aquéllas que sólo contaminan durante la manufactura de sus constituyentes. Según lo publicado en el reporte sobre energía del fondo mundial para la naturaleza (WWF, 2011, n.d.) las tecnologías renovables que se postulan como las más prometedoras son: geotérmica, solar, eólica, mareomotriz e hidroeléctrica. En particular, la energía solar se postula como la más importante para reemplazar a los combustibles fósiles en la matriz energética. Algunas estimaciones indican que para 2050 podrá representar un 50 % del suministro total de energía eléctrica mundial mientras que la generación mareomotriz puede llegar a abastecer el 1 %. Por su parte, la generación hidroeléctrica - la más desarrollada en la actualidad - y la generación eólica proveen, respectivamente, alrededor de un 20 % y un 2 % de la demanda energética.

Las fuentes renovables de energía son una alternativa sustentable a las fuentes fósiles, es una solución plausible al cambio climático así como a la crisis energética. Sin embargo, incluso las perspectivas energéticas futuras más optimistas muestran una presencia significativa de las fuentes fósiles. Es por ello que resulta necesario idear un plan de acción para la pronta incorporación de sistemas de captura de gases de efecto invernadero a las plantas de generación de energía que se encuentran actualmente en funcionamiento, para disminuir las emisiones en un corto/mediano plazo, mientras se desarrollan e instalan las nuevas fuentes energéticas.

El cambio climático y sus consecuencias presentan una de las mayores amenazas para el medio ambiente, así como para la economía y para las sociedades actuales y futuras. Resulta evidente que no podemos hablar de disminución de los GEIs sin incluir cambios en la matriz energética, pero resulta imprescindible mantener una provisión de energía continua, a un precio accesible a todos los consumidores. La mitigación disminuye los efectos anticipados del cambio climático así como los riesgos de impactos extremos, es por ello que forma parte de una política estratégica amplia que incluye la adaptación al impacto climático. Como consecuencia de los largos tiempos de vida de los GEIs en la atmósfera y su mezcla a través de la atmósfera global, la cooperación internacional en políticas de mitigación juega un rol especial. En consecuencia, se deben tomar medidas sobre las emisiones actuales, preparando el terreno para nuevas tecnologías no contaminantes y más eficientes.

### 1.1.2 TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>

La integración de procesos de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CAC) a plantas de generación de potencia puede ayudar a reducir las emisiones de GEIs, provenientes de fuentes puntuales, en alrededor de un 85-90 % (Leung et al., 2014) en el corto/mediano plazo. Estos procesos consisten la separación del CO<sub>2</sub> generado por la combustión de carbón, gas natural (combustibles fósiles primarios) o biomasa; luego la corriente concentrada en CO<sub>2</sub> es comprimida a una presión adecuada para su transporte (líquido o fluido supercrítico) hasta su lugar de almacenamiento.

Existen diferentes procesos para la captura de CO<sub>2</sub>, en distintas fases de desarrollo tecnológico, entre ellos los principales son: absorción química utilizando aminas, adsorción con cambio de presión (*PSA, de su acrónimo Pressure Swing Adsorption*) y temperatura (*TSA, de su acrónimo Temperature Swing Adsorption*), separación con membranas, y destilación criogénica. Por su parte, las opciones que se encuentran en desarrollo para la disposición final del CO<sub>2</sub> son: el almacenamiento geológico, el almacenamiento oceánico, y la mineralización (Leung et al., 2014; Liang et al., 2016; Olajire, 2010; Pires et al., 2011; Sreenivasulu et al., 2015).

Las tecnologías disponibles involucran procesos basados en transformaciones físicas o químicas. En la absorción química, el CO<sub>2</sub> presente en la corriente de gas a tratar reacciona con un solvente que puede ser una amina -como por ejemplo monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA), entre otras- y la corriente de gas tratada es emitida al ambiente. Luego en el proceso de regeneración del solvente (o proceso de desorción del CO<sub>2</sub>), el CO<sub>2</sub> se separa del solvente para su compresión y disposición final. En la actualidad, esta tecnología es considerada la tecnología de referencia. Una de las ventajas de ésta es que permite tratar corrientes con bajas concentraciones de CO<sub>2</sub>, característica típica de la corriente de gases exhaustos generada en las plantas de potencia que emplean combustibles fósiles (3.2-4.2 % de CO<sub>2</sub> en plantas de generación que utilizan gas natural y 12-14 % en plantas que utilizan carbón), mientras que, su principal desventaja es el alto requerimiento energético de la etapa de regeneración del solvente.

En los procesos basados en adsorción, se utilizan materiales sólidos capaces de adsorber el CO<sub>2</sub> tales como carbón activado, zeolitas, materiales mesoporosos, alúminas e hidrocalcitas. El

---

---

proceso de adsorción se basa en la variación de la capacidad adsorbente del sólido con las condiciones de operación (cambios de presión y/o temperatura), por ejemplo en un proceso PSA un aumento en la presión del lecho relleno con el adsorbente Zeolita 13X favorece la adsorción de CO<sub>2</sub>, mientras que para desorberlo y regenerar el lecho adsorbente la presión debe disminuir; esto se repite en ciclos logrando así obtener alternativamente dos corrientes, una rica y otra pobre en CO<sub>2</sub>. De forma similar se puede operar utilizando como fuerza impulsora la variación de la temperatura del lecho, proceso que se conoce como adsorción con cambio de temperatura (TSA).

Los sistemas de captura con membranas operan por acción de una diferencia de presión a ambos lados de la membrana, lo que permite el transporte selectivo de CO<sub>2</sub> a través de las mismas. Esta tecnología es aplicable a corrientes gaseosas con concentraciones de CO<sub>2</sub> mayores a un 12 % en volumen (por ej. los gases exhaustos procedentes de plantas de combustión de carbón). Aunque se requieren presiones de operación muy elevadas, es un sistema con un gran potencial de aplicación.

La destilación criogénica consiste en una serie de etapas de compresión, enfriamiento y expansión. Esta tecnología es apropiada para tratar corrientes altamente concentradas en CO<sub>2</sub>, en las que el objetivo fundamental es la separación de impurezas, esta tecnología resulta costosa debido al elevado consumo energético de los compresores y a los costos de instalación de los equipos, que al operar a temperaturas por debajo de la atmosférica deben estar perfectamente aislados.

En todos los sistemas mencionados, la eficiencia de separación depende de la presión parcial de CO<sub>2</sub>. Inicialmente, se puede afirmar que el proceso de absorción química con aminas es el que resulta más eficaz para el tratamiento de corrientes gaseosas con bajas presiones parciales de CO<sub>2</sub>, mientras que los procesos de separación con membranas, la criogenación, la adsorción y la absorción química con carbonato de potasio son preferidos para tratar corrientes gaseosas en las cuales la presión parcial de CO<sub>2</sub> es más elevada.

### 1.1.3 CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EN PLANTAS DE GENERACIÓN DE ENERGÍA

En la Figura 1.1 se representan los métodos de captura de dióxido de carbono a partir de gases efluentes de plantas de generación de energía. Según la etapa del proceso de generación en la que se aplican se clasifican en:

a) **Post-combustión:** Se realiza la separación del CO<sub>2</sub> de los gases exhaustos resultantes de la combustión, compuestos básicamente por nitrógeno, oxígeno, agua y dióxido de carbono. Dependiendo de las condiciones de estos gases (composición, presión y temperatura) se pueden seleccionar diferentes métodos, entre ellos el más ampliamente desarrollado es el de absorción química con aminas, pero también se pueden aplicar los procesos de separación con membranas, separación por adsorción con cambio de presión y temperatura. La ventaja principal reside en que esta tecnología puede acoplarse a la mayoría de las plantas de generación existentes sin modificaciones estructurales importantes, pues se incorpora al final de la línea de producción de energía.

b) **Pre-combustión:** el combustible gaseoso, sólido o líquido se convierte en una mezcla de hidrógeno (H<sub>2</sub>) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), por medio del proceso conocido como “reforming” del gas natural o “gasificación” del carbón. El hidrógeno se utiliza como combustible, generando sólo vapor de agua como efluente y el CO<sub>2</sub> se separa para su almacenamiento. Específicamente, la elevada presión parcial de CO<sub>2</sub> en la mezcla H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> permite la separación del mismo por medio de absorción química, adsorción o utilizando membranas. Por otro lado, esta característica reduce el requerimiento energético en la etapa de compresión. Luego, la corriente enriquecida en H<sub>2</sub> se mezcla con O<sub>2</sub> proveniente de la unidad separadora de aire y se expande en una turbina de gas de hidrógeno, mientras que el CO<sub>2</sub> se comprime para su transporte. En particular, los sistemas de generación de electricidad con ciclos combinados de gasificación integrada de carbón (*CCGI*) se encuentran actualmente en desarrollo.

c) **Oxi-combustión:** En estos procesos se utiliza oxígeno puro para la combustión, generando una corriente de gases exhaustos rica en CO<sub>2</sub> (aprox. 80 % v/v) y vapor de agua, lo que facilita su posterior separación. Luego, el vapor de agua se separa fácilmente por condensación y el CO<sub>2</sub> se comprime para su transporte. Este proceso, al igual que la pre-combustión, requiere

---



disposiciones especiales para el proceso de combustión y la producción de  $O_2$  puro, siendo de esta forma un proceso muy caro y con un elevado requerimiento energético. Si bien constituye una tecnología altamente prometedora, su aplicación en grandes industrias es aún un nuevo concepto.

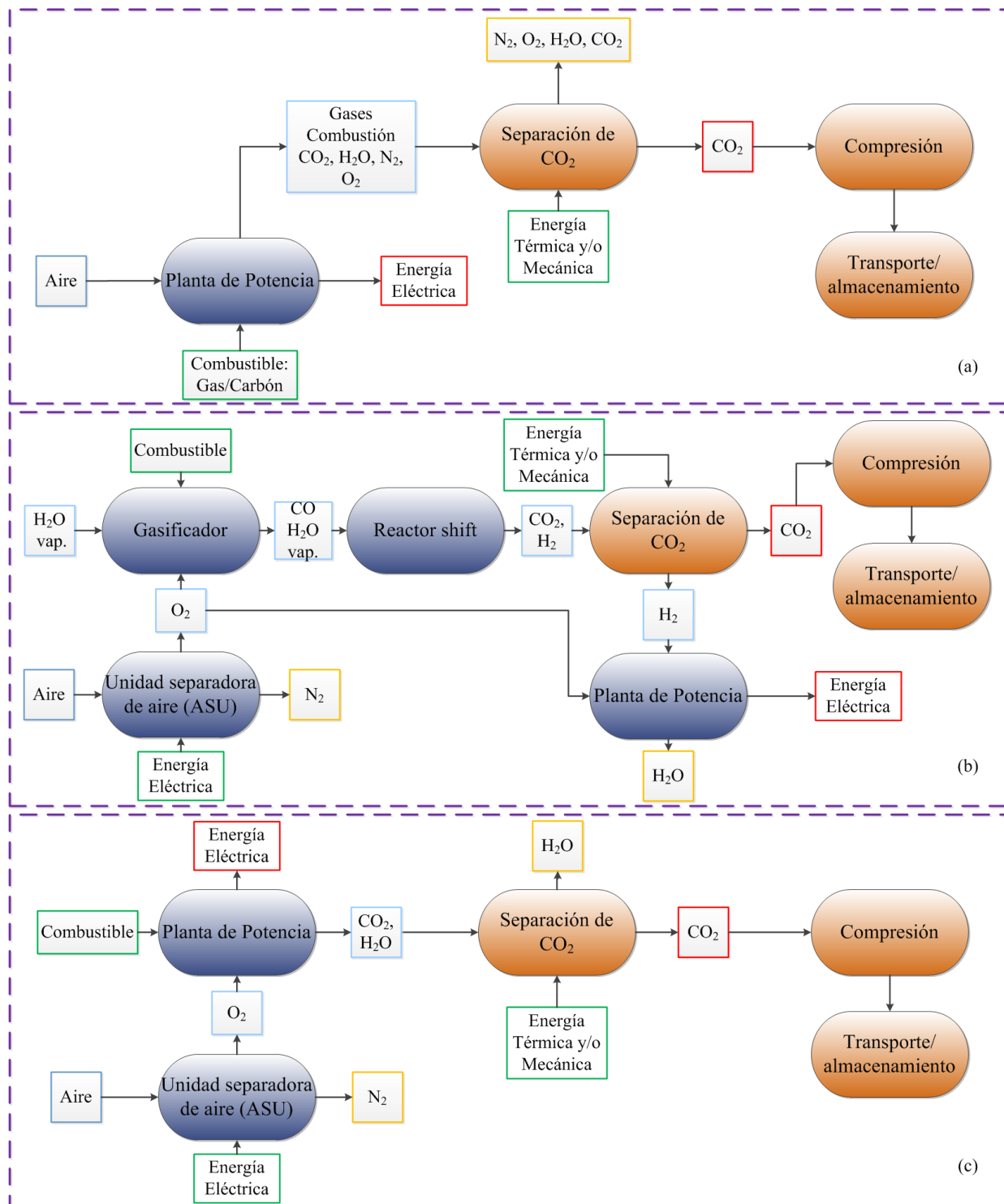


Figura 1.1 Esquema de tecnologías de captura de  $CO_2$  en plantas de generación de energía.(a) post-combustión, (b) pre-combustión y (c) oxi-combustión.

Estas tecnologías no representan la solución definitiva al cambio climático, ya que se debe tener en cuenta el almacenamiento seguro y a prueba de fugas para el CO<sub>2</sub> capturado, pero representan la solución más inmediata a la liberación indiscriminada de grandes caudales de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

#### 1.1.4 CRITERIOS DE SELECCIÓN DEL PROCESO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EN PLANTAS DE GENERACIÓN DE ENERGÍA

Desde el punto de vista técnico, la selección adecuada de un sistema de captura de CO<sub>2</sub> en el sector energético, depende del tipo de combustible utilizado (sólido, líquido o gas) y de las condiciones del gas a ser tratado (concentración de CO<sub>2</sub> y volumen de gas). En función de las posibles aplicaciones de la corriente concentrada de CO<sub>2</sub> (transporte, almacenamiento, producto con valor agregado, etc.), también debe considerarse, el tamaño de la planta, la disponibilidad y complejidad del sistema, la posibilidad y conveniencia de su implementación en las plantas existentes, etc. Al realizar un análisis económico, se considera el costo de mitigación (medida normalizada del costo de generación con respecto a la cantidad de dióxido capturada), el cual se ve significativamente influenciado por el precio del combustible. La mayoría de los proyectos de base en el área energética predicen un incremento marcado en la utilización de carbón, el cual ya es uno de los combustibles de mayor crecimiento con un consumo creciente en un 50 % entre los años 2000 y 2010 (IEA, 2011). El futuro del carbón se sustenta, en particular, en las grandes economías emergentes como China e India, así como en la difusión de tecnologías que permiten la combustión de dicho combustible con menores emisiones (Olivier et al., 2012). Las plantas de generación a partir de carbón representan casi un 50 % del suministro eléctrico de EE.UU. y proveen cerca de un tercio de las emisiones de CO<sub>2</sub>. La adición de un sistema de captura de CO<sub>2</sub> basado en la absorción química por aminas a las plantas de combustión de carbón acarrearía un incremento en alrededor de un 70-80 % en el costo de electricidad y además se incurriría en un 25-40 % de penalidad energética. Así también, la adición de esta tecnología de captura basada en absorción química con aminas duplica el consumo de agua de la planta de generación. Como consecuencia

---

---

de estas desventajas, el Departamento de Energía de EE.UU. está incentivando de manera intensiva la investigación y desarrollo de sistemas de captura avanzados (Zhai y Rubin, 2013).

A pesar de que los altos consumos de energía térmica (vapor necesario para la regeneración del solvente) y electricidad (funcionamiento de compresores, bombas, sopladores) y de las consecuencias ambientales debidas a la degradación del solvente, que desalientan su utilización, la absorción química con aminas es la tecnología con mayor desarrollo y aplicabilidad a corrientes gaseosas diluidas de CO<sub>2</sub> en un horizonte de tiempo cercano.

Es por ello, que surge el interés de ampliar el estudio de la captura de CO<sub>2</sub> a otras tecnologías que puedan competir con la absorción química, disminuyendo sus impactos negativos. Tanto los sistemas de separación con membranas, como los sistemas de adsorción (PSA, TSA, VPSA, RPSA) han sido ampliamente utilizados en la industria para la separación de diferentes mezclas gaseosas.

Por este motivo y dada la importancia de la investigación y desarrollo en este campo, se ha seleccionado a los procesos de separación RPSA y por membranas para su estudio particular, y en combinación con el sistema convencional de absorción con aminas, constituyendo así sistemas híbridos de separación.

## 1.2 ADSORCIÓN RÁPIDA CON CAMBIO DE PRESIÓN (RPSA)

### 1.2.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La Figura 1.2 presenta un esquema del proceso de captura de CO<sub>2</sub> mediante RPSA. El mismo está constituido por tres etapas fundamentales: presurización, despresurización y purga. La torre de adsorción consiste en un lecho empacado conteniendo el material adsorbente sólido, el cual es atravesado por la corriente de gases efluentes de la planta de generación.

**Presurización.** La corriente de gases efluentes a alta presión ingresa a la columna. La elevada presión favorece la adsorción de CO<sub>2</sub> en la superficie del adsorbente sólido, saliendo por el tope de la columna un producto libre de CO<sub>2</sub> que puede ser liberado al ambiente. La presencia de ciertas sustancias en la corriente gaseosa, tales como gases ácidos, oxígeno, cenizas y agua, interfieren en

la performance del proceso, por lo que necesariamente deben eliminarse antes de ingresar al sistema de captura.

Si bien, la temperatura de salida de los gases de combustión es elevada, este proceso puede operar en esas condiciones sin mayores inconvenientes. Se debe incorporar un compresor, para elevar la presión de los gases de alimentación para lograr la fuerza impulsora necesaria para la separación así como vencer la caída de presión a lo largo del lecho.

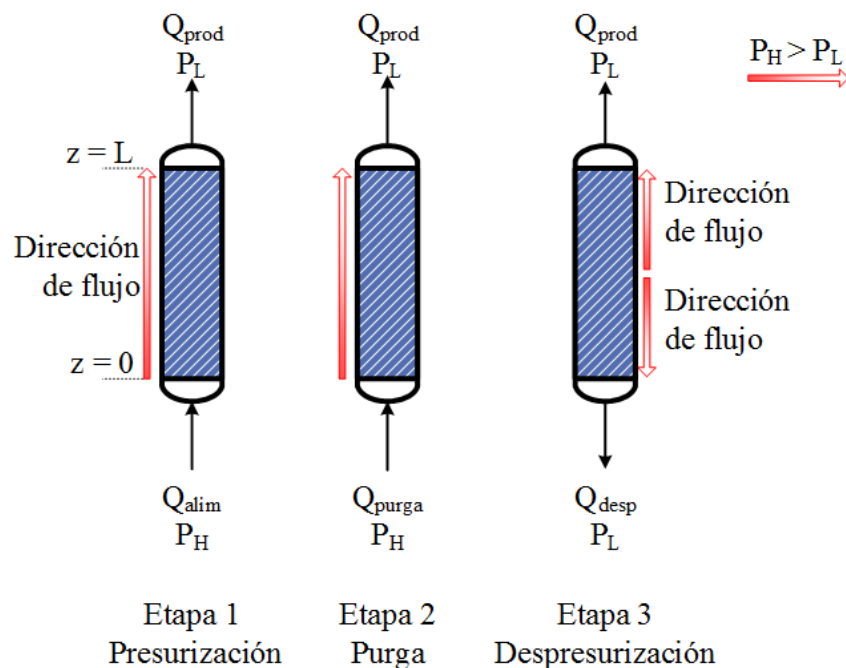


Figura 1.2 Esquema del proceso de captura de CO<sub>2</sub> mediante RPSA

**Despresurización.** Por medio de la apertura de una válvula se libera la presión en el lecho, lo que permite la regeneración del adsorbente debido a la desorción del CO<sub>2</sub>. Se produce una corriente gaseosa concentrada o “rica” en CO<sub>2</sub>. En esta etapa se evidencia un “quiebre” en el interior del lecho generándose flujos en direcciones opuestas. Uno, el de la corriente “rica” en CO<sub>2</sub>, en dirección al extremo inferior de la columna, mientras que por el extremo superior continúa liberándose una corriente “limpia” de CO<sub>2</sub>.

**Purga.** Parte de la corriente concentrada en CO<sub>2</sub> se recircula para favorecer su adsorción en el lecho. De este modo se produce un incremento en la presión parcial de CO<sub>2</sub> en el lecho, lo que

---

influye directamente sobre la fuerza impulsora, provocando una mayor adsorción de este componente en la superficie del sólido.

**Compresión final del CO<sub>2</sub>.** La corriente concentrada de CO<sub>2</sub> se somete a sucesivas etapas de compresión e inter-enfriamiento con el fin de llevarla hasta 13.75 MPa, que es la presión necesaria para su transporte por tuberías (Zhai y Rubin, 2013). Esta etapa es común a todos los procesos de captura de CO<sub>2</sub>, cómo puede apreciarse en la Figura 1.1.

### 1.2.2 LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN ACTUALES

Existen muchos trabajos que estudian diferentes configuraciones de los procesos de adsorción impulsados por variaciones en la presión (PSA, PVSA), temperatura (TSA) y electricidad (ESA), presentando alternativas viables para la separación de gases. Su consumo de energía es relativamente bajo comparado con otras tecnologías, como la separación de CO<sub>2</sub> usando absorción química con aminas. Este tipo de tecnologías se aplicó originalmente en los años 40 para secado de aire. Durante los 80 recibieron una atención especial y alcanzaron una implementación comercial exitosa (Ruthven et al., 1994). A partir de allí, se han realizado esfuerzos significativos en diferentes áreas de investigación, desde trabajos experimentales en el laboratorio y en planta piloto al estudio de aspectos teóricos y modelado matemático para simulación y optimización.

La captura de CO<sub>2</sub> por adsorción es promovida por fuerzas intermoleculares sólido-gas. Se han empleado variaciones en la presión, temperatura y cambios electrotérmicos para impulsar el proceso de adsorción-desorción tanto química como físicamente. Su velocidad y efectividad son dictadas por la polaridad, superficie, tamaño de poros y espaciado de los adsorbentes seleccionados.

A pesar que una amplia variedad de adsorbentes han sido probados para la captura de CO<sub>2</sub> por post-combustión, aún no se han empleado a escala comercial. No obstante se estima que tienen un gran potencial debido a que presentan grandes ahorros energéticos frente a los absorbentes líquidos. El desafío principal de este tipo de tecnologías es mejorar la eficiencia térmica de los materiales adsorbentes, minimizando los problemas de desgaste físico, mejorando su tiempo de funcionamiento y la selección de contactores apropiados.

Los procesos de adsorción PSA, VPSA, TSA o ESA se han implementado en diversas aplicaciones industriales, sin embargo las características de los gases de combustión de las plantas de generación que manejan combustibles fósiles (baja concentración de CO<sub>2</sub>; elevado contenido de O<sub>2</sub> - aire en exceso - y altos volúmenes de gas a tratar), definen un desafío importante. La implementación a gran escala requiere mayores desarrollos, tanto desde el punto de vista de diseño y construcción como en la operación de la planta, con el fin de disminuir la penalidad energética, mejorar la eficiencia global del proceso y cumplir con las regulaciones medioambientales. Durante los últimos años, se han realizado diversas actividades de investigación relacionadas a la captura de dióxido de carbono, abarcando diferentes áreas fuertemente interrelacionadas, que incluyen tanto estudios en laboratorio y planta piloto como el desarrollo e implementación de modelos matemáticos en computadoras. A continuación se describen algunos de los trabajos desarrollados, referidos en particular a la selección del material adsorbente, el trabajo experimental y el empleo de modelos matemáticos para la simulación y optimización del proceso de adsorción en estudio.

#### 1.2.2.1 SELECCIÓN DEL ADSORBENTE

Existen numerosos artículos en donde se investiga el modelado y la determinación experimental de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>, el desarrollo de nuevos materiales adsorbentes y el estudio del fenómeno de transferencia de materia y propiedades de transporte en diferentes adsorbentes, a temperaturas elevadas y temperatura ambiente, a alta presión y a presión atmosférica (Andersen et al., 2013; Bhatta et al., 2015; Cavenati et al., 2004; Dang et al., 2013; Dantas et al., 2011a, 2011b; Dasgupta et al., 2012; Gil et al., 2015; He et al., 2012; Hu et al., 2014; Jiang et al., 2013; Lee et al., 2011; Li et al., 2014; Liu et al., 2012; Schell et al., 2013; Todd y Webley, 2006; Wang et al., 2012; Xiao et al., 2011; Yoo et al., 2013; Zhang et al., 2009). Recientemente fue publicada una reseña sobre adsorbentes sólidos para captura de CO<sub>2</sub> (Lee y Park, 2015).

Se selecciona un adsorbente sólido el cual captura el CO<sub>2</sub> en su superficie, por lo que los principales criterios de selección del material adsorbente son: gran superficie específica, elevada selectividad, que permita una fácil regeneración, como así también su costo y disponibilidad. Los adsorbentes utilizados comúnmente incluyen tamices moleculares, carbón activado, zeolitas, óxidos de calcio, hidrotalcitas y zirconato de litio.

---

---

Actualmente se está trabajando exhaustivamente en el desarrollo de nuevos materiales adsorbentes y la posibilidad del uso combinado de los mismos. Diferentes tipos de monolitos de fibras de carbono y carbones activados han sido reportados para su uso en ESA y PSA (An et al., 2011; Pellerano et al., 2009; Rezaei y Webley, 2010). La zeolita 13X y zeolita de HTC basada en  $K_2CO_3$ , chabazita de calcio y hidrotalcitas (materiales arcillosos) han sido empleados con éxito como adsorbentes a elevadas temperaturas. Su capacidad de adsorción se corresponde con 2.5 mmol/g y exhiben una estabilidad térmica elevada y actividad sobre un amplio rango de temperaturas (Aschenbrenner et al., 2011). En la literatura consultada se presenta una amplia gama de adsorbentes utilizada en los distintos procesos de adsorción, a la hora de aplicar estos procesos de separación a gran escala, los micro y mesoporosos resultan ser los más promisorios.

Las zeolitas son aluminosilicatos porosos, cristalinos, y se caracterizan por poseer una elevada estabilidad térmica y química, factores que, a priori, hacen de estos materiales excelentes candidatos para su uso como adsorbente en la captura de  $CO_2$ . En comparación con los procesos de absorción basados en soluciones acuosas de aminas, las zeolitas aplicadas en prototipos a pequeña escala muestran una mayor rapidez en la adsorción de  $CO_2$  y una menor penalización energética en el proceso. A pesar de las ventajas mencionadas, en general las zeolitas se saturan rápidamente con humedad procedente del efluente industrial debido a su carácter hidrófilo, con la consiguiente pérdida en la capacidad de adsorción con el tiempo. Otro inconveniente de las zeolitas está relacionado con su química superficial, la presencia de fuertes interacciones específicas debidas al momento cuadrupolar de la molécula de  $CO_2$  (elevada entalpía de adsorción de  $CO_2$ ) da lugar a una fuerte adsorción y, consecuentemente, a una elevada temperatura de desorción (entre 120-150 °C aprox.), dificultando la regeneración del material. Estas limitaciones obligan a diseñar nuevas zeolitas donde se combine un mayor control de las propiedades químicas de la superficie, con elevada robustez, bajo costo y presencia de una estructura bien desarrollada, típica de las zeolitas convencionales.

Otro material con elevado interés para la captura de  $CO_2$  es el carbón activado. Estos materiales están constituidos por micro-dominios de grafito desorganizados formando un entramado de canales y/o poros de dimensiones variables. Los materiales de carbón activado se preparan principalmente por tratamientos de pirólisis de precursores de carbón (ej. materiales lig-

nocelulósicos, resinas, etc.), seguido de un tratamiento de activación física y/o química hasta alcanzar la porosidad deseada. A diferencia de las zeolitas, los materiales de carbón activado presentan una entalpía de adsorción de CO<sub>2</sub> bastante más baja y, por lo tanto, presentan una menor capacidad de adsorción a bajas presiones relativas.

Sin embargo, la mayor porosidad y superficie específica de los materiales de carbón activado frente a las zeolitas hace que estos materiales sean mucho más atractivos para procesos de adsorción de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica y a elevadas presiones como es el caso de procesos de pre-combustión donde las presiones de trabajo son elevadas (Silvestre-Albero et al., 2014).

En particular la zeolita 13X ha sido ampliamente utilizada en distintos estudios de adsorción de CO<sub>2</sub> post-combustión (Chen et al., 2015; Hefti et al., 2015; Susarla et al., 2015). Esta es la zeolita que se empleará en esta tesis para la realización de los estudios de captura por adsorción.

#### 1.2.2.2 HERRAMIENTAS PARA LA MODELIZACIÓN. USO DE SIMULADORES DE PROCESOS FRENTE A PROGRAMACIÓN MATEMÁTICA

##### **Procesos de adsorción. Modelos y su rigurosidad**

En las últimas dos décadas, han captado mucha atención la simulación y optimización de diferentes ciclos alternativos de PSA para la captura de CO<sub>2</sub> en base a modelos matemáticos derivados bajo diferentes hipótesis, como se evidencia en (Ahn y Brandani, 2005; Biswas et al., 2010; Choi et al., 2003; Friedrich et al., 2013; García et al., 2013; Ho et al., 2008; Kearns y Webley, 2006; Liu et al., 2011; Reynolds et al., 2008; Rezaei y Webley, 2012; Ribeiro et al., 2013; Song et al., 2015; Todd et al., 2003; Xiao et al., 2008; Xiu et al., 2002; Yavary et al., 2015). En general, la mayoría de los trabajos de optimización de PSA y VPSA formulan una única función objetivo, como minimización del consumo de energía, maximización de la pureza o de la recuperación de CO<sub>2</sub>, o maximización de la productividad (Agarwal et al., 2010; Ayoub et al., 2011; Beck et al., 2012; Cruz et al., 2003; Dowling et al., 2012; Jiang et al., 2004; Khajuria, 2011; Ko et al., 2005, 2003; Nikolic et al., 2009; Park et al., 2002). Otras consideran objetivos contrapuestos (Casas et al., 2013; Fiandaca, 2010; Haghpanah et al., 2013; Sharma et al., 2014). Los resultados presentados en muchos de los trabajos referenciados revelaron que se pueden obtener concentraciones y recuperaciones de CO<sub>2</sub> elevadas por diversos ciclos PSA y VPSA utilizando diferentes

---



---

adsorbentes como la zeolita 13X, zeolita 5A, carbón activado, y el compuesto *K-promoted hydrotalcite-like* (HTlc).

En esta tesis se desarrolla el estudio del proceso de adsorción rápida con cambio de presión (RPSA), el cual fue inicialmente desarrollado por Turnock y Kadlec (Turnock y Kadlec, 1971) para la separación de N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Se han demostrado aplicaciones exitosas de utilización de RPSA para la producción de aire enriquecido en O<sub>2</sub> (Alpay et al., 1994; Mendes et al., 2001; Mofarahi y Shokroo, 2013). Las principales diferencias entre PSA y RPSA convencionales, se listan en Tabla 1.1. Estas diferencias principalmente se basan en sus modos de operación (el PSA requiere más etapas que el RPSA) y en el tiempo total de ciclo. El PSA puede operar a tiempos de ciclo largos (entre 120 y 900 s dependiendo del número de etapas) o cortos (alrededor de 50 s); el último caso, es llamado *fast-cycling PSA* (Lopes et al., 2012). El tiempo de ciclo de un RPSA es de alrededor de 15-20 s. Este proceso será descrito en mayor detalle en el capítulo 2 de la presente tesis.

A pesar de los beneficios potenciales que presenta el proceso RPSA para la captura de CO<sub>2</sub> a partir de mezclas gaseosas, una búsqueda bibliográfica exhaustiva ha arrojado pocos trabajos abordando el tema (Bhaumik et al., 1996; Davesac, 2004; Zhang et al., 1998). Davesac (Davesac, 2004) implementó un modelo matemático isotérmico de RPSA para la separación de CO<sub>2</sub> a partir de una mezcla de N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> utilizando sílica gel como material adsorbente (en vez de zeolita 13X). Cada ciclo consiste en tres etapas: adsorción, purga, y desorción. El modelo fue implementado en el software gPROMS, y los resultados de la simulación se han comparado con los datos experimentales presentados por (Zhang et al., 1998), considerando la misma secuencia de etapas, tamaño de equipos y condiciones de operación, para uno y dos lechos adsorbentes sucesivos. En ambos casos, la alimentación consistió en 81.0 y 19.0 % de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, respectivamente. A partir de los resultados obtenidos en estos estudios se llegó a la conclusión que es posible alcanzar una pureza y recuperación del 89.5 y 70.0 % de CO<sub>2</sub>, respectivamente, con un solo lecho, y una pureza y recuperación de 93.5 y 72.3 %, respectivamente, en un arreglo de dos lechos.

Tabla 1.1. Principales características y diferencias entre los ciclos PSA y RPSA

Aspecto	RPSA	PSA
Número de etapas	Dos etapas principales: presurización y despresurización. La adición de una tercera etapa (Purga) después de la presurización mejora la concentración.	Cuatro o más etapas (presurización, producción, despresurización y purga).
Tiempo total de ciclo	En general, el tiempo de ciclo es < 30 s.	En general, el tiempo de ciclo de un ciclo PSA convencional es >120 s.
Número de unidades	Con sólo una columna se puede proveer un flujo de producto continuo (no constante). Lo que se traduce en grandes ahorros en costos de capital.	Como mínimo se requieren 2 columnas para proveer un flujo continuo de producto.
Tamaño del adsorbente	Diámetros de partícula < 900 $\mu\text{m}$ .	En general, el diámetro de partícula es >1500 $\mu\text{m}$
Productividad del adsorbente	Una alta productividad resulta en un sistema de menor tamaño y más compacto.	
Demanda energética	En general, es más intensivo desde el punto de vista energético.	

Teniendo en cuenta la facilidad de operación y simplicidad que presenta frente al proceso PSA convencional, en el Cap. 2 se presentará un análisis del desempeño del proceso RPSA convencional utilizando una zeolita 13X como adsorbente para la captura de  $\text{CO}_2$  a partir de gases efluentes de una planta de combustión.

## 1.3 SEPARACIÓN DE $\text{CO}_2$ CON MEMBRANAS

### 1.3.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Las membranas son finas barreras semipermeables que separan de manera selectiva una corriente de alimentación, constituida por más de dos componentes en una corriente de “retenido”

---

y otra de “permeado” (Figura 1.3). Existe un vasto número de materiales de membranas que pueden aplicarse para la separación de compuestos en todas sus fases.

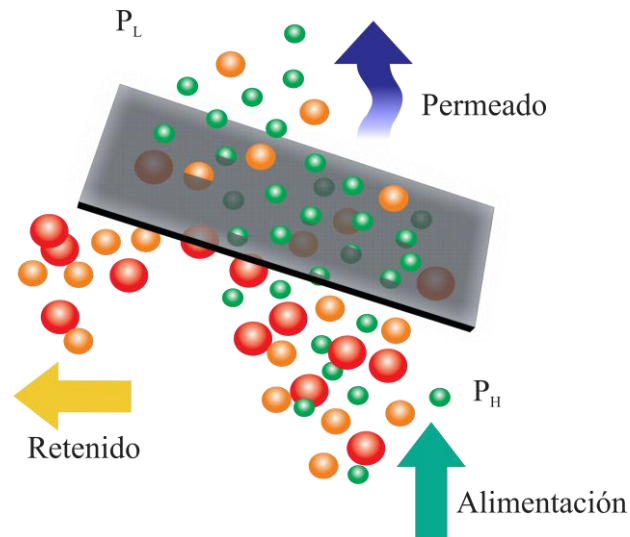


Figura 1.3 Separación por membranas

En la actualidad, las únicas membranas comercialmente viables para la remoción de  $\text{CO}_2$  son las basadas en polímeros; por ejemplo acetato de celulosa, poliamidas, polimidas, polisulfona, policarbonatos y polieterimida.

El material mayormente utilizado es el acetato de celulosa, la polimida podría utilizarse en algunas aplicaciones de remoción, pero no ha recibido demasiada atención y aún no se ha testado en gran escala. Las propiedades de las polimidas y otros polímeros pueden modificarse para mejorar su rendimiento y para su aplicación a separación de  $\text{CO}_2$ .

Se han identificado diferentes modelos que representan el proceso de separación por membranas, los cuales se representan en la Figura 1.4.

En general las membranas utilizadas para la remoción de  $\text{CO}_2$  no operan como filtros moleculares, donde la separación de las moléculas pequeñas de las grandes se produce por la facilidad con la que las primeras fluyen a través de un medio poroso. El modelo más adecuado para representar la operación de separación en estos materiales de membranas no porosas es el de solución-difusión representado en la Figura 1.4. El  $\text{CO}_2$  inicialmente se disuelve en la membrana,

para luego difundir a través de ella. La operación de la membrana estará condicionada por la facilidad con que los diferentes compuestos se disuelven en ella y luego difunden atravesándola.

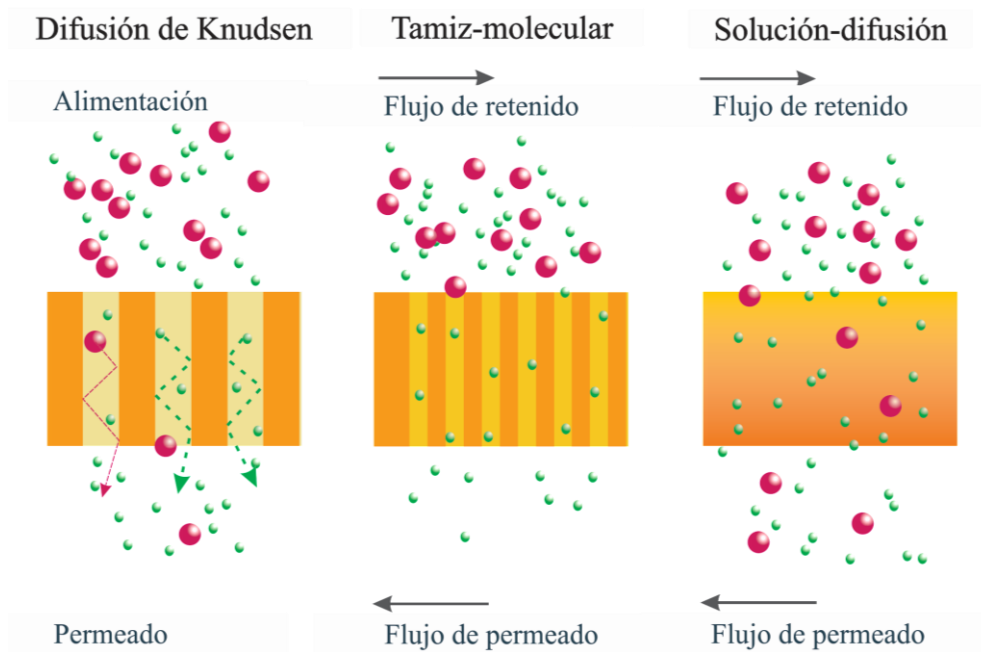


Figura 1.4 Modelos de separación por membranas

El dióxido de carbono, hidrógeno, helio, sulfuro de hidrógeno y vapor de agua, entre otros, son llamados gases “rápidos” debido a la rapidez con que permean. En contraste, el monóxido de carbono, nitrógeno, metano, etano y otros hidrocarburos permean más lentamente, por lo que se los conoce como gases “lentos”. Las membranas permiten separar los gases lentos de los rápidos.

La ley de Fick Ec.(1.1) es ampliamente utilizada para la representar de manera simplificada el proceso de transferencia de materia a través de la membrana:

$$J_i = \frac{k_i \times D_i \times \Delta p_i}{\bar{\ell}} \quad (1.1)$$

Dónde  $J_i$  es el flujo del componente “ $i$ ” que atraviesa la membrana por unidad de área,  $k_i$  y  $D_i$  son la solubilidad y el coeficiente de difusión del componente “ $i$ ” en la membrana,  $\Delta p_i$  es la diferencia de presión parcial a ambos lados de la membrana y  $\bar{\ell}$  es el espesor de la membrana.

Para mayor simplicidad, usualmente los coeficientes de solubilidad y difusión se combinan en una nueva variable llamada *permeabilidad* ( $P$ ) y al cociente de ésta con el espesor de la

---

membrana se lo llama *permeancia* ( $p=P/\bar{\ell}$ ). Generalmente se expresa la ecuación de la Ley de Fick en función de la permeancia, quedando representada de forma directa la funcionalidad del flujo del componente “*i*” respecto de las características de la membrana ( $p$ ) y de las condiciones del proceso ( $\Delta\rho_i$ ). Para lograr un flujo elevado y selectivo a través de la membrana son necesarios tanto un material correcto como condiciones de operación adecuadas.

Al cociente de las permeancias de dos compuestos constituyentes de la mezcla gaseosa se lo define como selectividad ( $\gamma$ ), y permite comparar fácilmente cuál de todos los componentes permeará más rápidamente que el resto, por ejemplo en el caso de las membranas poliméricas la selectividad de CO<sub>2</sub> respecto del N<sub>2</sub> es aproximadamente igual a 50, es decir la permeancia del CO<sub>2</sub> es 50 veces mayor que la del N<sub>2</sub> a través de este tipo de membranas.

En la selección del material de membrana son importantes tanto la permeancia como la selectividad. A mayor permeancia se requerirá menor área para realizar una separación estipulada y por ende un menor costo del sistema. A mayor selectividad, la corriente de permeado es más concentrada. Desafortunadamente, por lo general, una elevada permeancia de CO<sub>2</sub> no se corresponde con una alta selectividad, lo que plantea un desafío para el desarrollo de nuevos materiales.

### 1.3.2 LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN ACTUALES

Existen dos líneas de investigación y desarrollo definidas en cuanto al uso de membranas para captura de CO<sub>2</sub>, una de ellas se aboca al desarrollo de materiales de membranas (*Membrane material design*, MMD) y la otra línea es la de ingeniería de sistemas de membranas (*Membrane system engineering*, MSE). El objetivo de MMD es la síntesis de membranas con permeancias y selectividades deseables que a su vez presenten estructuras estables desde el punto de vista físico y químico. En cambio, desde el punto de vista de MSE se busca desarrollar procesos de captura con membranas con configuraciones óptimas, que permitan cumplir con los objetivos de separación (por ej., alta recuperación y concentración de CO<sub>2</sub>) a un mínimo costo de capital y operación (CAPEX y OPEX) (Khalilpour et al., 2015).

### 1.3.2.1 SELECCIÓN DEL TIPO DE MEMBRANA

La separación de gases utilizando membranas poliméricas por lo general sigue el mecanismo de solución-difusión (Wijmans y Baker, 1995). Para obtener una separación efectiva de CO<sub>2</sub> post-combustión, los materiales de membranas deben poseer un cierto número de características, incluyendo elevada permeabilidad de CO<sub>2</sub>, elevada selectividad de CO<sub>2</sub> versus N<sub>2</sub> y otros gases, estabilidad térmica y química, y resistencia al envejecimiento. Sin embargo, existen relaciones de compromiso entre las propiedades de las membranas: los polímeros más permeables son menos selectivos, y viceversa. La selectividad del CO<sub>2</sub> versus N<sub>2</sub> en la mayoría de los materiales de membranas poliméricas (por ej., polímidas y poliacetilenos) es menor que 50-70, sin embargo la permeabilidad de CO<sub>2</sub> puede variar sustancialmente para cada material dado (Barbieri et al., 2011; Brunetti et al., 2014, 2013, 2010; Freeman, 1999; Khalilpour et al., 2015; Powell y Qiao, 2006).

### 1.3.2.2 HERRAMIENTAS PARA LA MODELIZACIÓN. USO DE SIMULADORES DE PROCESOS FRENTE A PROGRAMACIÓN MATEMÁTICA

#### **Separación con membranas. Modelos y su rigurosidad**

Un área de investigación importante es la de ingeniería de sistemas de membranas, la cual se enfoca en determinar las relaciones de compromiso entre las variables de proceso por medio de la utilización de técnicas de simulación y modelado matemático (Khalilpour et al., 2013). Los gases efluentes diluidos proveen una baja fuerza impulsora para la separación de CO<sub>2</sub> por membranas; es por ello que es necesario emplear sistemas complejos para competir con el proceso de absorción química con aminas en términos de costo total, el cual está dado principalmente por los requerimientos energéticos y el área de las membranas.

Han sido publicados varios artículos que tratan el uso de sistemas de membranas de dos etapas para superar las limitaciones presentadas por los sistemas de una etapa (Belaissaoui et al., 2012; Bounaceur et al., 2006; Brunetti et al., 2010; Franz et al., 2013; He et al., 2015).

Brunetti (Brunetti et al., 2010) propusieron el uso de una herramienta sencilla para un análisis preliminar inmediato de la aptitud de la tecnología de membranas para la separación de CO<sub>2</sub> a partir de gases efluentes con una composición del 13 % en CO<sub>2</sub>. Las relaciones entre las

---

---

propiedades de las membranas y las principales variables que afectan al rendimiento del proceso fueron analizadas incluyendo mapas generales de la pureza de CO<sub>2</sub> versus su recuperación. Los mapas propuestos resultan útiles no solo para la separación de CO<sub>2</sub> sino también para otros gases, en los cuales los valores de selectividad de membranas son similares a aquellos considerados por los autores. Para un caudal de flujo, tipo de membrana y relación de presión (cociente entre la presión alta P<sub>H</sub> y la presión baja P<sub>L</sub>, P<sub>H</sub>/P<sub>L</sub>) dados, los resultados indican que se obtiene mayor pureza en el permeado a menor recuperación, y viceversa. Una baja concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación impide alcanzar una alta concentración de CO<sub>2</sub> en el permeado, incluso incrementando la relación de presión; en consecuencia, se necesitan más etapas de separación. El efecto de la selectividad en el desempeño de las etapas de separación es despreciable a bajas relaciones de presión pero se torna más importante cuando éstas se incrementan. Para un alto valor de selectividad, el incremento de la relación de presión al doble conlleva un incremento en la recuperación de 2-3 veces y aumenta la concentración de CO<sub>2</sub> en el permeado.

Hussain y Hägg (Hussain y Hägg, 2010) integraron HYSYS con ChemBrane, un programa de membranas *in-house*, para explorar la factibilidad de los procesos de separación con membranas como una alternativa viable para la captura de CO<sub>2</sub> (90 % de pureza y recuperación de CO<sub>2</sub>) a partir de gases efluentes, especialmente a bajas concentraciones de CO<sub>2</sub> (10 % CO<sub>2</sub>). Evaluaron la eficiencia de separación y costo de procesamiento del gas (GPC) a través del proceso de membranas variando diferentes parámetros de diseño y operación (por ej. relación de presión, área de las membranas, estrategia *air sweep*). Estudiaron una membrana del tipo CO<sub>2</sub>-selective fixed-site-carrier (FSC) con una especificación en la alimentación de 1x10<sup>6</sup> kg/h (700 MMSCFD) con N<sub>2</sub> (0.8 %), CO<sub>2</sub> (0.10 %), O<sub>2</sub> (0.05 %), y H<sub>2</sub>O (0.05 %). Los resultados presentados indicaron que aún a bajas concentraciones de CO<sub>2</sub> (~10 %) en el gas efluente, un sistema de membranas utilizando membranas FSC de alto rendimiento puede competir con los sistemas de absorción química con aminas en términos de requerimiento energético.

Merkel (Merkel et al., 2010) compararon diferentes configuraciones multi-etapas de membranas (flujo cruzado, contra corriente y *sweep flow*) para el tratamiento de los gases exhaustos de una planta de combustión de carbón de 600 MWe (11 % vol. CO<sub>2</sub>) utilizando la membrana Polaris® de MTR como caso base (Permeancia 1000 GPU, selectividad de CO<sub>2</sub>  $\gamma = 50$ )

con una relación de presión de 5. Con la configuración óptima (dos etapas de membrana operando en flujo contra corriente con *sweep flow*), se obtuvo una recuperación de CO<sub>2</sub> del 90 % a un precio de 18 €/tn<sub>CO2</sub> (incluida la compresión final). Los autores concluyeron que el uso del aire entrante de combustión como *sweep gas* para generar la fuerza impulsora mejora la eficiencia de la separación por la reducción de la fracción molar de CO<sub>2</sub>, disminuyendo la presión parcial en la corriente de permeado por debajo del valor correspondiente al del lado de la alimentación.

Merkel (Merkel et al., 2013) realizaron un análisis basado en simulación paramétrica para determinar las propiedades óptimas de membranas que reducen a un mínimo la energía para la captura de CO<sub>2</sub>. Consideraron un ciclo combinado de gas natural (NGCC) produciendo una salida de potencia neta de 478.515 MWe acoplado a una planta de captura de CO<sub>2</sub> del 90 % de recuperación. Los autores concluyeron que un proceso de membranas utilizando aire de combustión como *sweep stream* en una configuración selectiva de reciclaje de gases exhaustos puede utilizarse para pre-concentrar el CO<sub>2</sub> en los gases efluentes de NGCC desde 4 a 15-20 % con bajo requerimiento energético. Además, encontraron que los diseños que utilizan una etapa de captura en serie con una membrana de reciclaje selectivo pueden capturar un 90 % del CO<sub>2</sub> proveniente de una planta de potencia NGCC utilizando menos energía y con un menor costo que el caso base de captura con aminas analizado por el departamento de energía de EE.UU.

Shao (Shao et al., 2013) estudiaron un proceso de dos etapas de membranas para la captura de CO<sub>2</sub> a partir de una planta de combustión de carbón, considerando la energía recuperada de la corriente pobre en CO<sub>2</sub> y el consumo de energía requerido para la licuefacción del CO<sub>2</sub> capturado. Para obtener las condiciones de operación óptimas analizaron un amplio rango de presiones de alimentación y permeado. Los autores determinaron que la opción preferida para lograr la fuerza impulsora necesaria se lograba de forma preferencial generando vacío en el permeado. Considerando un modelo de costos sencillo, concluyeron que la primera etapa de membrana era la que domina el costo total. Además, para los parámetros adoptados en el modelo (permeancia de 1000 GPU y selectividad de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 30, 50 y 200), los resultados de optimización indicaron que la tecnología de membranas es más económica que la absorción con aminas y PSA para captura de CO<sub>2</sub> a partir de gases efluentes de una planta de combustión de carbón.

---



---

Yang (Yang et al., 2009) investigaron la performance de separación de un sistema de dos etapas de membranas con una corriente de reciclo con patrón de flujo cruzado. Consideraron un caudal de alimentación de  $11.57 \text{ m}^3 \text{ (STP) s}^{-1}$  con una composición de  $\text{CO}_2$  del 15 %, e investigaron tres valores de permeancias de  $\text{CO}_2$ : 1.39, 3.12, y 4.32 ( $10^{-3} \text{ m}^3 \text{ (STP) m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ ). Los resultados obtenidos revelaron que para mayores selectividades de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  que las que se lograron en el laboratorio (52), los objetivos de concentración y recuperación de  $\text{CO}_2$  (95 y 90 %, respectivamente) pueden alcanzarse con un sistema de dos etapas. Además, empleando un modelo de costos, los autores encontraron que existe una relación de presión óptima ligada al costo total mínimo. Para finalizar, concluyeron que el sistema de dos etapas investigado es competitivo frente al proceso de absorción química tradicional en términos de costo total.

Zhai y Rubin (Zhai y Rubin, 2011) investigaron la factibilidad de sistemas de membranas poliméricas para la captura de  $\text{CO}_2$  post-combustión a partir de plantas de combustión de carbón. Para el estudio de simulación se adoptó un caudal de gases efluentes de  $500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (STP) con una composición de  $\text{CO}_2$  del 13.0 % y una permeancia de 1000 GPU con una selectividad de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  de 50. Los autores concluyeron que para reducir los costos relacionados a la eliminación de  $\text{CO}_2$  el diseño más efectivo se logra utilizando tanto compresores como bombas de vacío para lograr la fuerza impulsora deseada. También concluyeron que un sistema de dos etapas puede alcanzar una recuperación del 90 % y una concentración del 95 % de  $\text{CO}_2$  involucrando un costo total de captura de  $\text{CO}_2$  de  $45.6 \text{ \$ mtn}^{-1} \text{ CO}_2$ . En concordancia con (Kotowicz y Bartela, 2012), observaron que reciclando una fracción del  $\text{CO}_2$  en un proceso de dos etapas y dos trenes con *air-sweep* se obtenía una reducción en la penalidad energética global del sistema, resultando en un costo total de  $\text{CO}_2$  capturado menor, igual a  $32.7 \text{ \$ mtn}^{-1} \text{ CO}_2$ .

Zhang (Zhang et al., 2013) evaluaron un proceso de separación de membranas con dos etapas para captura post-combustión en una planta de generación a base de carbón. Los autores emplearon un método sistemático integrado a un software de simulación de procesos (PRO/II), realizaron la estimación del costo de captura, y un análisis exergético; estudiaron la influencia en el consumo energético del desempeño de la membrana y la configuración del proceso, requerimiento de área, y costo de captura. Los resultados indicaron que un aumento en los valores de selectividad de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  determinan una disminución en la demanda de energía pero requieren un

aumento en el área de las membranas, mientras que un incremento en la permeancia de CO<sub>2</sub> contribuye a la reducción significativa del área de membrana. Además, encontraron que la distribución de la carga de captura entre la primera y segunda etapa afecta enormemente el desempeño de la separación. A partir de un análisis exergético concluyeron que se deben realizar mayores esfuerzos en el proceso de membranas en sí mismo en vez de enfocarse en la unidad de compresión de CO<sub>2</sub>.

Zhao (Zhao et al., 2010) presentaron un estudio paramétrico de configuraciones de dos etapas posibles incluyendo un análisis económico y energético detallado basado en etapas contracorriente para una planta de potencia de referencia de 600 MW a base de carbón ubicada en North Rhine-Westphalia en Alemania (RKW-NRW). Los autores realizaron un análisis de sensibilidad para determinar la selectividad de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> óptima y para estimar el costo total de captura de CO<sub>2</sub> asociado. Para el estudio de simulación se utilizó una mezcla gaseosa constituida por un 14 % de CO<sub>2</sub> y un 86 % de N<sub>2</sub>, las propiedades de las membranas poliméricas PEBAX y el software PRO/II. Los resultados revelaron que para una recuperación de CO<sub>2</sub> del 70 % con una concentración de CO<sub>2</sub> del 95 %, el costo de captura de un sistema de membranas en cascada (dos etapas) es 31 €/tn CO<sub>2</sub>, lo que se considera promisorio para acoplar a plantas de potencia. Además, los autores propusieron una correlación entre los parámetros de la membrana (selectividad y permeabilidad) y el desempeño del sistema (consumo energético y costo de captura).

Todos los autores referenciados concluyeron de manera definitiva que los sistemas de dos etapas de membranas pueden competir con el proceso convencional de captura de CO<sub>2</sub> basado en absorción química con aminas, para lograr una recuperación del 90 % de CO<sub>2</sub> y una concentración de entre 90-95 %.

A partir de lo expuesto, resulta interesante investigar si los procesos de captura de CO<sub>2</sub> con membranas resultan competitivos con los procesos basados en absorción cuando tanto la recuperación de CO<sub>2</sub> como la concentración se incrementan de 90 a 98 %, y también estudiar cómo estos rangos de valores objetivos afectan el número óptimo de etapas de membranas, áreas, condiciones operativas y costo total.

En el desarrollo de esta tesis se propuso la aplicación de programación matemática y un enfoque de optimización basado en el uso de superestructuras para el diseño de un sistema de

---

---

captura de CO<sub>2</sub> por múltiples etapas de membranas, con el objetivo de determinar sistemáticamente el número óptimo de etapas de membranas con sus correspondientes áreas, la ubicación de las corrientes de reciclo y las condiciones operativas para alcanzar los pares de concentración y recuperación de CO<sub>2</sub> deseados, abarcando un rango de 90 – 98 %.

A pesar de que un enfoque similar (optimización basada en el uso de superestructuras) ya ha sido aplicado de manera satisfactoria para la separación de mezclas gaseosas, por ejemplo: enriquecimiento de O<sub>2</sub>, recuperación de H<sub>2</sub> a partir de mezclas de Ar, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> (Uppaluri et al., 2006), y en la separación de gases ácidos (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S) a partir gas natural crudo (Qi y Henson, 1998), en la bibliografía consultada no se encontraron artículos que trabajen con un modelo matemático de optimización para la determinación sistemática y simultánea del número óptimo de etapas y condiciones de operación para la captura del CO<sub>2</sub> efluente de una planta de potencia a base de carbón para un rango de concentraciones y recuperaciones de CO<sub>2</sub> de 90 a 98 %.

#### 1.4 SISTEMAS HÍBRIDOS BASADOS EN ABSORCIÓN-MEMBRANA PARA LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub>

El sistema de absorción con aminas es la tecnología estándar utilizada en la industria para la captura de CO<sub>2</sub> a partir de gases efluentes de plantas de potencia, refinerías y otras plantas químicas de gran tamaño. Sin embargo, en los últimos años han despertado interés el estudio de otras tecnologías que pueden ser competitivas con este proceso, entre ellas la separación y purificación de CO<sub>2</sub> utilizando membranas.

##### 1.4.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El proceso híbrido surge de acoplar dos procesos diferentes para la captura de CO<sub>2</sub>. En esta Tesis se lleva a cabo el estudio de los sistemas híbridos frutos del acople de los sistemas de absorción química con aminas y membranas. La descripción del proceso basado en separación con membranas fue tratada en la sección 1.3.1, su descripción detallada se realiza en el Capítulo 3 de la presente tesis.

### 1.4.2 LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN ACTUALES

Existe un amplio número de sistemas híbridos de membrana-aminas en operación alrededor del mundo para el procesamiento de gas natural, sin embargo, después de haber realizado una búsqueda exhaustiva, se hallaron muy pocos estudios en lo que respecta a la aplicación de sistemas híbridos para la captura de CO<sub>2</sub> post-combustión.

Numerosos proyectos para recuperación de aceite enriquecido (*enriched oil recovery*, EOR) en el oeste de Texas emplean una combinación de tecnologías de membranas y absorción química con aminas para recuperar el CO<sub>2</sub> y los hidrocarburos del gas (Chowdhury, 2012; Echt, 2002). La viabilidad económica de los procesos híbridos, combinando la permeabilidad de las membranas y las tecnologías de aminas para la remoción de gases ácidos (por ej.: CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S) a partir de gas natural crudo ha sido estudiado por algunos investigadores (Bhide et al., 1998; Echt, 2002; McKee et al., 1991). Generalmente, un elevado contenido de CO<sub>2</sub> en la alimentación es un buen indicador para el uso de membranas y/o sistemas híbridos (Kundu et al., 2014). El contenido de CO<sub>2</sub> en las plantas de EOR es extremadamente alto, mayor al 70 % (Echt, 2002). McKee (McKee et al., 1991) reportaron que los sistemas híbridos pueden ser económicos aun a concentraciones menores que las encontradas en aplicaciones de EOR utilizando una corriente de alimentación de caudal moderado y sin H<sub>2</sub>S. Bhide (Bhide et al., 1998) también condujeron un estudio de evaluación económica y del diseño de procesos híbridos para el endulzamiento de gas natural crudo. Emplearon inicialmente la membrana con un arreglo de dos en serie para la remoción mayoritaria de los gases ácidos, mientras que la purificación final para lograr las especificaciones de transporte por tuberías la realizaron con el sistema de absorción química con dietanolamina. Examinaron los efectos de diversos factores como ser las condiciones y composiciones de la alimentación, la influencia de los costos de pérdida de metano, costos de reemplazo de membranas, entre otros, sobre el costo de remoción de gases ácidos. Echt (Echt, 2002) reportó beneficios substanciales en cuanto al costo de sistemas híbridos para el procesamiento de grandes volúmenes de gas natural a partir de un análisis tecno-económico. Concluyó que la aplicación de sistemas híbridos, una unidad de membrana seguida de una unidad de absorción química, se ve

---

---

muy favorecida para el tratamiento de gases con elevada presión y altas concentraciones de CO<sub>2</sub>. En su estudio utilizó carbonato de potasio caliente y aminas como solventes.

A través de un estudio basado en simulaciones desde el punto de vista del requerimiento energético, Favre (Favre, 2011) analizó las potencialidades de un proceso híbrido combinando oxi-combustión y separación con membranas para captura de CO<sub>2</sub> post-combustión a partir de gases efluentes de una planta de potencia de gas natural. La producción criogénica de oxígeno se utilizó para la parte aguas arriba. Reportó que, dentro de ciertas condiciones de operación y limitaciones, el proceso híbrido puede llevar a una disminución del 35 % del requerimiento energético comparando con oxi-combustión.

Chowdhury (Chowdhury, 2012) evaluó dos configuraciones híbridas de membranas-absorción química diferentes, un arreglo en serie y uno en paralelo. A partir de un análisis de simulación utilizando AspenPlus comparó el requerimiento energético total de estas configuraciones híbridas con los procesos de absorción química con aminas y el de membrana por separado. Concluyó que los sistemas híbridos de membranas con absorción química no resultan ser una buena opción para la captura de CO<sub>2</sub> post combustión.

Tuinier (Tuinier et al., 2011) realizaron una evaluación tecno-económica del proceso criogénico de separación de CO<sub>2</sub> post-combustión, incluyendo su comparación con absorción química y con membranas, y concluyó que la preferencia de una tecnología sobre las otras depende fuertemente de las hipótesis relacionadas con la disponibilidad de los servicios auxiliares (vapor, agua de enfriamiento).

Belaissaoui (Belaissaoui et al., 2012) estudiaron un sistema híbrido compuesto por membranas y un proceso criogénico para la captura de CO<sub>2</sub> post-combustión y reportaron que el requerimiento energético del proceso híbrido es menor que el del proceso criogénico operando en forma desacoplada, además que el requerimiento energético global del proceso híbrido puede decrecer significativamente si se consideran condiciones de separación menos rigurosas.

Kundu (Kundu et al., 2014) realizaron un análisis técnico de la captura post-combustión de CO<sub>2</sub> a partir de los gases efluentes con tecnologías competitivas como ser membranas, absorción química con aminas y su proceso híbrido. Estudiaron, de manera independiente, diferentes configuraciones en cascada de membranas de fibra hueca y para el proceso de absorción química

emplearon MEA y DEA (monoetanolamina y dietanolamina) como solventes, para un mismo objetivo de recuperación del 85 % y concentración del 98 %, tanto por el valor del CO<sub>2</sub> como producto (por ej.: en el mejoramiento de la recuperación del aceite/carbón) y por razones medioambientales (reducción del efecto invernadero). Un sistema híbrido de membrana-absorción química se estudió además para las especificaciones de diseño. Los autores concluyeron que la demanda energética del sistema híbrido es intermedia a las requeridas por los procesos desacoplados y que la penalidad energética del proceso híbrido decrecía a medida que aumentaba la cantidad de CO<sub>2</sub> removida por el sistema de membranas.

Los estudios encontrados se limitan al análisis de casos por medio de simulación, considerando modelos más bien simplificados en lugar de modelos rigurosos, concluyendo fuertemente que es necesario realizar estudios más profundos sobre las ventajas y desventajas que pueden presentar desde el punto de vista tecno-económico la combinación de tecnologías de captura para la separación de CO<sub>2</sub> a partir de gases efluentes.

## 1.5 ESTRUCTURA DE LA TESIS

En la presente tesis se desarrolla el modelado, simulación y optimización de distintos procesos de captura de CO<sub>2</sub> (RPSA, separación por membranas, absorción química utilizando aminas, sistemas híbridos), explotando los beneficios de la aplicación de técnicas de programación matemática. Precisamente se propone el desarrollo de modelos matemáticos orientados a ecuaciones (del tipo NLP), que permitan abordar la simulación y el diseño óptimo de los procesos mencionados. Los equipos correspondientes a cada uno de los procesos y las propiedades físico-químicas de cada una de las corrientes, se modelan en forma detallada. Se consideran balances de materia y energía, estimación de propiedades físico-químicas y ecuaciones de diseño; que en conjunto permiten determinar las características de los equipos necesarios para cumplir con las metas de diseño, principalmente nivel de captura de CO<sub>2</sub> y concentración final. Como herramienta de modelado e implementación de los distintos modelos matemáticos, se utilizan los *softwares* gPROMS (Pantelides y Barton, 1993) y *General Algebraic Modeling System - GAMS* (Brooke et al., 1992); seleccionando el/los algoritmo/s de simulación/optimización apropiados para la resolución de los diferentes casos de estudio. Tanto los modelos desarrollados, los algoritmos y las

---

---

estrategias de solución resultan ser robustos y flexibles; ya que los modelos siempre convergen cuando se varían sus parámetros. Ciertamente, esta tesis considera que la convergencia de los modelos está garantizada cuando el usuario no solo varía un único parámetro por vez sino cuando varía varios parámetros al mismo tiempo, obteniendo en todos los casos soluciones óptimas.

A lo largo de la presentación de los capítulos, se discutirá y analizará el diseño y la operación de diferentes procesos de captura de CO<sub>2</sub> considerando diferentes casos de estudio. A continuación se describe en forma breve la estructura general de esta tesis:

El **CAPÍTULO 2** presenta un modelo matemático de simulación del proceso RPSA (Rapid Pressure Swing Adsorption) el que fue implementado en gPROMS. El modelo está basado en los primeros principios e incluye las etapas de presurización-adsorción, enriquecimiento y despresurización. Las unidades de proceso que se consideran son columnas de adsorción, válvulas y compresores. El proceso es estudiado mediante simulaciones paramétricas, variando el tiempo de ciclo, temperatura de operación, dimensiones de la columna y utilizando uno o dos trenes en paralelo. Los resultados obtenidos en este capítulo son utilizados para comparar la performance del proceso RPSA con procesos basados en membranas (Cap. 3).

El **CAPÍTULO 3** presenta el modelo matemático correspondiente a una superestructura que embebe numerosas configuraciones alternativas de etapas de membranas, permitiendo la selección/eliminación de etapas de separación tanto en serie como en paralelo así como la selección/eliminación de corrientes de recicló. Se incluyen además los equipos auxiliares necesarios para el acondicionamiento de las corrientes de proceso, como ser: intercambiadores de calor, compresores y expansores. Variando paraméricamente la recuperación y pureza de CO<sub>2</sub> requeridas, el modelo propuesto es utilizado para minimizar el costo anual total (inversión más operación). Los resultados obtenidos son útiles para comparar la performance de este proceso con el RPSA presentado en el Cap. 2 y así determinar qué proceso (incluyendo la posibilidad de que sean los dos) es candidato a ser considerado para integrar, junto con la adsorción química con aminas, un proceso híbrido. La comparación se realiza en términos de potencia específica requerida, concentración y recuperación de CO<sub>2</sub> adoptando como base una planta de combustión de carbón de 100 MWg.

En base a los resultados obtenidos en los capítulos anteriores, en el **CAPÍTULO 4** se propone estudiar el proceso híbrido de captura de CO<sub>2</sub> conformado por el proceso de membranas y absorción química con aminas. El modelo matemático propuesto del tipo MINLP permite seleccionar la configuración óptima y determinar las condiciones de diseño y operación que minimicen el costo total anual específico. Las optimizaciones permiten definir el rango de concentraciones de CO<sub>2</sub> en la alimentación para el cual resulta más conveniente una tecnología frente a las otras. Para cada uno de los sistemas (óptimos y sub-óptimos), se analizan las variables que tienen mayor incidencia en el costo total anual específico.

Finalmente, el **CAPÍTULO 5** lista las conclusiones y sintetiza las líneas futuras de investigación surgidas a partir del trabajo de tesis desarrollado.

Resultados parciales relacionados al Cap. 2 se presentaron en congresos y se publicaron en revistas especializadas, según el siguiente detalle:

- Ana M. Arias, Miguel C. Mussati, Nicolás J. Scenna y Sergio F. Mussati, 2015. Rapid pressure swing adsorption process for CO<sub>2</sub> separation from exhaust gases – A parametric study. XXIV CROATIAN MEETING OF CHEMISTS AND CHEMICAL ENGINEERS, 21 al 24 de Abril de 2015, Zagreb, Croacia.
  - Ana M. Arias, Miguel C. Mussati, Nicolás J. Scenna y Sergio F. Mussati, 2014. Análisis del proceso de adsorción/desorción por cambio de presión utilizando Zeolita 13X para la captura de CO<sub>2</sub> presente en gases de combustión. Terceras Jornadas de Intercambio y Difusión de los Resultados de Investigaciones de los Doctorandos en Ingeniería, 5 y 6 de Noviembre de 2014, Mendoza, Argentina.
  - Ana M. Arias, Miguel C. Mussati, Nicolás J. Scenna y Sergio F. Mussati, 2013. Análisis del Proceso de Adsorción con Cambio de Presión (Pressure Swing Adsorption) para la Separación de CO<sub>2</sub> Presente en Gases Exhaustos de Combustión. 1° Congreso de Ingeniería de Procesos y de Productos y 3° Jornada de Ingeniería de Procesos y de Productos (PIPP-2013), 6 - 8 de Noviembre de 2013, Buenos Aires, Argentina.
  - Ana M. Arias, Miguel C. Mussati, Nicolás J. Scenna y Sergio F. Mussati, 2012. Captura de CO<sub>2</sub>. Modelado, Simulación y Optimización del Proceso PSA. II JORNADAS DE DI-
-



---

FUSIÓN DE INVESTIGACIÓN Y EXTENSIÓN EN INGENIERÍA QUÍMICA FCEyN – UNC, 1 y 2 de Agosto de 2012, Córdoba, Argentina.

- Ana M. Arias, Miguel C. Mussati, Nicolás J. Scenna y Sergio F. Mussati, 2011. Captura de CO<sub>2</sub>: Modelado, Simulación y Optimización de proceso PSA (Pressure Swing Adsorption). 2° Jornadas de Ciencia, Tecnología, Innovación y Vinculación Tecnológica, 26 de Octubre de 2011, Rosario, Argentina.

Por su parte, los artículos y presentaciones relacionados al Cap. 3 se listan a continuación:

- Ana M. Arias, Miguel C. Mussati, Nicolás J. Scenna, Sergio F. Mussati. “Optimización del Proceso de Separación de Gases por Membranas. Determinación del Número Óptimo de Etapas de Membrana y Condiciones de Operación para la Captura de CO<sub>2</sub> a Partir de Gases Efluentes de Plantas de Generación de Electricidad a Base de Carbón.” CIPP2016 – Congreso de Ingeniería de Procesos y Productos. 30-31 de Marzo, 1 de Abril de 2016. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Rosario.
- Ana M. Arias, Miguel C. Mussati, Patricia L. Mores, Nicolas J. Scenna, Jose A. Caballero, Sergio F. Mussati, 2016. Optimization of multi-stage membrane systems for CO<sub>2</sub> capture from flue gas. International Journal of Greenhouse Gas Control. International Journal of Greenhouse Gas Control 53, 371-390.
- Ana M. Arias, Miguel C. Mussati, Nicolás J. Scenna y Sergio F. Mussati, 2016. Optimización del Proceso de Separación de Gases por Membranas. Determinación del Número Óptimo de Etapas de Membrana y Condiciones de Operación para la Captura de CO<sub>2</sub> a Partir de Gases Efluentes de Plantas de Generación de Electricidad a Base de Carbón. Congreso de Ingeniería de Procesos y Productos (CIPP 2016), Congreso de Ingeniería de Procesos y Productos. 30,31 de Marzo y 1 de Abril de 2016, Rosario, Argentina.
- Ana M. Arias, Miguel C. Mussati, Nicolás J. Scenna y Sergio F. Mussati, 2015. Simultaneous optimization of multi-stage membrane systems for CO<sub>2</sub> capture. International Conference on Chemical and Biochemical Engineering, 20 al 22 de Julio de 2015, Paris, Francia.

- Ana M. Arias, Miguel C. Mussati, Nicolás J. Scenna y Sergio F. Mussati, 2015. Modelling and parametric comparison of separation efficiency for several membrane-based CO<sub>2</sub> removal systems. International Conference on Chemical and Biochemical Engineering, 20 al 22 de Julio de 2015, Paris, Francia.
- Ana M. Arias, Miguel C. Mussati, Nicolás J. Scenna y Sergio F. Mussati, 2015. Optimization of two-stage membrane system for CO<sub>2</sub> capture from flue gas. XXIV CROATIAN MEETING OF CHEMISTS AND CHEMICAL ENGINEERS, 21 al 24 de Abril de 2015, Zagreb, Croacia.

A partir de los resultados parciales obtenidos durante el desarrollo del Cap. 4 se presentaron los trabajos que se lista a continuación:

- Ana M. Arias, Patricia L. Mores, Nicolás J. Scenna, Miguel C. Mussati, José A. Caballero, Sergio F. Mussati, 2017. CO<sub>2</sub> capture plants: Optimal Synthesis and Design of Hybrid Processes. Enviado a la revista "International Journal of Greenhouse Gas Control".
  - Ana M. Arias, Patricia L. Mores, Nicolás J. Scenna y Sergio F. Mussati, 2016. Optimal design and sensitivity analysis of post-combustion CO<sub>2</sub> capture process by chemical absorption with amines. Journal of Cleaner Production 115, 315-331.
-

# Capítulo 2

## Modelado Matemático y Simulación del Proceso RPSA (Rapid Pressure Swing Adsorption) para la Captura de CO<sub>2</sub> a Partir de Gases Exhaustos.

### 2.1 INTRODUCCIÓN

Una de las principales ventajas que presentan los procesos de captura post-combustión es la posibilidad de incorporarlos a plantas existentes, ya que no requieren cambios significativos en la configuración del proceso. Sin embargo, esta alternativa aún no es lo suficientemente madura, y para su desarrollo comercial faltan varios años, a pesar de esto se cree que será el primer esquema a implementarse para la captura de CO<sub>2</sub> a gran escala.

Como se introdujo en el capítulo anterior, las distintas tecnologías de separación que pueden considerarse como soluciones competitivas para la captura de CO<sub>2</sub> post-combustión son la absorción química con aminas (Arias et al., 2016; Cousins et al., 2016; Tait et al., 2016), adsorción con cambio de presión (Riboldi and Bolland, 2015; Wang et al., 2013) y con cambio de temperatura (Ntiamoah et al., 2016; Pirngruber et al., 2013), procesos criogénicos (Scholes et al., 2013), y sistemas basados en membranas (Albarracin Zaidiza et al., 2016; He et al., 2015). El desafío principal para la aplicación de estas tecnologías es la mejora de los costos de operación e inversión así como su eficiencia.

Con respecto a los procesos de separación basados en adsorción, una revisión bibliográfica realizada para conocer el estado del arte mostró que existen numerosos artículos que tratan sobre el

estudio de diferentes configuraciones de los procesos de adsorción en sus diferentes variantes (PSA, VPSA, y TSA) como alternativas viables para la separación de gases. En comparación con la absorción química usando aminas, los consumos energéticos requeridos son relativamente bajos. Originalmente, por los años 40 se los utilizaban para separación de aire. En la década del 80, dichas tecnologías cobraron especial interés y alcanzaron su madurez para ser implementadas a nivel comercial (Ruthven et al., 1994). A partir de allí, se han llevado a cabo esfuerzos significativos en diferentes áreas de investigación relacionadas con los procesos de adsorción, desde trabajos experimentales en laboratorio y a escala piloto hasta el estudio de aspectos teóricos y el modelado matemático con el propósito de simular y/u optimizar estos procesos para lograr mejoras en las eficiencias de separación. En efecto, pueden hallarse en la literatura numerosos artículos que tratan el modelado y la determinación experimental de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>, el desarrollo de nuevos adsorbentes de CO<sub>2</sub> y el estudio del fenómeno de transferencia de materia y propiedades de transporte del CO<sub>2</sub> en diferentes adsorbentes, operando a distintas temperaturas y presiones (Andersen et al., 2013; Bhatta et al., 2015; Cavenati et al., 2004a; Dang et al., 2013; Dantas et al., 2011a, 2011b; Dasgupta et al., 2012; Gil et al., 2015; He et al., 2012; Hu et al., 2014; Jiang et al., 2013; Lee et al., 2011; Lee and Park, 2013; Li et al., 2014; Liu et al., 2012; Schell et al., 2013; Todd and Webley, 2006; Wang et al., 2012; Xiao et al., 2011; Yoo et al., 2013; Zhang et al., 2009). Inclusive recientemente ha sido publicada una reseña sobre adsorbentes sólidos para la captura de CO<sub>2</sub> (Lee and Park, 2015).

Además de esto, en las últimas dos décadas se ha prestado especial atención a la simulación y optimización de numerosas alternativas de ciclos PSA para la captura de CO<sub>2</sub> basándose en modelos matemáticos derivados a partir de diferentes hipótesis, como se propone en (Ahn and Brandani, 2005; Biswas et al., 2010; Choi et al., 2003; Friedrich et al., 2013; García et al., 2013; Ho et al., 2008; Kearns and Webley, 2006; Liu et al., 2011; Reynolds et al., 2008; Rezaei and Webley, 2012; Ribeiro et al., 2011; Song et al., 2015; Todd et al., 2003; Xiao et al., 2008; Xiu et al., 2002; Yavary et al., 2015). En general, la mayoría de los trabajos de optimización de los procesos PSA y VPSA formulan una única función objetivo, como ser la minimización del consumo energético, maximización de la concentración o recuperación de CO<sub>2</sub>, o la maximización de la productividad (Agarwal et al., 2010; Ayoub et al., 2011; Beck et al., 2012; Cruz et al., 2003;

---

---

Dowling et al., 2012; Jiang et al., 2004; Khajuria, 2011; Ko et al., 2005, 2003; Nikolic et al., 2009; Park et al., 2002). Existen otros trabajos que consideran funciones objetivos contrapuestas (optimizaciones multi-objetivos) (Casas et al., 2013; Fiandaca, 2010; Haghpanah et al., 2013; Sharma et al., 2014). Los resultados de muchos de los trabajos referenciados revelan que se pueden alcanzar altas recuperaciones y concentraciones elevadas de CO<sub>2</sub> a través de una gran cantidad de ciclos de PSA y VPSA empleando diferentes adsorbentes como ser zeolita 13X, zeolita 5A, carbón activado, y el compuesto *K-promoted hydrotalcite-like* (HTlc).

Los trabajos mencionados arriba presentan diferentes variantes de los ciclos PSA y VPSA y los casos de estudio se diferencian por considerar distintas cantidades de etapas (como mínimo 4: presurización, adsorción, despresurización, desorción), diferentes tiempos totales de ciclo (mayor a 120 s) y también diferentes números de columnas (al menos 2). A diferencia de ellos, este capítulo se enfoca en el estudio del proceso *Rapid Pressure Swing Adsorption* (RPSA), desarrollado originalmente por Turnock y Kadlec (Turnock and Kadlec, 1971) para la separación de N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Han sido demostradas aplicaciones satisfactorias del proceso RPSA para la separación de oxígeno del aire (aire rico en O<sub>2</sub>) (Alpay et al., 1994; Choong et al., 2003; Mendes et al., 2001; Mofarahi and Shokroo, 2013).

A pesar de sus beneficios potenciales, existen muy pocos trabajos que estudien el proceso RPSA para la captura de CO<sub>2</sub> a partir de mezclas gaseosas (Bhaumik et al., 1996; Davesac, 2004; Zhang et al., 1998).

Davesac (Davesac, 2004) implementó un modelo matemático de un proceso RPSA isotérmico para la separación de una mezcla de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> utilizando silica gel como adsorbente (en vez de zeolita 13X). Cada ciclo consistía de tres etapas: adsorción, contraflujo (*backflow*) y desorción. El modelo fue implementado en la herramienta computacional gPROMS, y los resultados de la simulación fueron comparados con los datos obtenidos por Zhang y otros (Zhang et al., 1998) considerando la misma secuencia de etapas, tamaños de las unidades, y condiciones de operación, para una sola columna y dos columnas adsorbedoras sucesivas. En ambos casos, la alimentación consistió de un 81 % de N<sub>2</sub> y 19 % de CO<sub>2</sub>. Encontraron que es posible obtener una concentración y recuperación de CO<sub>2</sub> de 89.5 y 70 %, respectivamente, en un solo lecho, y una concentración y recuperación de 93.5 y 72.3 %, respectivamente, en un arreglo de dos lechos.

En la amplia revisión bibliográfica realizada no se encontraron artículos publicados que estudien la potencial aplicación del proceso RPSA utilizando zeolita 13X para la captura de CO<sub>2</sub>. Considerando que estos ciclos presentan una simplificación a la operación de los ciclos PSA, el principal objetivo de este capítulo es el análisis, vía simulación basada en modelos, de la performance de un ciclo RPSA convencional utilizando una zeolita 13X comercial (en lugar de sílica gel) para la captura de CO<sub>2</sub> a partir de una mezcla de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. En otras palabras, el objetivo del capítulo es analizar la aplicabilidad del proceso RPSA en términos de recuperación y concentración de CO<sub>2</sub>, productividad y requerimiento de potencia total, operando con zeolita 13X como adsorbente, en comparación con otros ciclos PSA; así como también su posterior comparación con otros métodos de captura de CO<sub>2</sub> post-combustión, como el sistema de separación basado en membranas que se presentará en el siguiente capítulo.

## 2.2 SELECCIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE

La adsorción es uno de los métodos más utilizados en la separación de mezclas de gases industriales y se basa fundamentalmente en el hecho que cada gas presenta una selectividad distinta respecto al material adsorbente (Zeolita 13X, Carbón Activado, etc.). En la Figura 2.1 se pueden observar las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> para diferentes materiales adsorbentes y a diferentes temperaturas; estas curvas se construyen en función de datos experimentales reportados por diferentes autores (Bastin et al., 2008; Cavenati et al., 2004b; Delgado et al., 2006; Lopes et al., 2009; Suzuki et al., 1996; Zhang et al., 1998). En todas ellas se puede apreciar la dependencia de la concentración de CO<sub>2</sub> adsorbida en equilibrio a diferentes presiones. La capacidad de adsorción de los diferentes adsorbentes aumenta con la presión, según se puede ver claramente en las Figura 2.1 a, b y c. Al disminuir la presión del lecho se logra la desorción del CO<sub>2</sub>, lo que constituye luego la corriente gaseosa concentrada o “rica” en CO<sub>2</sub> y de este modo se logra la regeneración del lecho adsorbente. Asimismo, cambiando la presión en el recinto se va modificando el equilibrio entre las fases gaseosa y sólida (adsorbente) lo que da origen a los procesos de adsorción con cambio de presión (PSA). Prácticamente, el proceso PSA consiste en hacer circular una mezcla gaseosa a través de una columna empacada con un adsorbente; variando la presión y dirección de la corriente

---

gaseosa se obtendrá una u otra etapa, logrando un producto de salida de composición definida, más concentrado en  $\text{CO}_2$  o en  $\text{N}_2$ .

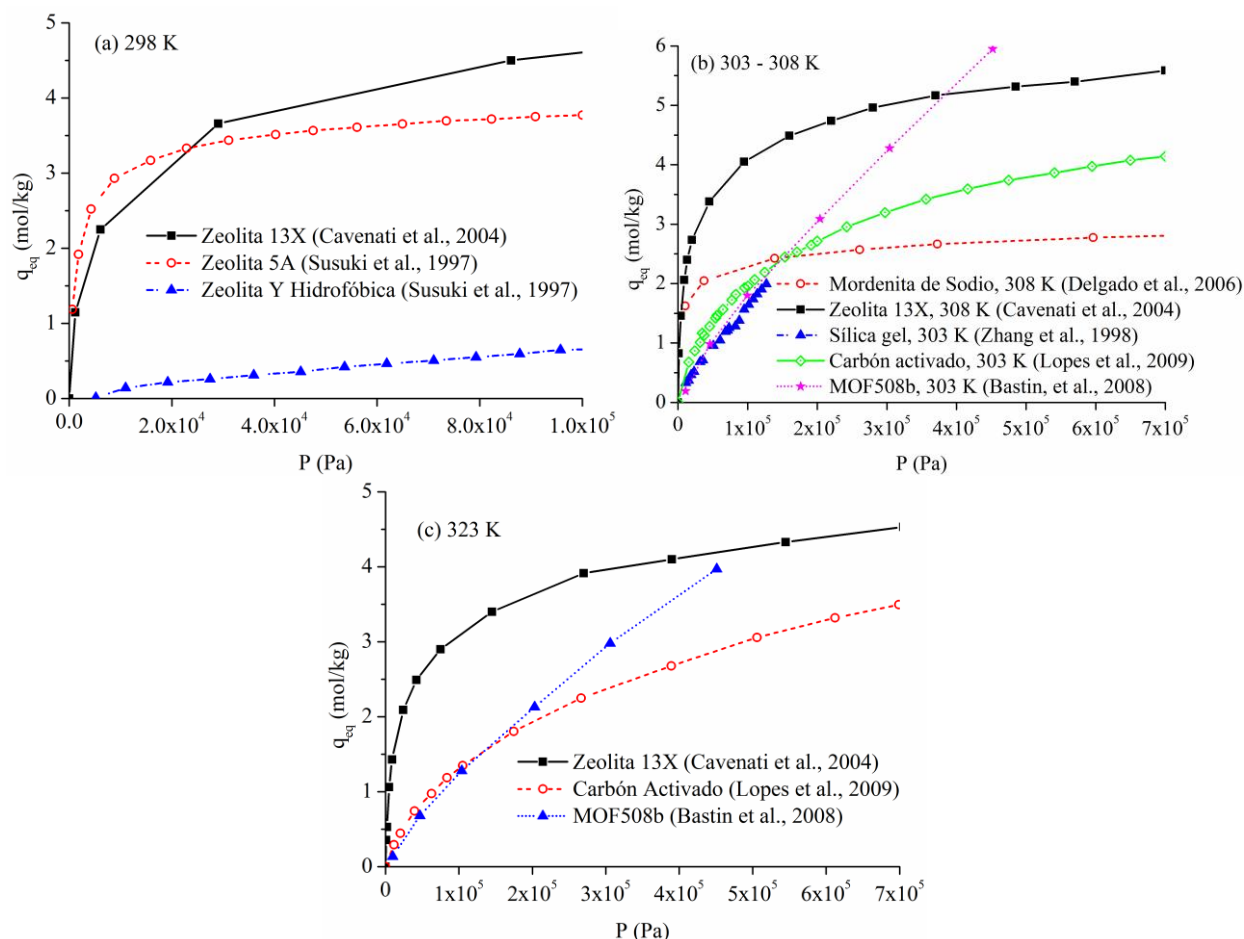


Figura 2.1 Isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  obtenidas experimentalmente por otros autores, para diferentes materiales adsorbentes a diferentes temperaturas. (a) 298 K, (b) 303 - 308 K, (c) 323 K.

De la Figura 2.1 se observa con claridad que para todos los valores de temperaturas evaluadas y en los rangos de presión estudiados, la zeolita 13X es la que mayor concentración de  $\text{CO}_2$  adsorbe en el equilibrio. Otro factor importante a la hora de seleccionar un material adsorbente es la selectividad del mismo, es decir, la diferencia entre la facilidad de adsorción de un componente específico (el  $\text{CO}_2$  en nuestro caso) frente al resto de los componentes de la mezcla. En la Figura 2.2 se grafican las concentraciones adsorbidas en el equilibrio tanto para  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  obtenidas experimentalmente por Cavenati y otros (Cavenati et al., 2004b) utilizando zeolita 13X como

material adsorbente. Resulta evidente como a tres temperaturas diferentes y en un amplio rango de presiones, la cantidad adsorbida de CO<sub>2</sub> en el equilibrio es mayor que la cantidad de N<sub>2</sub>.

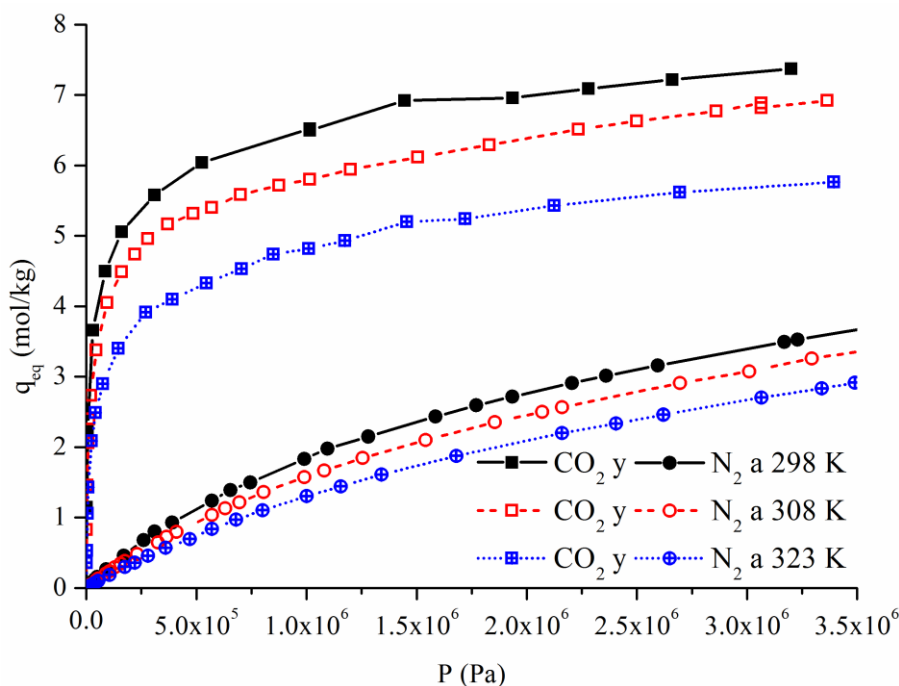


Figura 2.2 Comparación de datos experimentales de adsorción de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en zeolita 13X (Cavenati et al., 2004)

Debido al tipo de isoterma que representa la adsorción de CO<sub>2</sub> en Zeolita 13X, manteniendo un caudal de alimentación constante, la capacidad adsorbente aumenta al aumentar la presión en el lecho, por lo que un incremento en la presión se traduce en un aumento de la concentración y recuperación de producto. No obstante, elevar la presión de alimentación implica una mayor cantidad de energía de compresión, mayor costo de operación y de equipos.

Siendo la adsorción un fenómeno exotérmico, se verá favorecida por una operación isotérmica, pero esta forma de operación resulta naturalmente más costosa debido a los costos asociados a los intercambiadores de calor y agua de enfriamiento.

### 2.3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La Figura 2.3 ilustra un ciclo RPSA básico constituido por tres etapas: presurización, purga y despresurización. En la Figura 2.4 se muestra esquemáticamente cómo varía cualitativamente la presión durante un ciclo en el tope de la columna ( $z=L|-$ ) y en el fondo ( $z=0|+$ ). Esta figura sólo muestra un comportamiento cualitativo y no representa ningún resultado de simulación. La si-



guiente terminología es usada para la columna. La corriente  $Q_{\text{alim}}$  se refiere a la mezcla gaseosa a tratar (por ejemplo: gas efluente de una planta de combustión de carbón); la corriente  $Q_{\text{prod}}$  se refiere a la corriente rica en  $N_2$  venteada a la atmósfera, sobre la cual se imponen los límites de emisión; la corriente  $Q_{\text{desp}}$  se refiere a la corriente concentrada en  $CO_2$ ; y la corriente  $Q_{\text{purga}}$  es una fracción de  $Q_{\text{desp}}$  que se recircula al lecho de adsorción.

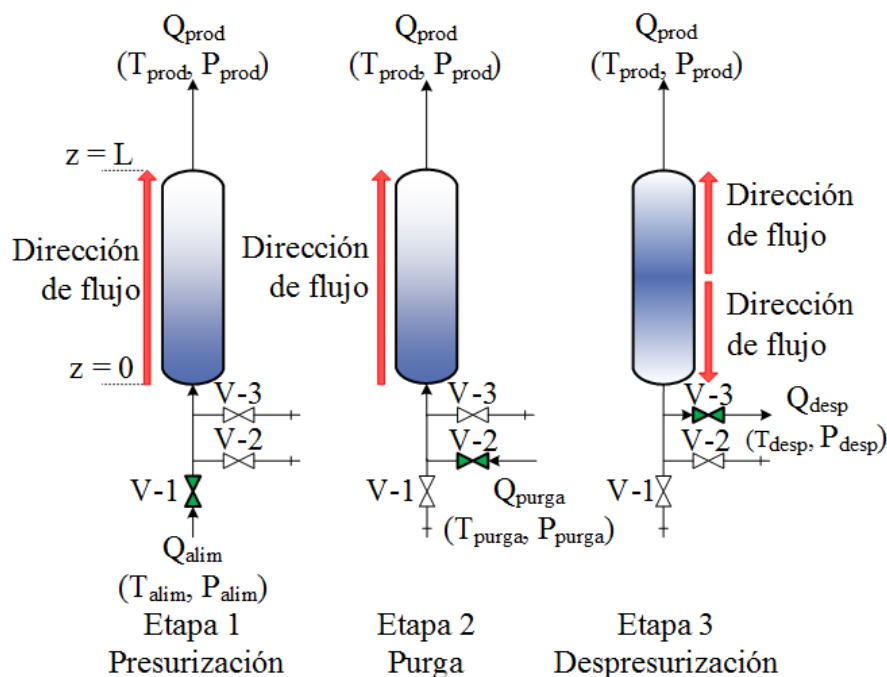


Figura 2.3 Representación de un ciclo RPSA constituido por tres etapas: Presurización, Purga y Despresurización.

Las corrientes  $Q_{\text{alim}}$  y  $Q_{\text{desp}}$  entran y salen, respectivamente, por el mismo extremo del lecho (fondo,  $z=0$ ) mientras que la corriente de producto sale de la columna por el extremo opuesto (tope,  $z=L$ ). Durante la etapa de presurización, la válvula V-1 se abre (color verde en la gráfica) permitiendo el ingreso de la corriente  $Q_{\text{alim}}$  que se encuentra a alta presión, mientras que las válvulas V-2 y V-3 se mantienen cerradas. A medida que el gas fluye hacia arriba en el lecho el  $CO_2$  se adsorbe selectivamente en la superficie de los pellets, resultando en una corriente enriquecida en  $N_2$  la que fluye hacia el tope de la columna ( $Q_{\text{prod}}$ ). Cuando la presurización termina, la válvula V-1 se cierra y la V-2 se abre, dando inicio a la etapa de purga (fondo,  $z=0$ ). La inclusión de la etapa de purga utilizando el gas concentrado en  $CO_2$  permite lograr niveles más altos de concen-

tración en la corriente  $Q_{\text{desp}}$  (Davesac, 2004; Ruthven et al., 1994; Suzuki et al., 1996; Zhang et al., 1998). En la etapa de purga se recircula una corriente con una concentración de  $\text{CO}_2$  mayor a la de alimentación, con lo que se verifican dos fenómenos: Inicialmente el  $\text{N}_2$  que pudiere haber quedado adsorbido en la superficie de la zeolita y/o atrapado en los espacios huecos durante la etapa de presurización es reemplazado por  $\text{CO}_2$  (que se adsorbe más selectivamente). Por otro lado, posteriormente es empujado hacia el tope de la columna, donde sale la corriente “rica” en  $\text{N}_2$ . Finalmente en la etapa de despresurización, la válvula V-2 se cierra y la V-3 se abre simultáneamente iniciando la desorción del  $\text{CO}_2$  adsorbido durante las etapas anteriores. Cuando se abre la válvula V-3, el perfil de presión en el lecho cambia rápidamente y se establece una presión máxima ( $P_{\text{max}}$ ) en el interior del lecho.

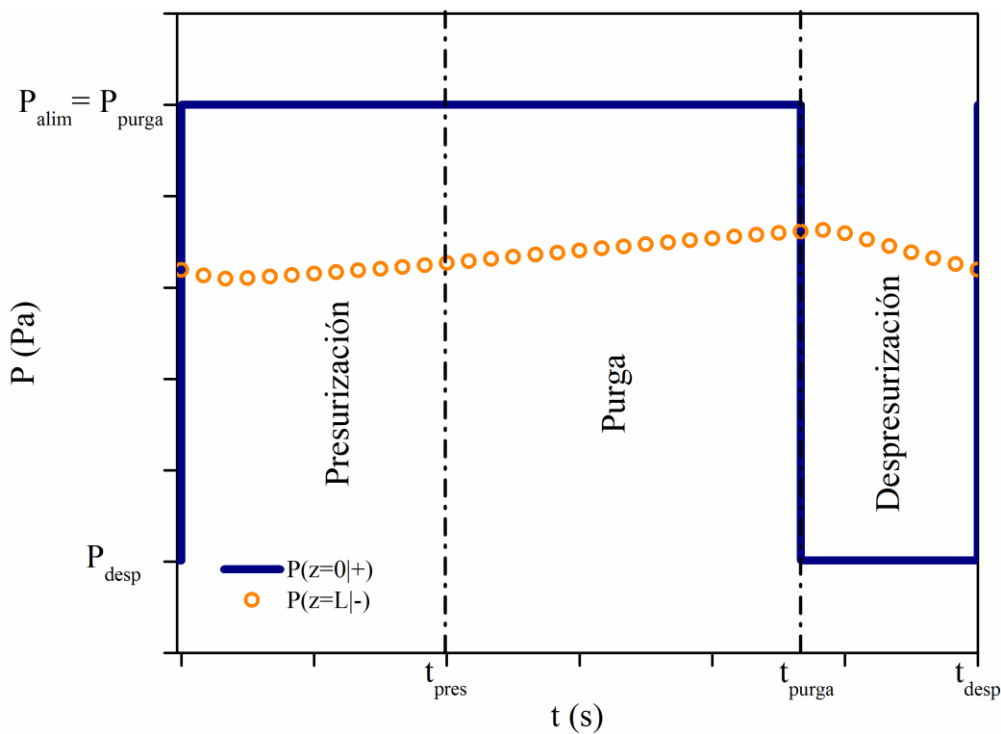


Figura 2.4 Variación cualitativa de la presión vs tiempo en el tope y fondo de un lecho adsorbente RPSA

En general, los parámetros de performance (concentración y recuperación de  $\text{CO}_2$ , productividad, y requerimiento energético) de los procesos de adsorción con cambio de presión (PSA, VPSA, RPSA) dependen fuertemente de las condiciones de operación y dimensiones de las columnas, mientras que existen numerosas relaciones de compromiso entre las variables del proceso.

---

En consecuencia, el cambio de una variable de operación puede mejorar uno de los parámetros de performance pero puede influir de manera negativa en los otros. Es por ello que resulta interesante identificar y cuantificar los *trade-offs* que pueden existir entre las variables del proceso. En el ciclo RPSA, la presión y perfiles de velocidad establecidos en el interior de la columna resultan críticos para una operación eficiente.

El diámetro promedio de los pellets de material adsorbente es otro factor importante que afecta el desempeño del proceso. En la práctica se recomienda utilizar un material con un diámetro promedio de entre 200 a 900  $\mu\text{m}$ . Al utilizar partículas con un diámetro promedio menor mejoran los fenómenos de transporte de materia y energía, mientras que la caída de presión se incrementa resultando en un requerimiento energético mayor. Por esta razón, es que el proceso RPSA es generalmente más intensivo desde el punto de vista energético que un PSA convencional. En contraste, los procesos RPSA requieren sólo una columna para ventear una corriente limpia a la atmósfera de manera continua (no constante), mientras que los procesos PSA convencionales requieren al menos dos columnas para asegurar un flujo continuo. Como consecuencia se podrían obtener importantes ahorros en costos de capital utilizando ciclos RPSA.

La descripción dada arriba corresponde al funcionamiento de una sola columna operada en tres etapas. Para poder tratar grandes caudales de flujo, usualmente se emplean varias columnas configuradas en paralelo, cada una tratando una fracción del caudal de flujo total. En este capítulo, se llamará tren de proceso a la configuración que represente la unidad mínima de operación (que se repetirá un número entero de veces para tratar el caudal especificado) incluyendo la o las columnas de adsorción con sus equipos auxiliares (compresores y válvulas).

Un proceso RPSA puede consistir de uno o más trenes sucesivos, operando en serie o paralelo.

## 2.4 DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO

### **Consideraciones generales**

Básicamente, el modelo matemático desarrollado en este estudio involucra balances de materia y momento considerando la fase sólida (adsorbente) y la mezcla gaseosa (adsorbato). Como primera aproximación se consideraron hipótesis similares a las propuestas por otros autores

(Choong et al., 2003; Davesac, 2004; Ruthven et al., 1994; Suzuki et al., 1996) al modelar el proceso RPSA para diferentes aplicaciones (separación de aire, adsorción de CO<sub>2</sub>). Estas suposiciones se listan a continuación:

- La mezcla a tratar consiste en una mezcla binaria de 15 % CO<sub>2</sub> y 85 % N<sub>2</sub>; dicha mezcla gaseosa es representativa de los gases efluentes provenientes de plantas de generación a partir de la combustión de carbón. Como material adsorbente se utiliza zeolita 13X comercial.
- Se supone comportamiento ideal en la mezcla gaseosa (Choong et al., 2003; Davesac, 2004).
- Flujo pistón con coeficiente de dispersión axial constante (Ko et al., 2005).
- La difusión de gas a través de la columna responde al modelo de fuerza impulsora lineal (Choong et al., 2003; Davesac, 2004).
- La caída de presión en la columna responde a la relación de Darcy (Macdonald et al., 1979; Ruthven et al., 1994).
- Se supone evolución isotérmica. Debido a la corta duración de los ciclos, el proceso de adsorción es aproximadamente isotérmico (Betlem et al., 1998).
- El equilibrio de adsorción de la mezcla gaseosa con el adsorbente responde a la ecuación de multi-sitios de Langmuir.
- Para incorporar la segunda etapa de RPSA en un proceso con dos etapas sucesivas en modo continuo, se supone la presencia de un tanque pulmón para la corriente rica en CO<sub>2</sub>.

En base a las hipótesis descritas para simular el proceso, se elabora el modelo matemático de un ciclo RPSA que se detalla a continuación. Las configuraciones examinadas en este estudio consisten en uno o más lechos operando en serie/paralelo según se especificará en cada caso.

---

---

## Balance de materia

El balance de materia del componente  $i$  en fase gaseosa está dado por:

$$\varepsilon_T \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial(u C_i)}{\partial z} + D_z \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (2.1)$$

dónde  $\varepsilon_T$  representa la fracción hueca del lecho;  $C_i$  se refiere a la concentración en fase gaseosa del componente “ $i$ ”;  $u$  es la velocidad superficial de gas;  $D_z$  es el coeficiente de dispersión axial;  $\rho_b$  es la densidad del lecho;  $q_i$  es la cantidad de componente “ $i$ ” adsorbido en la fase sólida;  $t$  representa el tiempo y  $z$  la posición axial en la columna. La fracción hueca total  $\varepsilon_T$  es igual a  $\varepsilon_b + \varepsilon_p(1 - \varepsilon_b)$ , donde  $\varepsilon_b$  y  $\varepsilon_p$  son los valores de porosidad del lecho y del pellet, respectivamente.

Se supone comportamiento ideal en la fase gaseosa:

$$P = \sum_i C_i R T \quad (2.2)$$

dónde  $P$  es la presión total;  $R$  es la constante ideal de los gases y  $T$  es la temperatura de la fase gaseosa.

## Velocidad de transferencia de materia y ecuación de equilibrio

La velocidad de transferencia de materia se representa por un modelo lineal de la fuerza impulsora:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i (q_{eq,i} - q_i) \quad (2.3)$$

dónde  $k_i$  es el coeficiente de velocidad de transferencia de materia del componente “ $i$ ” y  $q_{eq,i}$  es la cantidad de componente “ $i$ ” adsorbido en fase sólida en el equilibrio.

El valor de la concentración adsorbida en el equilibrio se obtiene a partir de la ecuación de multi-sitios de Langmuir:

$$q_{eq,i} = q_{m,i} b_i P y_i \left( 1 - \sum_i \frac{q_{eq,i}}{q_{m,i}} \right)^{a_i} \quad (2.4)$$

$$b_i = b_{0,i} e^{\frac{-\Delta H_{st,i}}{R T_b}} \quad (2.5)$$

dónde  $q_{m,i}$  es la capacidad de saturación del componente “ $i$ ”;  $b_i$  es la constante de equilibrio de

adsorción;  $y_i$  es la fracción molar del componente “ $i$ ”;  $a_i$  representa el número de sitios circundantes ocupados por una molécula del mismo componente;  $b_{0,i}$  es la constante de adsorción a temperatura infinita;  $-\Delta H_{st,i}$  es el calor isostérico de adsorción para cada componente “ $i$ ” a cobertura cero y  $T_b$  es la temperatura del lecho, la cual se adopta idéntica a la temperatura de la fase gaseosa (proceso isotérmico).

### Balace de momento o cantidad de movimiento

La caída de presión a lo largo de la columna es modelada a través de la ecuación de Darcy:

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = 180 \mu u \frac{(1 - \varepsilon_b)^2}{d_p^2 \varepsilon_b^3} \quad (2.6)$$

dónde  $\mu$  es la viscosidad de la mezcla gaseosa;  $\varepsilon_b$  es la porosidad del lecho; y  $d_p$  es el diámetro promedio de los pellets del adsorbente.

### Condiciones de contorno

Las condiciones de contorno varían para cada etapa del ciclo y a continuación se detallan las correspondientes a cada etapa.

*Presurización:*

En  $z = 0$ :

$$C_i|_{z=0} = \frac{y_{alim,i} P_{alim}}{R T_{alim}} \quad (2.7)$$

$$P|_{z=0} = P_{alim} \quad (2.8)$$

dónde  $y_{alim,i}$  es la fracción molar del componente “ $i$ ” en la corriente de alimentación;  $P_{alim}$  y  $T_{alim}$  hacen referencia a la presión y temperatura de la corriente de alimentación, respectivamente.

*Purga:*

En  $z = 0$ :

$$C_i|_{z=0} = \frac{y_{purga,i} P_{purga}}{R T_{purga}} \quad (2.9)$$

$$P|_{z=0} = P_{purga} \quad (2.10)$$

aquí  $y_{purga,i}$  es la fracción molar del componente “i” en la corriente de purga ( $y_{purga,i} = y_{desp,i}$  y  $P_{purga} = P_{alim}$ ).

*Despresurización:*

En  $z = 0$ :

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (2.11)$$

$$P|_{z=0} = P_{desp} \quad (2.12)$$

representando con  $P_{desp}$  la presión total de la corriente de purga.

El producto fluye continuamente a lo largo de todo el ciclo, para representar dicho comportamiento se deben satisfacer las siguientes condiciones en  $z = L$ :

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (2.13)$$

$$u|_{z=L} = \left. \frac{Q_{prod} P_{atm} T}{\pi r_b^2 T_\infty P} \right|_{z=L} \quad (2.14)$$

$Q_{prod}$  representa el caudal de producto;  $r_b$  es el radio interno de la columna; y  $T_\infty$  es la temperatura ambiente.

### Condiciones iniciales

Se supone que la columna se encuentra inicialmente llena de la mezcla gaseosa a presión atmosférica  $P_{atm}$ :

$$C_i|_{t=0} = \frac{y_{alim,i} P_{atm}}{R T_{alim}} \quad (2.15)$$

y el adsorbente sólido se encuentra en equilibrio con la fase gaseosa:

$$\left. \frac{\partial q_i}{\partial t} \right|_{t=0} = 0 \quad (2.16)$$

### Ecuación de la válvula

A partir de las ecuaciones (2.17) o (2.18) se representa la dependencia de la velocidad del gas  $u$  y del coeficiente de la válvula  $C_v$ , dependiendo del valor de  $P_L$  (Ko et al., 2005):

$$u|_{z=0} = C_v \frac{R}{\varepsilon_b \pi r_b^2} 1.179 \sqrt{\frac{P_H^2 - P_L^2}{P^2}} \sqrt{\frac{T}{\sum_i y_i MW_i}} \Big|_{z=0}, \text{ si } P_L > 0.53P_H, P_H > P_L \quad (2.17)$$

$$u|_{z=0} = C_v \frac{R}{\varepsilon_b \pi r_b^2} \frac{P_H}{P} \sqrt{\frac{T}{\sum_i y_i MW_i}} \Big|_{z=0}, \text{ si } P_L \leq 0.53P_H \quad (2.18)$$

dónde la velocidad del gas  $u$  resulta de la ecuación de momento de Darcy (Ec. 2.6);  $P$  es la presión total de la fase gaseosa y depende de la dirección de flujo. Si la corriente gaseosa abandona la columna:  $P=P_H$ ; si la corriente gaseosa ingresa a la columna:  $P=P_L$ . El peso molecular del componente  $i$  se expresa por:  $MW_i$ .

### Número de moles promedio en las corrientes de alimentación, purga, despresurización y producto

El número de moles de componente  $i$  promedio en cada etapa del ciclo ( $M_{alim,i}$ ,  $M_{purga,i}$ ,  $M_{desp,i}$ , and  $M_{prod,i}$ ) se computa como sigue:

*Etapas de presurización:*

$$\frac{\partial M_{alim,i}}{\partial t} = \pi r_b^2 u C_i \Big|_{z=0} \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial M_{purga,i}}{\partial t} = 0 \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial M_{desp,i}}{\partial t} = 0 \quad (2.21)$$

*Etapas de purga:*

$$\frac{\partial M_{alim,i}}{\partial t} = 0 \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial M_{purga,i}}{\partial t} = \pi r_b^2 u C_i \Big|_{z=0} \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial M_{desp,i}}{\partial t} = 0 \quad (2.24)$$

*Etapas de despresurización:*

$$\frac{\partial M_{alim,i}}{\partial t} = 0 \quad (2.25)$$



$$\frac{\partial M_{\text{purga},i}}{\partial t} = 0 \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial M_{\text{desp},i}}{\partial t} = \pi r_b^2 (-u) C_i \Big|_{z=0} \quad (2.27)$$

El número promedio de moles de producto (venteadado continuamente a la atmósfera) durante un ciclo se computa por la Ec. (2.28):

En  $z = L$ :

$$\frac{\partial M_{\text{prod},i}}{\partial t} = \pi r_b^2 u C_i \Big|_{z=L} \quad (2.28)$$

### Indicadores de performance

La concentración ( $X_i$ ) y recuperación ( $R_i$ ) promedio del componente “ $i$ ” y la productividad se calculan como sigue:

$$X_{\text{CO}_2} \Big|_{z=0} = \frac{M_{\text{desp,CO}_2}}{\sum_i M_{\text{desp},i}} \quad (2.29)$$

$$X_{\text{N}_2} \Big|_{z=L} = \frac{M_{\text{prod,N}_2}}{\sum_i M_{\text{prod},i}} \quad (2.30)$$

$$R_{\text{CO}_2} \Big|_{z=0} = \frac{M_{\text{desp,CO}_2} - M_{\text{purga,CO}_2}}{M_{\text{alim,CO}_2}} \quad (2.31)$$

$$\text{Productividad} = \frac{(M_{\text{desp,CO}_2} - M_{\text{purga,CO}_2}) \cdot \text{MW}_{\text{CO}_2}}{t_{\text{ciclo}} \rho_b L} \quad (2.32)$$

siendo  $t_{\text{ciclo}}$  la duración total del ciclo y  $L$  la longitud de la columna.

La potencia promedio requerida para comprimir las corrientes de alimentación y de purga en un ciclo ( $\bar{W}_{\text{alim}}$  y  $\bar{W}_{\text{purga}}$ , respectivamente) se computan por:

$$\bar{W}_{\text{alim}} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R T_{\text{alim}} \left[ \left( \frac{P_{\text{alim}}}{P_{\text{atm}}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \sum_i \frac{M_{\text{alim},i}}{t_{\text{pres}}} \quad (2.33)$$

$$\bar{W}_{\text{enj}} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R T_{\text{enj}} \left[ \left( \frac{P_{\text{alim}}}{P_{\text{desp}}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \sum_i \frac{M_{\text{purga},i}}{t_{\text{purga}}} \quad (2.34)$$

dónde  $\gamma$  es el coeficiente de expansión adiabática;  $t_{pres}$  y  $t_{purga}$  son las duraciones de las etapas de presurización y purga, respectivamente. Entonces, la potencia total requerida por ciclo ( $\overline{W}_T$ ) está dada por la Ec. (2.35):

$$\overline{W}_T = \overline{W}_{alim} + \overline{W}_{purga} \quad (2.35)$$

Finalmente, la potencia específica promedio  $\widetilde{W}$  [kJ/mol CO<sub>2</sub> capturado] se calcula con la Ec. (2.36):

$$W = \frac{\overline{W}_T}{\frac{M_{desp,CO_2}}{t_{desp}}} \quad (2.36)$$

dónde  $t_{desp}$  se refiere a la duración de la etapa de despresurización.

### Criterio de estado estacionario

Se considera que se alcanza la condición de estado estacionario (*cyclic steady state*, CSS) cuando se satisface la Ec.(2.37) adoptando una tolerancia de  $10^{-4}$ :

$$0 \leq \left| \varphi|_N - \varphi|_{N+1} \right| \leq 10^{-4} \quad (2.37)$$

aquí  $|\varphi|_N$  se refiere a una cantidad promediada en el ciclo  $\varphi$  (Por ej. la concentración y recuperación de CO<sub>2</sub>) computada en el ciclo N.

#### 2.4.1 IMPLEMENTACIÓN. CARACTERÍSTICAS MATEMÁTICAS DEL MODELO.

El modelo matemático fue implementado en el *software general Process Modelling System* (gPROMS) el cual es ampliamente utilizado para el modelado de procesos, simulación, optimización dinámica y estimación de parámetros para sistemas discretos y continuos, así como también sistemas distribuidos y agrupados. gPROMS permite la especificación simbólica de integrales, diferenciales parciales y ecuaciones algebraicas (IPDAE, de sus siglas en inglés), condiciones de contorno y condiciones iniciales. Ha sido utilizado por diferentes autores para el modelado de numerosos ciclos de adsorción (Cavenati et al., 2005; Dantas et al., 2011a, 2011b; Ding and Alpay, 2000; Grande et al., 2008; Shen et al., 2010; Wang et al., 2012; Xiu et al., 2002).

El sistema resultante de ecuaciones no lineales, diferenciales parciales y algebraicas (PDAE, de sus siglas en inglés) se resuelve numéricamente utilizando el método de líneas (MOL,

---

de sus siglas en inglés). Este método se basa en la discretización de ecuaciones distribuidas con respecto a todos los dominios espaciales, lo que resulta en un set mixto de ecuaciones diferenciales ordinarias dependientes del tiempo y ecuaciones algebraicas (DAEs). El lenguaje de programación de gPROMS le permite al usuario especificar el tipo de método de aproximación espacial (cualquiera de la familia de métodos de diferencias finitas o el método de colocación ortogonal en elementos finitos) y el orden de aproximación. La discretización numérica se aplica automáticamente, y el sistema DAEs resultante se integra en el tiempo utilizando el código de integración DASOLV el cual se basa en la fórmula de diferenciación hacia atrás (*backward differentiation formulae*, BDF), y automáticamente ajusta el tamaño del intervalo de tiempo así como el orden de integración para mantener el error de integración dentro de los valores de tolerancia definidos por el usuario.

## 2.5 CASO DE ESTUDIO.

El propósito de este caso de estudio es analizar la performance y los niveles de eficiencia alcanzables por un proceso RPSA utilizando una zeolita 13X comercial para separar CO<sub>2</sub> de una corriente de alimentación constituida por N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Para esto se evaluaron por medio de simulaciones basadas en el modelo presentado, los parámetros, criterios del proceso tales como la concentración y recuperación de CO<sub>2</sub>, productividad, y requerimiento energético de un proceso RPSA constituidos por un solo tren y/o por dos trenes sucesivos, las columnas que conforman cada uno de los trenes poseen las mismas dimensiones y operan bajo las mismas condiciones (caudal, presión, temperatura).

### 2.5.1 DATOS.

Las especificaciones y propiedades físicas de la mezcla gaseosa, las propiedades físicas del adsorbente, los parámetros cinéticos y de equilibrio, el tamaño de columna, y otros parámetros

adoptados en la simulación se listan en la Tabla 2.1. Los parámetros cinéticos y de equilibrio fueron extraídos de Grande y otros (Grande et al., 2005).

Tabla 2.1 Valores de los parámetros adoptados en la simulación

<b>Características del adsorbente y tamaño del lecho</b>		
$L$ (m) <sup>a</sup>	0.85 – 1	
$r_b$ (m)	0.0319	
$\varepsilon_b$	0.35	
$\varepsilon_p$	0.55	
$\rho_b$ (kg m <sup>-3</sup> )	1300	
$d_p$ (m)	$5.005 \cdot 10^{-4}$	
<i>Parámetros cinéticos y de equilibrio Multisite Langmuir (Grande et al., 2005)</i>		
Componente $i$	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
$q_{m,i}$ (mol kg <sup>-1</sup> )	17.901	29.676
$a_i$	13.12	7.917
$b_{0,i}$ (Pa <sup>-1</sup> )	$1.4 \cdot 10^{-13}$	$1.79 \cdot 10^{-10}$
$-\Delta H_{st,i}$ (J mol <sup>-1</sup> )	54729	15716
$k_i$ (s <sup>-1</sup> )	0.11	0.5
<b>Mezcla gaseosa</b>		
Composition	15% CO <sub>2</sub> – 85% N <sub>2</sub>	
$T$ (K) <sup>a</sup>	320 – 335	
$P_{alim}$ (Pa) <sup>a</sup>	$4 \cdot 10^5$ – $7.25 \cdot 10^5$	
$P_{desp}$ (Pa)	101325	
$Q_{prod}$ (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	$1 \cdot 10^{-3}$	
$D_z$ (m s <sup>-2</sup> )	$1 \cdot 10^{-3}$	
$\mu$ (N s m <sup>-2</sup> )	$1.8 \cdot 10^{-5}$	
$\Gamma$	1.4	

<sup>a</sup> parámetro variado

## 2.5.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Antes de discutir los resultados, la Figura 2.5 representa el diagrama de actividad UML (*Unified Modeling Language*) (Rumbaugh et al., 2000) que indica las tareas y el orden general del estudio de simulación realizado.

Como se puede observar, el estudio se basa en corridas de simulación realizadas para diferentes valores de tiempos de presurización y despresurización (desde 3 a 5 s), tiempo de purga (de 3 a 18 s), longitudes de lecho (0.85 y 1 m), temperatura (320 y 335 K), y presión de operación

---

(de  $4 \times 10^5$  a  $7.25 \times 10^5$  Pa) todos de una sola columna de adsorción. Por ejemplo, para un set fijo de valores de tiempos de presurización y despresurización, presión, temperatura, y longitud del lecho, la duración del tiempo de purga se ha variado paramétricamente. Esto se repite sistemáticamente para otros sets de valores fijos y la variación de otros parámetros. En la Tabla 2.2, para mayor claridad y consistencia en la presentación de resultados, sólo se reportan 19 corridas de simulación seleccionadas desarrolladas a 320 K ya que se considera que éstas proveen los resultados más significativos.

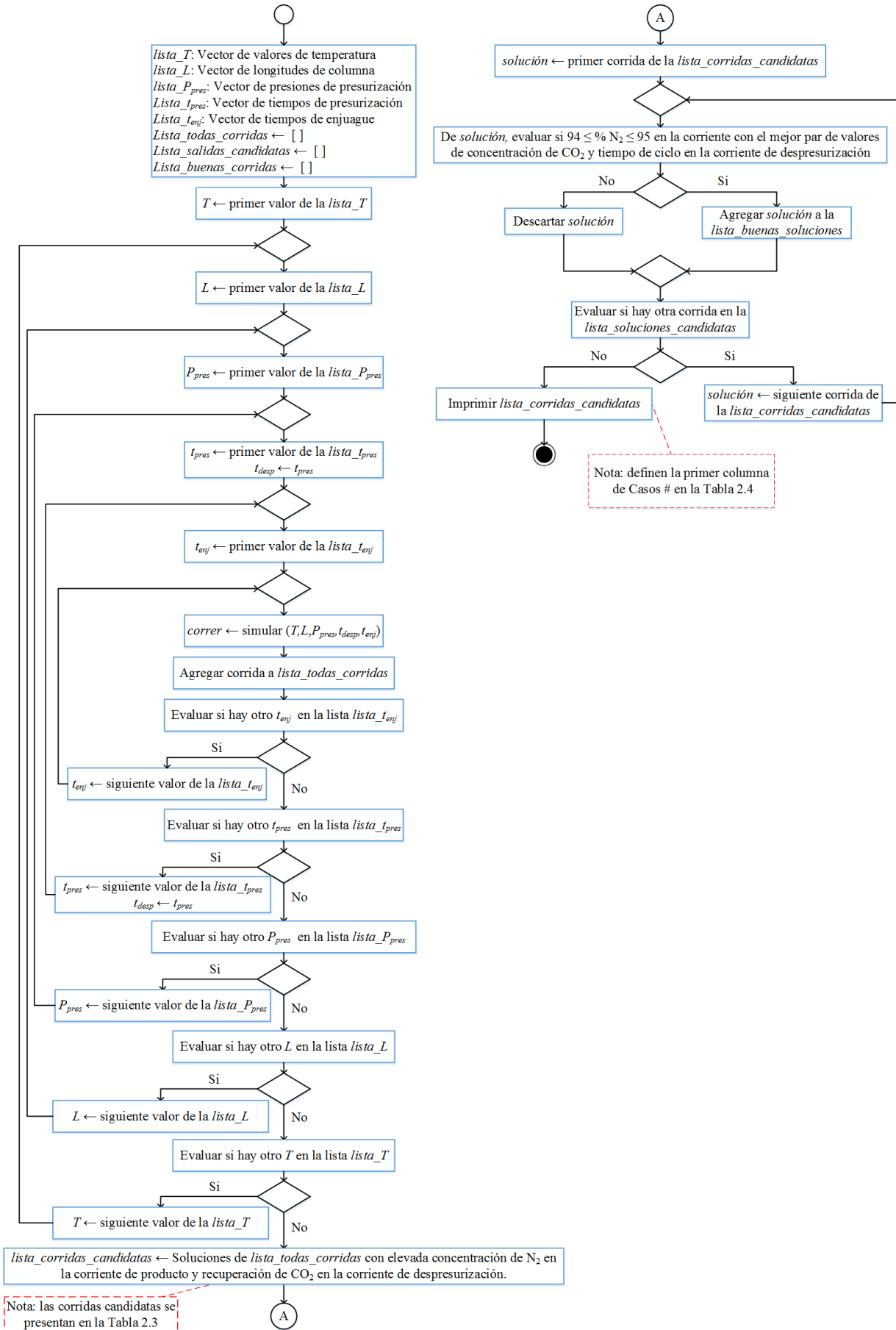


Figura 2.5 Diagrama UML del estudio de simulación llevado a cabo.

Tabla 2.2 Resultados de corridas de simulaciones seleccionadas obtenidas a 320 K utilizando un solo lecho RPSA.

Corrida	Parámetros de operación						Salidas de simulación				
	$t_{total}$ (s)	$t_{pres}$ (s)	$t_{purga}$ (s)	$t_{desp}$ (s)	$P_{pres}$ (Pa)	L (m)	$M_{alim}$ (moles)	$M_{desp}$ (moles)	$X_{CO2}$ (%)	$R_{CO2}$ (%)	$X_{N2}$ (%)
1	14	4	6	4	$5 \cdot 10^5$	1	1.0099	0.4267	29.46	83.50	95.71
2	15		7				0.9856	0.3587	32.20	78.13	94.90
3	16		8				0.9546	0.2884	34.50	71.30	93.83
4	17		9				0.9150	0.2143	39.20	61.20	92.40
5	18		10				0.8717	0.1322	44.40	44.90	90.24
6	12	3	6	3	$6 \cdot 10^5$		1.0148	0.5075	26.40	88.01	96.40
7	13		7				0.9909	0.4444	28.50	85.20	95.97
8	14		8				0.9621	0.3690	30.28	77.40	94.50
9	15		9				0.9427	0.3187	33.00	72.84	93.48
10	16		10				0.9167	0.2514	36.02	66.50	93.05
21	16	4	8	4			1.1823	0.5270	29.45	87.15	96.61
22	17		9				1.1610	0.4576	31.58	82.90	95.77
23	18		10				1.1360	0.3803	34.50	77.01	94.80
24	19		11				1.1232	0.3103	38.01	70.02	93.78
25	16	5	6	5	$6 \cdot 10^5$	0.85	1.2586	0.5770	28.30	86.51	96.24
26	17		7				1.2271	0.5066	30.53	84.01	95.99
27	18		8				1.1618	0.4297	31.70	78.16	94.80
28	19		9				1.1794	0.3659	34.90	72.16	93.85
29	20		10				1.1371	0.2839	38.90	64.71	92.90

A partir de los resultados obtenidos (las corridas que se muestran en Tabla 2.2 y otras no mostradas) se define el mejor set de variables operativas para el primer tren del proceso RPSA con dos trenes. Como primera aproximación, el criterio de selección utilizado fue 1) un nivel de concentración de  $N_2$  en la corriente de producto mayor al 94 % -en línea con los lineamientos para captura y almacenamiento de carbón del Departamento de Energía de EE.UU. (Edenhofer et al., 2014)-; 2) concentración de  $CO_2$  más alta en la corriente de despresurización y 3) el tiempo de ciclo más corto. Un procedimiento de simulación similar fue realizado para definir el mejor set de variables operativas para un segundo tren, aunque sin ninguna restricción en el nivel de concentración del  $N_2$  en la corriente de producto. El acoplamiento de cada uno de los primeros trenes que alcanzan el criterio de selección con los correspondientes segundos trenes conforman un conjunto de 18 casos de interés que se incluyen en las Tabla 2.3 y Tabla 2.4. Por ejemplo, los parámetros de operación y datos de entrada (tiempo total de ciclo, duración de las etapas de presurización, purga, y despresurización, longitud del lecho, presión de presurización, y temperatura de alimentación) de los primeros casos #1, #2, y #3 en la Tabla 2.3 se corresponden con las condiciones simuladas

en las corridas #2, #8, y #23 de la Tabla 2.2, respectivamente. El número de columnas operando en paralelo en el primer tren depende del flujo total de gas tratado en cada caso. Por ejemplo, el primer tren de los casos #1 y #3 de la Tabla 2.3 consisten respectivamente de dos y tres columnas idénticas (en paralelo) y el segundo tren contiene una única columna en ambos casos. El número de moles en la corriente de alimentación y de despresurización, la concentración y recuperación de CO<sub>2</sub>, la potencia específica promedio, y la productividad estimada para ambos trenes en cada caso de interés se reportan en la Tabla 2.4.

Tabla 2.3 Parámetros de operación y datos de entrada para el proceso RPSA con dos trenes sucesivos

Caso	Tren	Parámetros de operación y datos de entrada								
		t <sub>total</sub> (s)	t <sub>pres</sub> (s)	t <sub>purga</sub> (s)	t <sub>desp</sub> (s)	L (m)	P <sub>pres</sub> x10 <sup>-5</sup> (Pa)	T <sub>alim</sub> (K)	M <sub>alim</sub> (moles) CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	
#1	1 <sup>a</sup>	15	4	7	4	1	5.00	320	0.2957	1.6755
	2	15	3	9	3	0.85	5.42	320		
#2	1 <sup>a</sup>	14	3	8	3	1	6.00	320	0.2886	1.6356
	2	14	3	8	3	0.85	5.72	320		
#3	1 <sup>b</sup>	18	4	10	4	1	6.00	320	0.5112	2.8968
	2	18	4	10	4	1	6.65	320		
#4	1 <sup>a</sup>	16	3	10	3	1	7.00	320	0.3316	1.8790
	2	16	3	10	3	1	5.95	320		
#5	1 <sup>a</sup>	13	4	5	4	0.85	5.00	320	0.3987	2.2596
	2	13	4	5	4	0.85	6.47	320		
#6	1 <sup>a</sup>	13	4	5	4	0.85	5.00	320	0.3987	2.2596
	2	13	3	7	3	1	7.05	320		
#7	1 <sup>a</sup>	18	5	8	5	0.85	6.00	320	0.3485	1.9751
	2	18	5	8	5	0.85	4.85	320		
#8	1 <sup>a</sup>	14	3	8	3	0.85	7.00	320	0.2945	1.6686
	2	14	3	8	3	0.85	6.25	320		
#9	1 <sup>b</sup>	12	3	6	3	1	5.00	335	0.3626	2.0547
	2	12	3	6	3	1	6.14	335		
#10	1 <sup>a</sup>	14	3	8	3	1	6.00	335	0.2890	1.6380
	2	14	3	8	3	1	5.30	335		
#11	1 <sup>a</sup>	16	3	10	3	1	7.00	335	0.3308	1.8732
	2	16	3	10	3	1	6.27	335		
#12	1 <sup>b</sup>	11	3	5	3	0.85	5.00	335	0.3340	1.8930
	2	11	3	5	3	0.85	6.33	335		
#13	1 <sup>a</sup>	11	3	5	3	0.85	5.00	335	0.2227	1.2620
	2	11	3	5	3	0.85	4.25	335		
#14	1 <sup>a</sup>	11	3	5	3	0.85	6.00	335	0.2593	1.4694
	2	11	3	5	3	0.85	4.82	335		
#15	1 <sup>b</sup>	11	3	5	3	0.85	6.00	335	0.3889	2.2041
	2	11	3	5	3	0.85	7.18	335		
#16	1 <sup>a</sup>	15	3	9	3	0.85	7.00	335	0.2930	1.6605
	2	15	3	9	3	0.85	5.82	335		
#17	1 <sup>b</sup>	15	3	9	3	0.85	7.00	335	0.4395	2.4908
	2	15	4	7	4	0.85	6.69	335		
#18	1 <sup>b</sup>	15	3	9	3	0.85	7.00	335	0.4395	2.4908
	2	15	5	5	5	0.85	5.58	335		



Tabla 2.4 Resultados de simulación para el proceso RPSA con dos trenes sucesivos

Caso	Tren	Resultados de simulación							
		M <sub>alim</sub> (moles)		M <sub>desp</sub> (moles)		R <sub>CO2</sub> (%)	X <sub>CO2</sub> (%)	Pot. Promedio. (kJ/kg <sub>CO2</sub> )	Product. (kg/kg h)
		CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>				
#1	1 <sup>a</sup>	(ver Tabla 2.1)		0.2310	0.4864	78.13	32.20	1194.15	0.586
	2	0.2310	0.4864	0.1595	0.1453	69.04	52.33	733.88	0.476
	1&2					53.94	52.33	1928.03	1.063
#2	1 <sup>a</sup>			0.2234	0.5146	77.40	30.28	1709.74	0.608
	2	0.2234	0.5146	0.1401	0.1340	62.68	51.10	912.15	0.448
	1&2					48.51	51.10	2621.89	1.056
#3	1 <sup>b</sup>			0.3937	0.7473	77.01	34.50	1517.63	0.833
	2	0.3937	0.7473	0.2400	0.1738	60.97	58.00	932.17	0.508
	1&2					46.95	58.00	2449.80	1.341
#4	1 <sup>a</sup>			0.2617	0.5803	78.91	31.08	1586.73	0.623
	2	0.2617	0.5803	0.1654	0.1553	63.19	51.57	881.09	0.394
	1&2					49.86	51.57	2467.81	1.016
#5	1 <sup>a</sup>			0.3147	0.7573	78.93	29.35	1358.46	1.084
	2	0.3147	0.7573	0.2566	0.3662	81.54	41.20	783.90	0.884
	1&2					64.36	41.20	2142.37	1.969
#6	1 <sup>a</sup>			0.3147	0.7573	78.93	29.35	1358.46	1.084
	2	0.3147	0.7573	0.2534	0.3695	80.53	40.68	802.03	0.742
	1&2					63.56	40.68	2160.50	1.827
#7	1 <sup>a</sup>			0.2724	0.5869	78.16	31.70	1545.83	0.678
	2	0.2724	0.5869	0.1396	0.0980	51.25	58.76	1037.25	0.348
	1&2					40.06	58.76	2583.08	1.026
#8	1 <sup>a</sup>			0.2368	0.5805	80.41	28.97	1604.88	0.758
	2	0.2368	0.5805	0.1662	0.1936	70.20	46.19	887.43	0.532
	1&2					56.45	46.19	2492.31	1.290
#9	1 <sup>b</sup>			0.2854	0.6672	78.71	29.96	1393.36	0.906
	2	0.2854	0.6672	0.2331	0.3297	81.68	41.41	757.76	0.740
	1&2					64.29	41.41	2151.12	1.645
#10	1 <sup>a</sup>			0.2314	0.5525	80.07	29.52	1530.94	0.629
	2	0.2314	0.5525	0.1610	0.1701	69.57	48.62	825.88	0.438
	1&2					55.70	48.62	2356.82	1.067
#11	1 <sup>a</sup>			0.2655	0.6319	80.26	29.58	1647.18	0.632
	2	0.2655	0.6319	0.1612	0.1506	60.72	51.70	1060.61	0.384
	1&2					48.73	51.70	2707.80	1.015
#12	1 <sup>b</sup>			0.2571	0.6229	76.97	29.21	1462.54	1.047
	2	0.2571	0.6229	0.2151	0.3252	83.67	39.81	829.48	0.876
	1&2					64.40	39.81	2292.01	1.923
#13	1 <sup>a</sup>			0.1715	0.4153	76.97	29.21	1461.87	0.698
	2	0.1715	0.4153	0.0727	0.0658	42.40	52.50	1206.67	0.296
	1&2					32.65	52.50	2668.54	0.994
#14	1 <sup>a</sup>			0.2029	0.4664	78.27	30.32	1740.64	0.826
	2	0.2029	0.4664	0.1408	0.1583	69.39	47.07	785.69	0.574
	1&2					54.31	47.07	2526.32	1.400
#15	1 <sup>b</sup>			0.3044	0.6996	78.27	30.32	1736.30	0.826
	2	0.3044	0.6996	0.2428	0.3390	79.76	41.73	869.28	0.574
	1&2					62.43	41.73	2605.58	1.400
#16	1 <sup>a</sup>			0.2280	0.5038	77.82	31.15	1742.32	0.681
	2	0.2280	0.5038	0.1288	0.0998	56.48	56.33	1052.29	0.385
	1&2					43.95	56.33	2794.61	1.066
#17	1 <sup>b</sup>			0.3420	0.7557	77.82	31.15	1742.32	1.022
	2	0.3420	0.7557	0.2748	0.3234	80.35	45.94	795.98	0.821
	1&2					62.53	45.94	2538.30	1.842
#18	1 <sup>b</sup>			0.3420	0.7557	77.82	31.15	1742.32	1.022
	2	0.3420	0.7557	0.2708	0.3264	79.15	45.34	737.31	0.809
	1&2					61.59	45.34	2479.63	1.830

A partir del análisis paramétrico realizado, y selección de las configuraciones/modos operativos de interés, a continuación se realiza un análisis detallado de los mismos.

### 2.5.3 DISTRIBUCIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE LAS PRINCIPALES VARIABLES

Los perfiles de las principales variables del proceso correspondientes a las columnas de adsorción del primer y segundo tren de RPSA para el caso #3 se analizan en detalle en las subsecciones siguientes. Una representación esquemática de este caso se muestra en la Figura 2.6. Este caso para el proceso provee los mejores resultados comparativos en términos de performance global, como se discutirá más adelante.

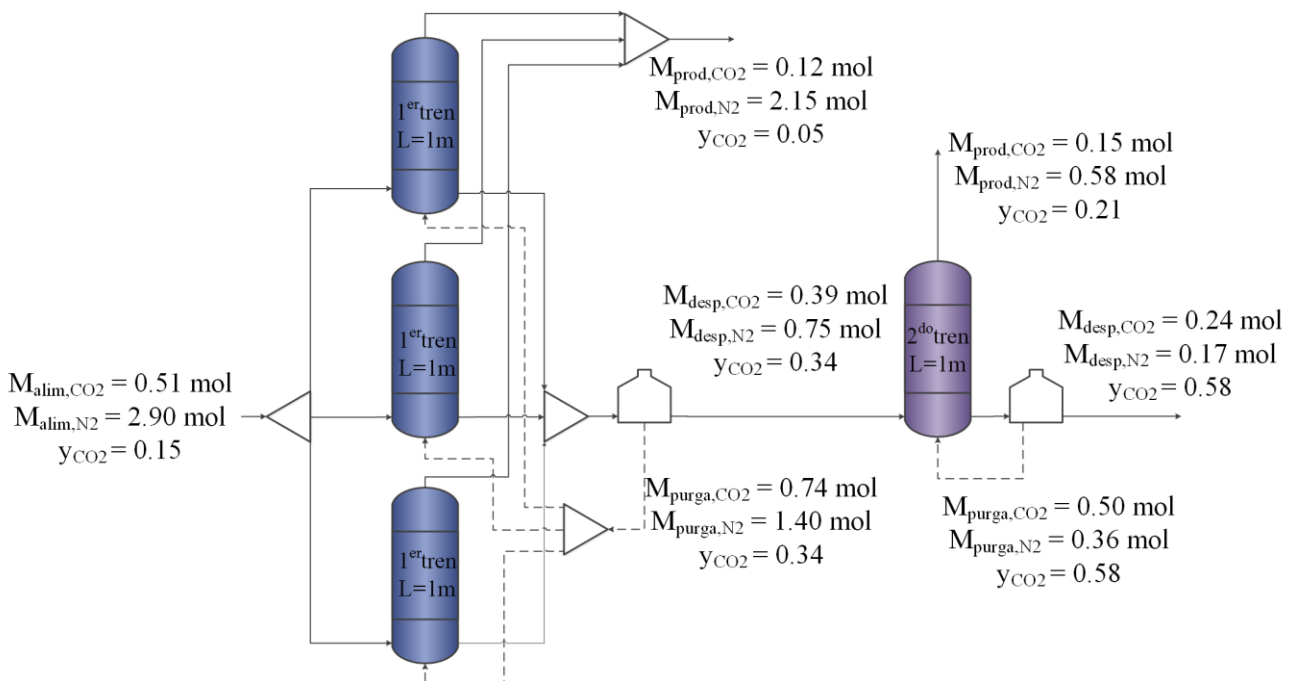


Figura 2.6 Representación esquemática del Caso #3. Resultados de los balances de materia de ambos trenes

#### 2.5.3.1 PERFILES DE PRESIÓN Y VELOCIDAD EN ESTADO ESTACIONARIO CÍCLICO (CCS)

La condición de estado estacionario cíclico (*Cyclic Steady State*, CCS) definida en la Ec. (2.37) es crítica para operar el proceso correctamente, pudiendo afectar el requerimiento de energía, concentración y recuperación de CO<sub>2</sub>. Una vez alcanzado este estado se analizan los perfiles de presión y velocidad del gas establecidos dentro de las columnas. Como se describe en la sección 2.3, durante la etapa de despresurización, la corriente de despresurización (corriente concentrada en CO<sub>2</sub>) abandona la columna por el fondo, mientras que la corriente concentrada en

---

$N_2$  (producto) sale por el tope de la columna a lo largo de todo el ciclo, es decir, durante las etapas de presurización y purga, e incluso durante la etapa de despresurización. Para que esto se verifique en la última etapa del ciclo (despresurización), es necesario que se establezcan en el interior de la columna dos flujos con sentidos opuestos (la corriente de producto “rica” en  $N_2$  fluye hacia arriba y la corriente “rica” en  $CO_2$  lo hace hacia abajo de la columna). Esto evidencia que para una operación satisfactoria de un ciclo RPSA es fundamental el desarrollo de perfiles apropiados tanto de presión como velocidad en el interior del lecho.

En la Figura 2.7 (a) se representan los perfiles de presión y velocidad en el interior de las columnas del primer tren (caso #3) para la etapa de purga a tres instantes de tiempo diferentes: 3424.5, 3429.0, y 3433.5 s (específicamente 4.5, 9.0, y 13.5 s después del comienzo del ciclo N°191, respectivamente), y la Figura 2.8 (a) para la etapa de despresurización a 3434.5, 3436.0, y 3437.5 s (14.5, 16.0, y 17.5 s después del inicio del mismo ciclo, respectivamente). En las Figura 2.7 (b) y Figura 2.8 (b) se muestran los mismos perfiles para la columna del segundo tren. La Figura 2.8 muestra claramente que el perfil de presión en el interior del lecho alcanza un máximo para cada instante de tiempo durante la etapa de despresurización, y que en esta coordenada axial se produce una inversión de la dirección de la velocidad, la cual se mueve también con el tiempo, asegurando una operación correcta; es decir, dos corrientes (la de despresurización y de producto) con direcciones opuestas fluyendo de manera simultánea a través de ambos extremos de la columna durante la etapa de despresurización. Puede observarse en la Figura 2.8 (a) que la posición axial donde se encuentra la máxima presión en la columna a  $t=3434.5$ ,  $3436.0$ , y  $3437.5$  s (14.5, 16.0, y 17.5 s después del inicio del ciclo N°191, respectivamente) se predicen a 0.9002, 0.7625, y 0.6625 m, respectivamente, desde el fondo de la columna en la primera etapa, y los valores máximos de presión son 203.34, 150.7, y 124.62 kPa, respectivamente.

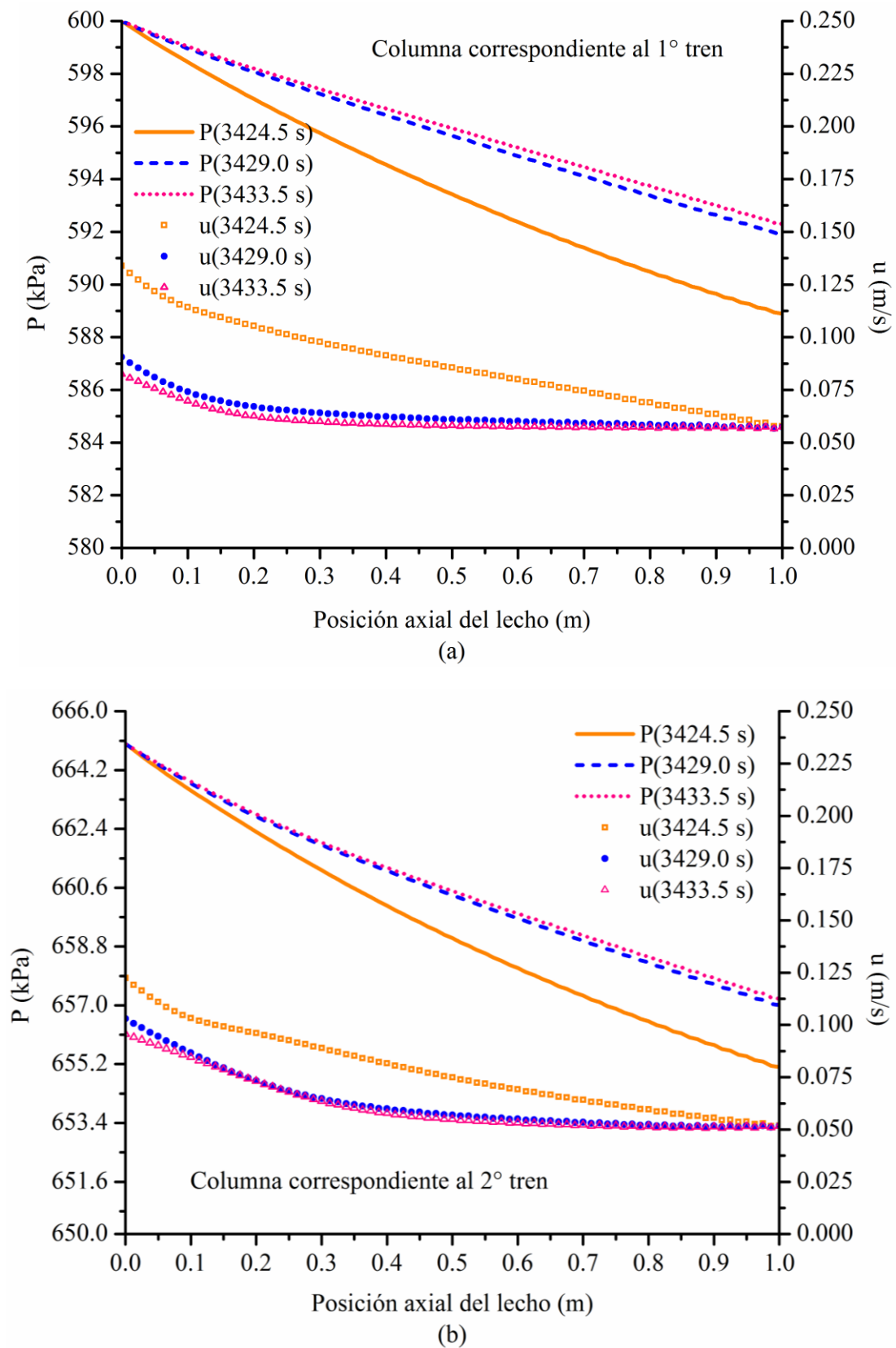


Figura 2.7 Perfiles de velocidad y presión en función de la posición axial del lecho durante la etapa de Purga en la columna correspondiente al: (a) 1° tren de captura y (b) 2° tren de captura.

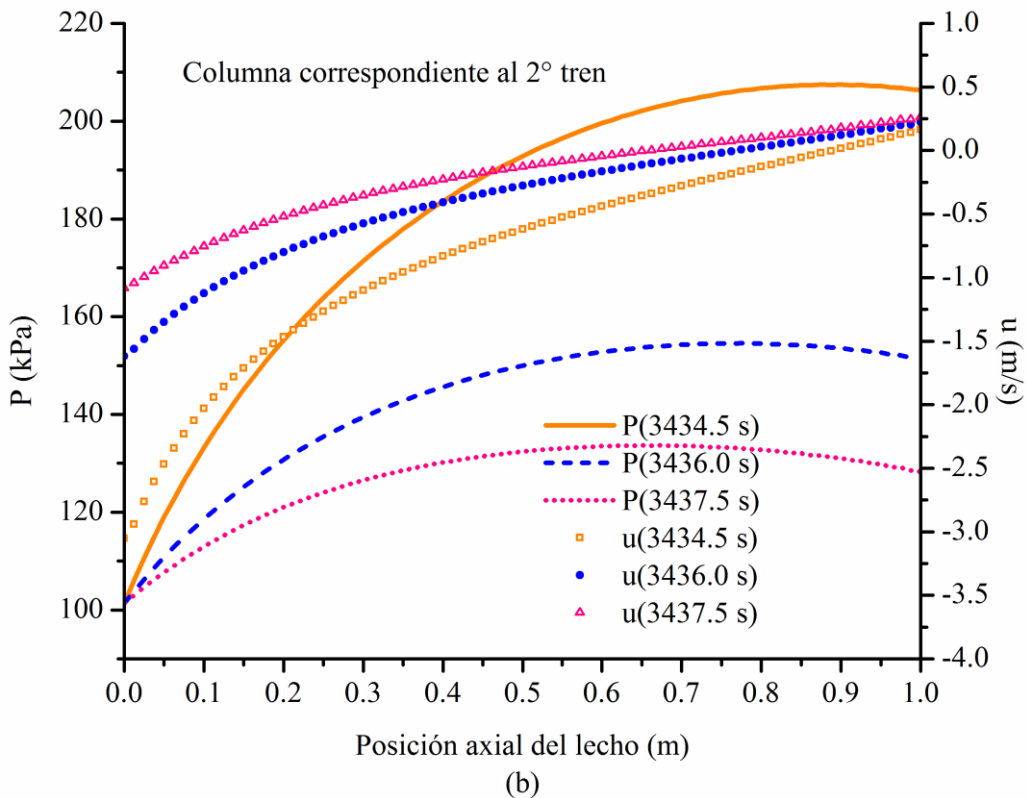
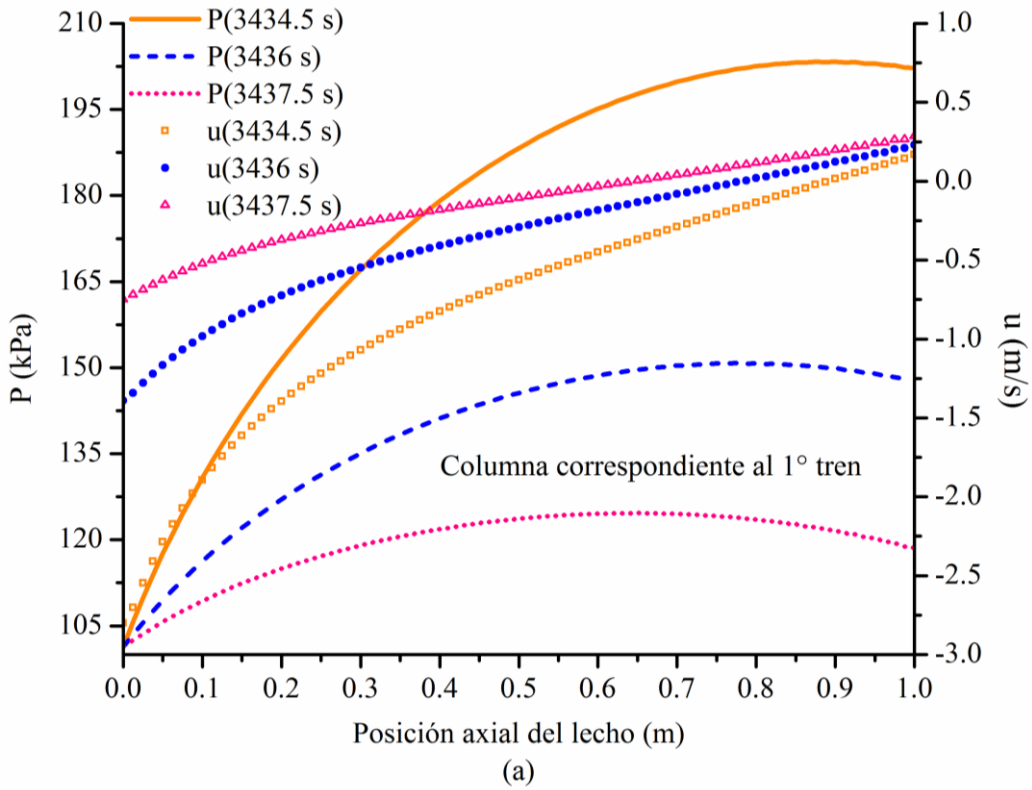


Figura 2.8 Perfiles de velocidad y presión en función de la posición axial del lecho durante la etapa de Despresurización en la columna correspondiente al: (a) 1° tren de captura y (b) 2° tren de captura.

---

### 2.5.3.2 VARIACIÓN DE LA RECUPERACIÓN, CONCENTRACIÓN Y CANTIDAD ADSORBIDA DE CO<sub>2</sub> CON EL NÚMERO DE CICLOS

En la Figura 2.9 se puede observar la variación de la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida  $q_{CO_2}$  (eje derecho) con el tiempo (eje inferior) en tres puntos de las columnas:  $z = 0.0125$  m (cerca del fondo),  $z = 0.5$  (en la mitad de la columna), y  $z = 0.9875$  m (cerca del tope), así como la variación temporal de la recuperación ( $R_{CO_2}$ ) y concentración de CO<sub>2</sub> ( $X_{CO_2}$ ) promedios por ciclo (eje izquierdo).

El horizonte de tiempo simulado de 3600 s se corresponde con 200 ciclos de 18 s cada uno. Para el primer tren -Figura 2.9 (a)-, se puede observar que en el ciclo N°13, que va desde 216 a 234 s, la recuperación y concentración de CO<sub>2</sub> promedio en la corriente de despresurización alcanzan respectivamente 67.46 y 26.56 %. A partir del ciclo N°14 al N°30 (desde 234 hasta 540 s), la recuperación de CO<sub>2</sub> se incrementa en alrededor del 10.24 % (desde 67.46 hasta 77.70 %) y la concentración de CO<sub>2</sub> en un 4.35 % (desde 26.56 a 30.91 %). Desde el ciclo N°31 al N°50 (de 540 a 900 s), la recuperación de CO<sub>2</sub> crece muy suavemente (desde 77.70 hasta 80.02 %), y después se mantiene constante. De manera similar, se observa un ligero incremento en la concentración de CO<sub>2</sub> promediada por ciclo (desde 30.91 a 34.10 %) pero, a diferencia de la recuperación, continúa su crecimiento hasta el ciclo N°75 (que empieza a los 1332 s hasta 1350 s). En consecuencia, los tiempos requeridos para alcanzar un promedio de recuperación y concentración de CO<sub>2</sub> constantes son alrededor de 900 y 1350 s, respectivamente. Se puede realizar un análisis similar para la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida en la fase sólida ( $q_{CO_2}$ ). Al comparar el comportamiento de la recuperación y concentración de CO<sub>2</sub> con los moles de CO<sub>2</sub> adsorbidos por kg de adsorbente sólido ( $q_{CO_2}$ ), se puede deducir que  $q_{CO_2}$  en  $z = 0.5$  y  $0.9875$  (de L) requiere más tiempo para alcanzar la condición CSS que la recuperación y la concentración, en contraste con lo que se observa en  $z = 0.0125$  (de L). Incluso, los tiempos (o números de ciclos) requeridos por la variable  $q_{CO_2}$  para alcanzar la condición CSS en las tres posiciones axiales de la columna consideradas son: 738 s (o 41 ciclos) a 0.0125 L, 1746 s (o 97 ciclos) a 0.5 L, y 2682 s (o 149 ciclos) a 0.9875 L.

---

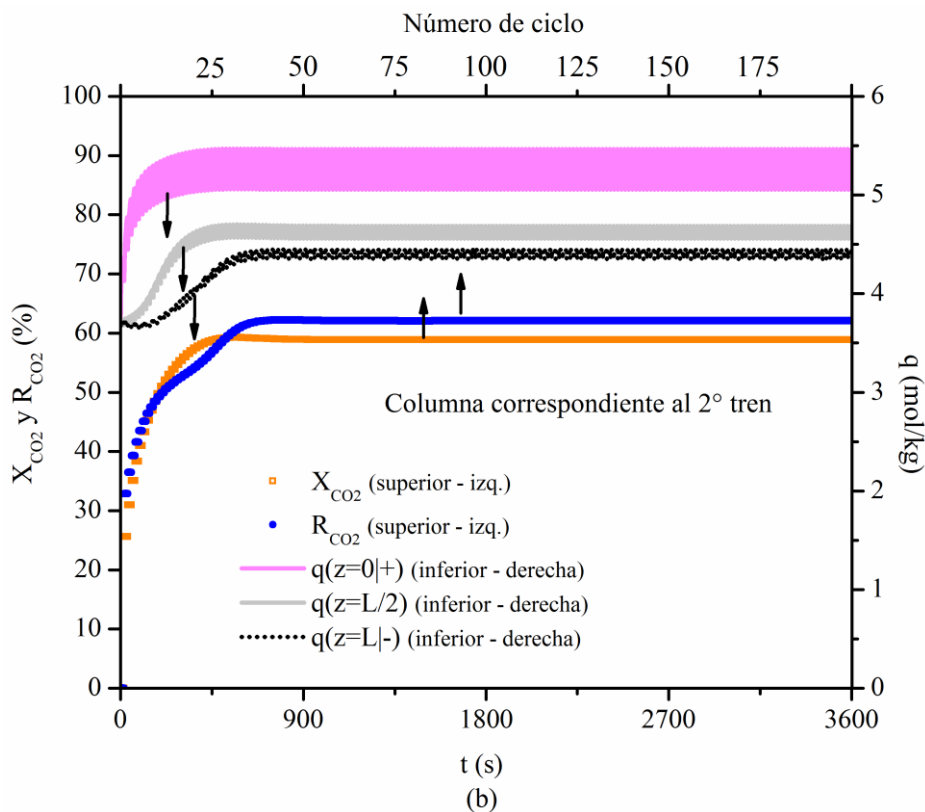
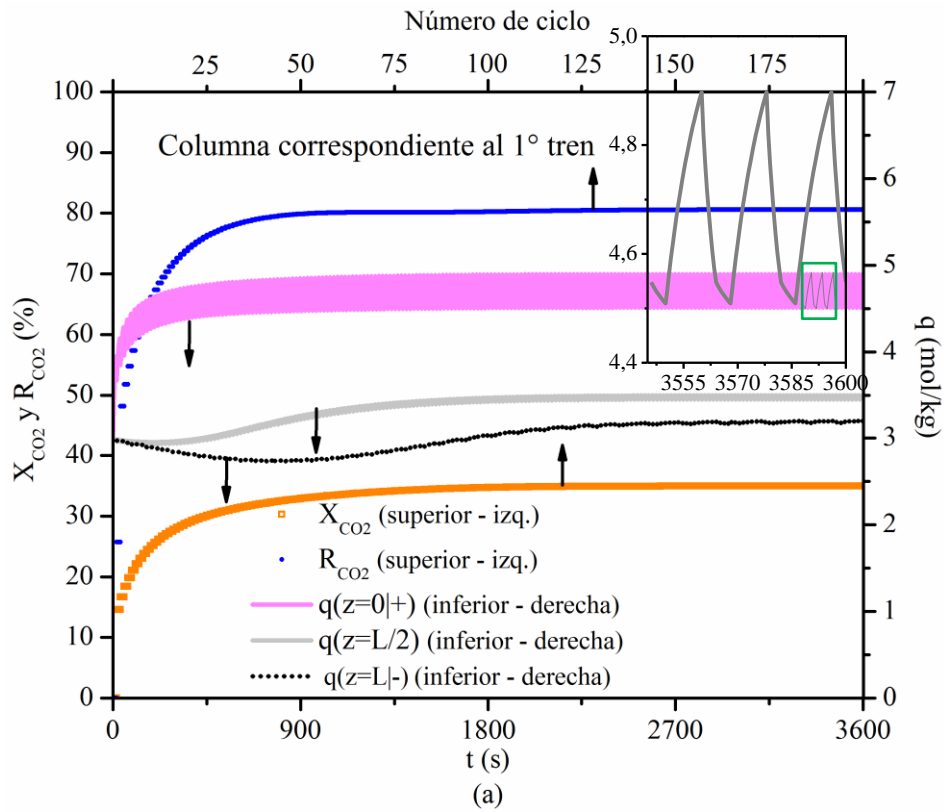


Figura 2.9 Variación de la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida con el tiempo para tres puntos de la columna (fondo  $z=0+$ , mitad  $z=L/2$  y tope  $z=L-$ ) y recuperación y concentración promedio de CO<sub>2</sub>: Columna correspondiente al (a) 1<sup>o</sup> tren; (b) 2<sup>o</sup> tren.

En general, la condición CSS para un proceso cíclico periódico puede asegurarse cuando todas las variables del proceso adoptan los mismos valores entre dos ciclos sucesivos, lo que puede llevar a largos tiempos de simulación. Sin embargo, desde el punto de vista práctico, algunas de las variables del proceso son más relevantes y representativas que otras. Los parámetros de performance más importantes del proceso RPSA examinado son la recuperación y concentración de  $\text{CO}_2$  en la corriente de despresurización. En consecuencia, resulta razonable monitorear estos parámetros para decidir si la condición CSS ha sido alcanzada. Dicho esto, y basándonos en la Ec. (2.37), se encontró que la condición CSS en las columnas del primer tren esta dictada por la concentración de  $\text{CO}_2$  promedio, y se alcanza después de 135 s (75 ciclos) -Figura 2.9 (a)-. Realizando un análisis similar para el segundo tren de separación -Figura 2.9 (b)- se concluye que la condición CSS se alcanza después de 52 ciclos (936 s), tanto para la recuperación como por la concentración de  $\text{CO}_2$  promedio. Como cabía esperar a partir de lo observado en la Figura 2.9 (b), la variación de la recuperación, concentración y cantidad adsorbida de  $\text{CO}_2$  para el segundo tren exhibe un comportamiento cualitativo similar al del primer tren, pero con valores absolutos diferentes debido a las concentraciones involucradas. En este caso, los tiempos requeridos por la variable  $q_{\text{CO}_2}$  para alcanzar la condición CSS a 0.0125 L, 0.5 L, y 0.9875 L son, respectivamente, 450 s (25 ciclos), 576 s (32 ciclos), y 846 s (47 ciclos).

### 2.5.3.3 VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE $\text{CO}_2$ EN FASE SÓLIDA Y GASEOSA EN LA COLUMNA DURANTE CADA ETAPA

En las Figura 2.10 y Figura 2.11 se ilustra la evolución de la cantidad adsorbida de  $\text{CO}_2$  en la fase sólida y de la fracción molar de  $\text{CO}_2$ , respectivamente, para el segundo tren durante cada etapa en tres ciclos diferentes: ciclo N°3 (estado no-estacionario), ciclo N°40 (cercano a la condición CSS), y ciclo N°195 (en condición CSS). Las Figura 2.10 (a) y Figura 2.11 (a) corresponden al fondo del lecho ( $z=0+$ ), mientras que Figura 2.10 (b) y Figura 2.11 (b), se corresponden con el tope ( $z=L-$ ).

---



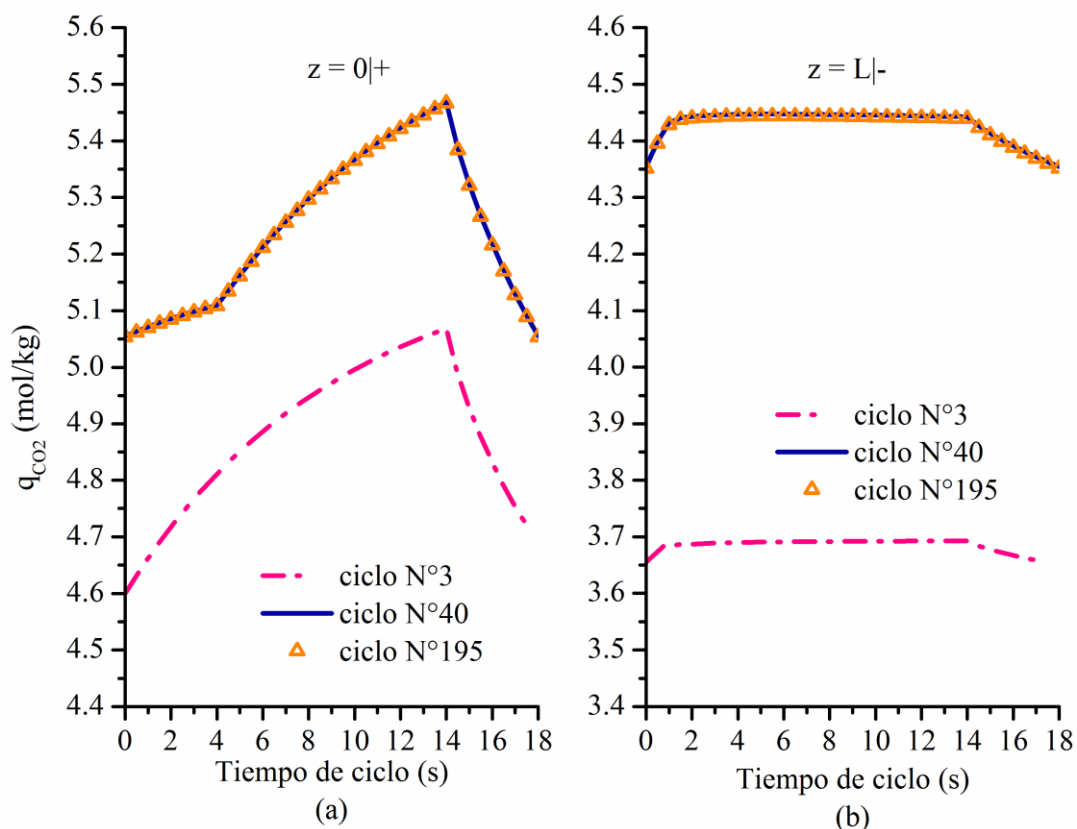


Figura 2.10 Fase sólida: variación de la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida con el tiempo en el segundo tren durante tres ciclos diferentes. (N°3: estado no-estacionario; N°40: cercano a CSS; N°195: en CSS): (a) fondo  $z=0|+$ ; (b) tope  $z=L|-$ .

De la Figura 2.10 (a) puede verse claramente que la cantidad adsorbida de CO<sub>2</sub> en fase sólida ( $q_{CO_2}$ ) en el fondo de la columna aumenta suavemente durante la etapa de presurización y rápidamente durante la etapa de purga. Cuando se alcanza la condición CSS, la cantidad adsorbida de CO<sub>2</sub> al final del ciclo N (es decir, al final de la etapa de despresurización) es igual al valor correspondiente con el inicio del ciclo N+1. Como cabe esperar, la variación es más pronunciada en el fondo de la columna Figura 2.10 (a) que en el tope Figura 2.10 (b). Las variaciones correspondientes a la fracción molar de CO<sub>2</sub> en fase gaseosa en el fondo y tope de la columna, correspondientes al segundo tren, se muestran respectivamente en las Figura 2.11 (a) y (b). Se observa un comportamiento similar de la cantidad adsorbida de CO<sub>2</sub> en fase sólida y de la fracción molar de CO<sub>2</sub> en fase gaseosa del primer tren (resultados no presentados).

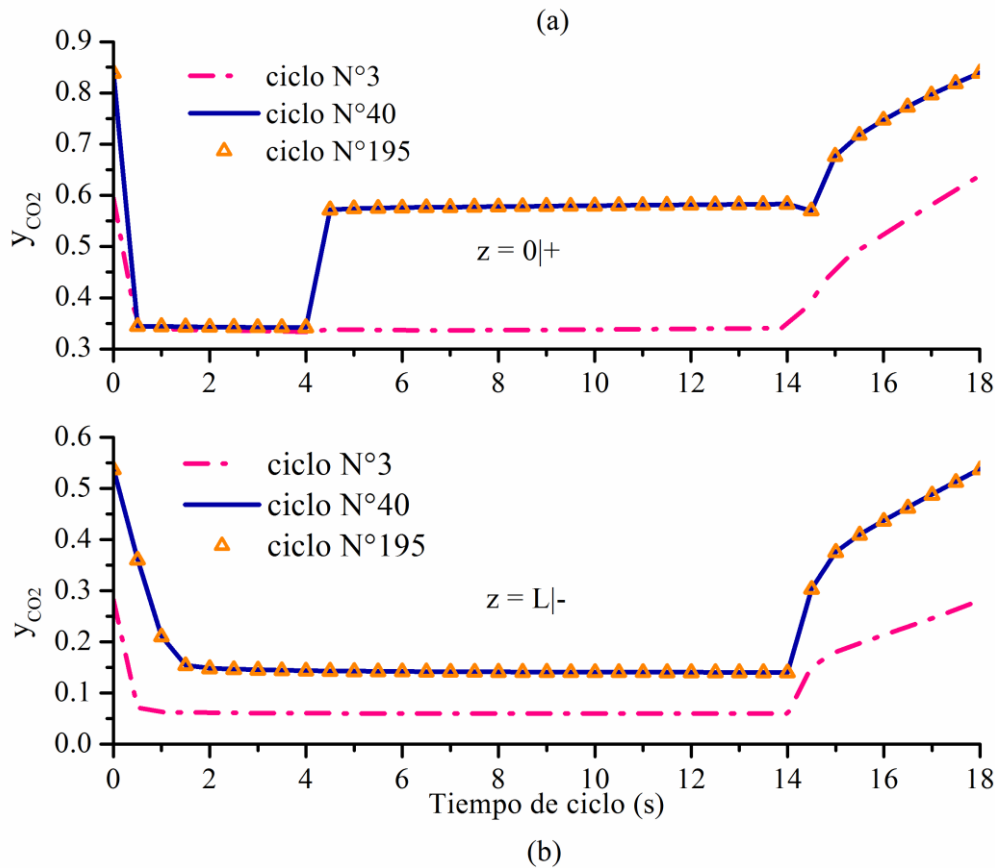


Figura 2.11 Fase gaseosa: variación de la fracción molar de CO<sub>2</sub> con el tiempo en el segundo tren durante tres ciclos diferentes (N°3: estado no-estacionario; N°40: cercano a CSS; N°195: a CSS): (a) fondo  $z=0+$ ; (b) tope  $z=L-$ .

#### 2.5.3.4 PERFILES DE LA FUERZA IMPULSORA PARA LA ADSORCIÓN/DESORCIÓN A DIFERENTES INSTANTES DEL CICLO Y CONDICIÓN CSS

La Figura 2.12 muestra los perfiles de CO<sub>2</sub> adsorbidos en fase sólida y la fuerza impulsora de adsorción-desorción ( $q_{CO_2} - q_{eq,CO_2}$ ) a lo largo de la columna para el segundo tren a tres instantes diferentes del ciclo N°196, que dura desde los 3510 s hasta 3528 s, en condición CSS. La Figura 2.12 (a) muestra el perfil al inicio de la etapa de presurización ( $t' = 0+$ ), la Figura 2.12 (b) a la mitad del tiempo de ciclo (etapa de purga,  $t' = t_{ciclo}/2$ ), y la Figura 2.12 (c) al final de la etapa de despresurización ( $t' = t_{ciclo}^-$ ).

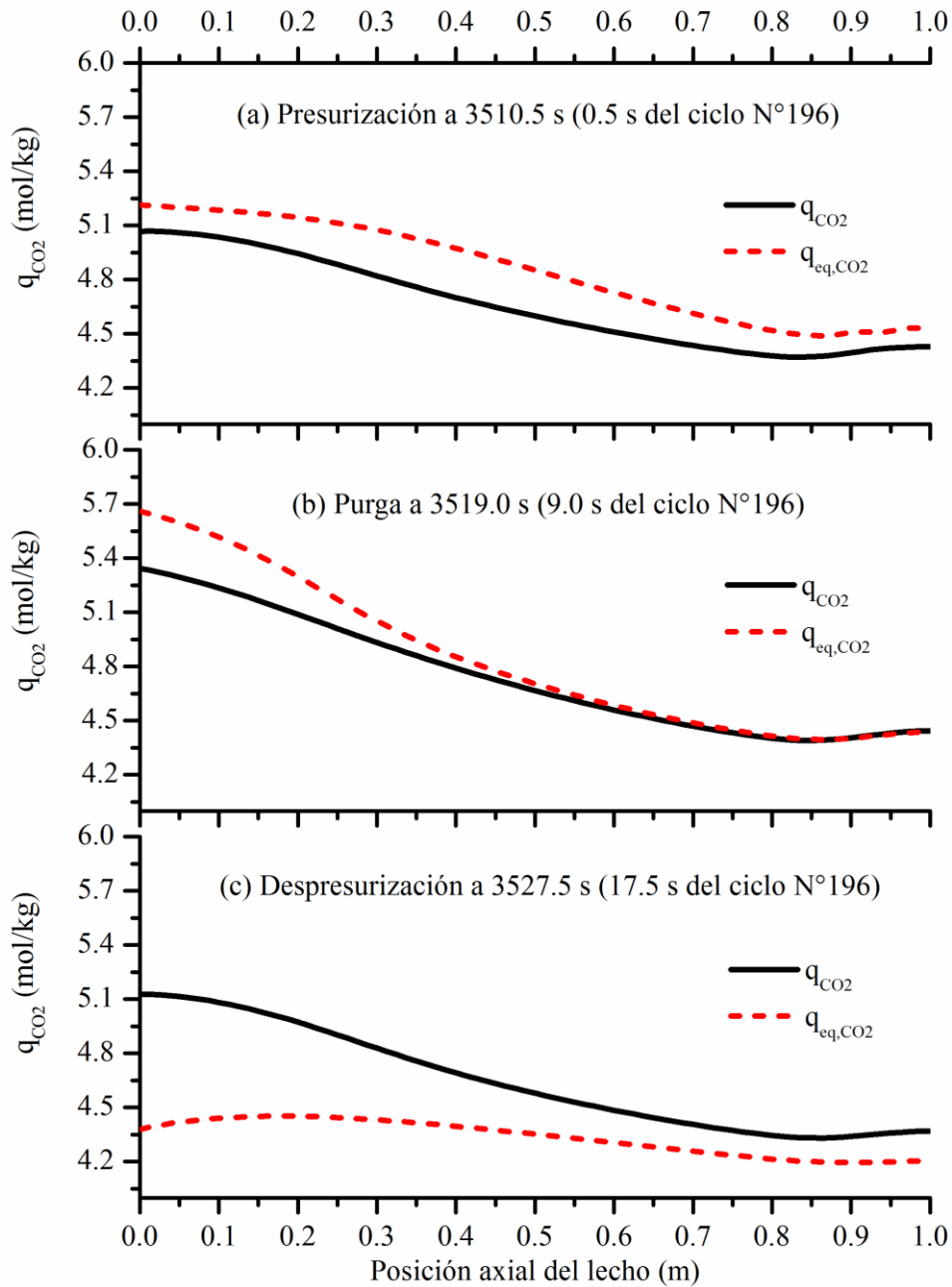


Figura 2.12 Perfil axial de la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida en la fase sólida y la fuerza impulsora de adsorción/desorción en el 2° tren a tres instantes diferentes del ciclo N°196 (en CSS): (a) después del comienzo del ciclo (presurización); (b) a la mitad del tiempo de ciclo (purga); (c) cerca del final del ciclo (despresurización).

De las gráficas se desprende que la mayor fuerza impulsora ocurre mientras se verifica la etapa de despresurización. Esto se debe a que la totalidad del CO<sub>2</sub> adsorbido ( $q_{CO_2}$  máximo) durante 14 s del ciclo, es decir en las etapas de presurización y purga; debe desorberse en los 4 s de

ciclo restantes, durante la etapa de despresurización, siendo el tiempo total del ciclo igual a 18 s. Se observa claramente cómo la fuerza impulsora máxima se establece en el fondo de la columna ( $z=0$ ) tanto en la etapa de purga (se incrementa la presión parcial de  $\text{CO}_2$  alimentando con una corriente más concentrada) como en la de despresurización (se impone el salto de presión al abrir la válvula V-3). Como cabe esperar, la dirección de la fuerza impulsora en las etapas de presurización y purga es opuesta a la que se verifica durante la etapa de despresurización.

Al comparar los gráficos obtenidos se observa que, a diferencia de lo que sucede en las etapas de purga y despresurización, durante la etapa de presurización la diferencia entre las cantidades de  $\text{CO}_2$  adsorbida y en equilibrio ( $q_{\text{CO}_2} - q_{\text{eq,CO}_2}$ ) se mantiene prácticamente constante (fuerza impulsora uniforme) a lo largo de la columna. En la Figura 2.12 (b) se muestra que la cantidad absorbida de  $\text{CO}_2$  ( $q_{\text{CO}_2}$ ) y su valor de equilibrio ( $q_{\text{eq,CO}_2}$ ) son prácticamente iguales a lo largo de la segunda mitad de la columna (desde la mitad hacia el tope) mientras se lleva a cabo la etapa de purga; en consecuencia, una vez alcanzada la condición CSS, la fuerza impulsora es prácticamente nula indicando que esta zona de la columna no se utiliza después de nueve segundos de iniciado el ciclo. En otras palabras superando la mitad del tiempo de ciclo más de la mitad de la columna se encuentra “saturada”, lo que ocurre a 3519.0 s.

#### 2.5.4 ANÁLISIS DE LA PERFORMANCE DEL PROCESO RPSA

Para poder analizar el desempeño del proceso RPSA a continuación se contrastan los resultados obtenidos (Tabla 2.4) con los resultados reportados por otros autores con diferentes ciclos convencionales de PSA y VPSA que utilizan zeolita 13X (Tabla 2.5, Tabla 2.6 y Tabla 2.7).

En la Tabla 2.4 se muestra que las concentraciones y recuperaciones de  $\text{CO}_2$  en la corriente de despresurización, productividades y requerimientos energéticos dependen fuertemente de los parámetros de operación tales como el nivel de presión en la etapa de presurización, la temperatura de la alimentación, el número de moles alimentados, y el tiempo total de ciclo. El caudal de alimentación varía de 277.78 SLPM (litros en condiciones estándar por minuto), alimentando un total de 3.408 moles en 18 s, tiempo total de ciclo (caso #3), hasta 47.83 SLPM alimentando 1.4847 moles en un tiempo total de ciclo igual a 11 s (caso #13, Tabla 2.3). La Tabla 2.4 muestra la

---

---

concentración y recuperación globales de CO<sub>2</sub> (para la configuración con dos trenes sucesivos, 1&2), la concentración de CO<sub>2</sub> alcanzada va desde 39.81 % (caso #12) hasta 58.76 % (caso #7) y la recuperación desde 32.65 % (caso #13) hasta 64.40 % (caso #12). La mayor concentración de CO<sub>2</sub> alcanzada (58.7 %) corresponde al caso #7 (a 320 K, and 6.0x10<sup>5</sup> Pa y 4.85x10<sup>5</sup> Pa en el primer y segundo tren, respectivamente; con un requerimiento energético total de 2583.08 kJ/kg<sub>CO2</sub>). La segunda concentración más alta (58.0 %) corresponde al caso #3 (en las mismas condiciones que el caso #7) con un requerimiento energético total de 2449.80 kJ/kg<sub>CO2</sub>. La recuperación global de CO<sub>2</sub> máxima alcanzada (64.40 %) corresponde al caso #12 (a 335 K, y 5.0x10<sup>5</sup> Pa y 6.33x10<sup>5</sup> Pa en el primer y segundo tren, respectivamente) con un requerimiento energético total de 2292.01 kJ/kg<sub>CO2</sub>. Salvo raras excepciones, considerando las diferentes especificaciones de alimentación, los resultados siguen la tendencia general: la máxima concentración de CO<sub>2</sub> coincide con la mínima recuperación de CO<sub>2</sub> y con el máximo requerimiento energético. En todos los casos, se observó que la concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente de producto (la corriente concentrada en N<sub>2</sub> venteada al ambiente) del segundo tren es relativamente alta (ver, por ejemplo, y<sub>CO2</sub>=0.21 en la Figura 2.6); es por ello que la recirculación de esta corriente hacia el primer tren podría llevar a mejorar la recuperación global de CO<sub>2</sub>.

Como se explicó en secciones anteriores, los valores de los parámetros operativos presentados en Tabla 2.3 para el primero de dos trenes sucesivos fueron definidos considerando las corridas reportadas en Tabla 2.2 de una sola columna para un set de longitudes de lecho y condiciones operativas que alcancen un nivel de concentración de N<sub>2</sub> mayor al 94 % en la corriente de producto. En la Tabla 2.2 se ve que los valores computados de concentración de CO<sub>2</sub> promediada en el ciclo para una sola columna varían de 26.4 % con una recuperación del 88.01 % (corrida #6) hasta 44.40 % con una recuperación del 44.90 % (corrida #5). El efecto de la etapa de purga y su duración en los valores de concentración y recuperación de CO<sub>2</sub> en la corriente de despresurización se observan claramente en la Tabla 2.2 para cada valor de presión, temperatura, y longitud de columna. Para una misma duración de las etapas de presurización y despresurización, la concentración de CO<sub>2</sub> se incrementa a medida que aumenta la duración de la etapa de purga pero la recuperación decrece; por ejemplo, las corridas #1 a #5 de la Tabla 2.2 muestran que si  $t_{pres} = t_{desp} = 4.0$  s,  $P_{pres} = 5 \times 10^5$  Pa,  $Q_{prod} = 1 \times 10^3$  m<sup>3</sup>/s, and  $L = 1.0$  m, la concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente

---

de despresurización (en  $z=0$ ) aumenta de 29.46 a 44.40 % mientras que la recuperación de  $\text{CO}_2$  decrece de 83.50 a 44.90 % cuando la duración de la etapa de purga se aumenta de 6 s a 10 s. Esto sucede porque el ingreso de  $\text{CO}_2$  desplaza el  $\text{N}_2$  que había quedado atrapado en los espacios huecos y lo empuja hacia la salida en el tope del lecho. Se puede observar también de la Tabla 2.2 que, para un tiempo total de ciclo  $t_{\text{total}} = 17$  s,  $t_{\text{pres}} = t_{\text{desp}} = 4.0$  s, y  $t_{\text{purga}} = 9$  s, un incremento de la presión de presurización  $P_{\text{pres}}$  desde  $5 \times 10^5$  (corrida #4) hasta  $6 \times 10^5$  Pa (corrida #22) incrementa la recuperación de  $\text{CO}_2$  de 61.20 a 82.90 % mientras se lleva a cabo una reducción de la concentración de  $\text{CO}_2$  de 39.20 a 31.58 %, y un incremento en el requerimiento energético desde 430.27 hasta 570.67 kJ/kg $_{\text{CO}_2}$  (resultados no mostrados). En resumen, el número total de moles en la alimentación  $M_{\text{alim}}$  aumenta en un 27 % aproximadamente (de 0.9159 hasta 1.1610 moles) mientras que la concentración de  $\text{N}_2$  en la corriente de producto aumenta de 92.40 a 95.77 %. Las corridas de simulación desarrolladas para una temperatura de alimentación de 335.0 K (resultados no mostrados) llevan a conclusiones similares a aquellas para 320 K.

Los resultados reportados en la Tabla 2.2 para una sola columna de ciclo RPSA (algunos de los cuales fueron considerados para el primer tren del proceso RPSA con dos trenes, en las Tabla 2.3 y Tabla 2.4) son cercanos a los obtenidos por Dantas y otros (Dantas et al., 2011b) estudiando la separación de una mezcla de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  con un proceso PSA de una sola columna y cuatro etapas (alimentación, presurización, despresurización y purga) utilizando zeolita 13X como adsorbente, a dos temperaturas de alimentación (Tabla 2.5). De hecho, Dantas (Dantas et al., 2011b) reportan valores de concentración de  $\text{CO}_2$  en un rango de 26.8 a 36.8 % con valores de recuperación de  $\text{CO}_2$  entre 93.7 y 90 %, respectivamente. Como se mencionó, hemos obtenido según las simulaciones, un valor de concentración de  $\text{CO}_2$  similar (26.4 %) con un valor de recuperación de  $\text{CO}_2$  aproximado (88.01 %) en la corrida #6. Además, el 80 % de las corridas reportadas en Tabla 2.2 (15 de 19 corridas) muestran pares de valores de concentración y recuperación comprendidos en los rangos  $32 \pm 6$  y  $80 \% \pm 10 \%$  respectivamente, siguiendo la tendencia general explicada arriba; mayor concentración se corresponde con una menor recuperación, que también se verifica en los resultados presentados por Dantas y col.

---

Tabla 2.5 Resultados reportados en (Dantas et al., 2011b) para una mezcla de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en un proceso PSA de una sola columna con 4 etapas usando zeolita 13X (Q<sub>alim</sub>: 3.0 SLTP).

T (°C)	t <sub>ciclo</sub> (s)	t <sub>pres</sub> (s)	t <sub>desp</sub> (s)	t <sub>alim</sub> (s)	t <sub>purga</sub> (s)	X <sub>CO2</sub> (%)	X <sub>N2</sub> (%)	R <sub>CO2</sub> (%)
50	260	20	70	100	70	26.8	87.3	93.7
50	260	20	70	120	50	33.3	86.5	91.8
100	260	20	70	120	50	36.8	85.4	90.0

Para una comparación más amplia de los resultados, en las Tabla 2.6 y Tabla 2.7 se muestran valores obtenidos por otros autores de los principales parámetros de performance para varios procesos PSA para la captura de CO<sub>2</sub> usando zeolita 13X como adsorbente. En la Tabla 2.6 se referencian estudios de procesos VPSA con dos trenes sucesivos, y en Tabla 2.7 se resumen los estudios considerando diferentes ciclos PSA.

Tabla 2.6 Resultados reportados en la literatura para procesos VPSA con 2 trenes sucesivos usando zeolita 13X (para comparación).

Ref.	1° unidad		2° unidad		2 unidades sucesivas de VPSA integradas				
	Alimentación (SLPM)	X <sub>CO2</sub>	R <sub>CO2</sub>	X <sub>CO2</sub>	R <sub>CO2</sub>	X <sub>CO2</sub>	R <sub>CO2</sub>	Potencia (kJ/kg <sub>CO2</sub> )	Productividad (kg <sub>CO2</sub> /kg h)
(Wang et al., 2012)	0.8	65.38	98.92	96.54	94.37	96.54	93.35	528.39	0.0312
	0.8	65.38	98.92	94.35	96.68	94.35	95.64	573.94	0.0315
	0.8	65.38	98.92	91.68	98.34	91.68	97.28	607.55	0.0314
	1	69.15	88.42	97.59	91.92	97.59	81.28	533.20	0.0350
	2	75.92	55.66	98.66	84.32	98.66	46.93	608.56	0.0422
	0.8	60.85	99.89	96.61	97.99	96.61	97.88	594.01	0.0316
	0.8	65.68	84.84	95.98	94.00	95.98	83.14	498.07	0.0273
	(Cho et al., 2004)	110 Nm <sup>3</sup> /h	99.00	80.00	99.7	78.8	99.7	63.05	( <sup>1</sup> )

(1) 2.3-2.8 MJ/kg<sub>CO2</sub> (1° tren: experim.); 513.00 kJ/kg<sub>CO2</sub> (2° tren: simul.)

En la Tabla 2.6 puede observarse que 4 de 8 de los casos analizados muestran valores de concentración y recuperación de CO<sub>2</sub> globales mayores a 90 %; 2 casos muestran una concentración de CO<sub>2</sub> mayor al 95 % y recuperación de alrededor 82 %; y los 2 casos restantes muestran valores de concentración de CO<sub>2</sub> global de alrededor del 99 % pero valores de recuperación menores a 64 % (estrictamente 63.05 y 46.93 %), para un Q<sub>alim</sub> en el rango de 0.8 hasta 2.0 SLPM utilizando dos trenes sucesivos del proceso VPSA. Todos estos casos son comparativamente su-

periores al proceso RPSA de dos trenes examinado, en términos de concentración y recuperación de CO<sub>2</sub> (Tabla 2.4). De hecho, para lograr un nivel de recuperación de CO<sub>2</sub> de alrededor del 40 %, el nivel de concentración de CO<sub>2</sub> alcanzable es de alrededor de 60 % (casos #7 y #16) para el proceso RPSA con dos trenes.

Puede apreciarse en la Tabla 2.7 que para diferentes sets de condiciones operativas y tamaños de columnas de algunas variantes de ciclos PSA solo 2 de los 22 casos analizados muestran valores de concentración global de CO<sub>2</sub> de alrededor del 90 % con valores de recuperación del 95 %; 5 casos muestran valores de concentración global de CO<sub>2</sub> mayor a 90 % con recuperaciones en el rango de 72 a 88 %. A excepción de un caso (concentración de 71.93 % y recuperación de 94.43 %), los casos restantes muestran que si la concentración global o la recuperación es mayor al 65 %, el otro parámetro es menor que 65 %. En otras palabras, no se obtienen valores elevados para ambos parámetros de performance simultáneamente; el peor caso reporta valores de concentración global de CO<sub>2</sub> y recuperación global de 40.00 y 53.36 %, respectivamente. El proceso de dos trenes RPSA examinado en este capítulo predice mejores pares de resultados que éste último, en los casos #1, #5, #6, #8, #9, #10, #12, #14, #15, #17, y #18 (Tabla 2.4).

Como el coeficiente cinético de la fuerza impulsora lineal (LDF, de sus siglas en inglés) puede llevar a desviaciones cuando se simula el proceso RPSA (Todd and Webley, 2002), se realizó un análisis de sensibilidad para chequear la influencia de éste parámetro en los resultados obtenidos. Bajo las condiciones investigadas, una variación de  $\pm 10$  % de su valor no modifica de manera significativa las tendencias discutidas arriba.

---



Tabla 2.7 Resultados reportados en la literatura para diferentes ciclos PSA usando zeolita 13X (para comparación).

Ref.		Caudal de alimentación	Duración de c/etapa (s)	Conc. CO <sub>2</sub> (%)	Rec. CO <sub>2</sub> (%)	Potencia (kJ/kgCO <sub>2</sub> )
(Park et al., 2002)	- 5 steps. Regen pressure 6.67 kPa. $y_{CO_2, feed}=10\%$ .	8.1 Nm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	$t_{equal}=1/14 t_{ads}$ , $t_{feed}=t_{evac}=1/7 t_{ads}$	50-70	30-90	90-1100
(Agarwal et al., 2010)	- Optim. conv. PSA cycle. L=5.51 m, $P_{ads}=276.43$ , $P_{des}=21.75$ kPa	96.4 kg mol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	2140	40.00	53.36	N.R.
	- Optimal VSA config. (max. CO <sub>2</sub> recov.), L=5.0 m, $P_{feed}=300$ kPa	80.0 kg mol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	2280	95.00	80.09	637.5 kWh t <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub>
(Ko et al., 2005)	- Opt. VSA cycle synthesis (min. power consum.)	65.0 kg mol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	2400	90.00	85.00	464.76 kWh t <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub>
	- PSA optim. T=323.15 K, $P_{feed}=1428.03$ kPa, $P_{purge}=90$ kPa, L=1.483 m.	72.70 mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	285	56.41	97.51	1786.55 J/molCO <sub>2</sub>
	- PSA optim. T=370.15 K, $P_{feed}=1352.77$ kPa, $P_{purge}=90$ kPa, L=1.648 m.	88.75 mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	274	71.93	94.43	2508.98
	- FVPSA. T=370.0 K, $P_{feed}=652.053$ kPa, $P_{reg}=11.8002$ kPa, L=0.25 m.	6.479 mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	239	88.94	96.90	6619.34
	- FVPSA. T= 370.0 K, $P_{feed}=682.015$ kPa, $P_{reg}=14.657$ kPa, L=0.25 m.	5.087 mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	247	90.00	93.80	5973.08
(Grande et al., 2005)	- $P_{inl}=1.3$ bar, T=363 K, L=0.83 m, r=0.0105 m	3.0 SLPM	270	41.68	79.15	N.R.
	-	-	280	50.89	65.12	N.R.
	-	2.0 SLPM	280	53.85	85.55	N.R.
	-	-	300	72.04	80.43	N.R.
	-	-	310	78.27	73.53	N.R.
	-	2.5 SLPM	290	75.89	75.11	N.R.
(Xiao et al., 2008)	- VPSA, 9 steps. $P_{high}=1.2$ bar, T <sub>feed</sub> =45°C, $P_{vac}=2$ kPa	120.0 L min <sup>-1</sup>	$t_{ads}/t_{des}=60/100$	91.00	75.00	6.50 kW/TPD <sub>CO2</sub>
	-	-	-	89.00	50.00	7.00 kW/TPD <sub>CO2</sub>
	- $P_{vac}=6$ kPa	-	-	78.00	20.00	13.2 kW/TPD <sub>CO2</sub>
	- $P_{vac}=10$ kPa	-	-	87.70	75.00	6.31 kW/TPD <sub>CO2</sub>
	- VPSA, 9 steps. $P_{high}=1.2$ bar, $P_{low}=3$ kPa, T <sub>feed</sub> =45°C	-	$t_{feed}/t_{evac}=40/50$	88.00	79.00	6.25 kW/TPD <sub>CO2</sub>
	-	-	$t_{feed}/t_{evac}=40/100$	87.80	63.50	6.79 kW/TPD <sub>CO2</sub>
	-	-	$t_{feed}/t_{evac}=60/50$	92.20	72.50	6.40 kW/TPD <sub>CO2</sub>
-	-	$t_{feed}/t_{evac}=60/100$	92.45	75.00	6.34 kW/TPD <sub>CO2</sub>	
-	-	$t_{feed}/t_{evac}=60/150$	-	-	-	

## 2.6 CASO DE ESTUDIO: APLICACIÓN DEL PROCESO RPSA PARA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> DE LOS GASES EFLUENTES DE UNA PLANTA DE POTENCIA DE 100 MWG

Los casos de estudio analizados anteriormente se corresponden con caudales de alimentación que van desde 47.83 SLPM (0.0356 mol/s) a 277.78 SLPM (0.2067 mol/s), dichos caudales se utilizaron para analizar en detalle el comportamiento del proceso RPSA cuando se aplica para la captura de CO<sub>2</sub> y para comparar los resultados obtenidos con los presentados por otros autores, como quedó detallado en las secciones anteriores.

Resulta interesante además, analizar la posible aplicación del proceso RPSA para la captura de CO<sub>2</sub> a caudales de alimentación mayores, como por ejemplo los gases efluentes de una planta de combustión de carbón de 100 MWg de potencia eléctrica, la cual genera una corriente de gases de aproximadamente  $1.332 \times 10^4$  kg-mol/h (3700 mol/s), constituida principalmente por CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>, si se considera que el gas efluente recibe un pre-tratamiento que elimina totalmente el agua y el oxígeno de la mezcla. La composición de la corriente gaseosa queda constituida por un 15 % de CO<sub>2</sub> y 85 % de N<sub>2</sub>. Los datos de la corriente de gas fueron obtenidos a partir del software IECM (Carnegie Mellon University (CMU) and Department of Engineering & Public Policy (EPP), 2016)

Para este análisis, se consideró un modelo matemático constituido por columnas conectadas en serie y en paralelo, para tratar el caudal de gases efluentes detallado. Las características del lecho adsorbente (porosidad, diámetro de partícula, densidad del lecho, parámetros cinéticos y de equilibrio) se mantienen igual a las reportadas en la Tabla 2.3, variando sólo sus dimensiones y condiciones de operación. Para afrontar este cambio de escala, se realizó un barrido por un amplio rango de medidas (resultados no mostrados), tomando como referencia las medidas características utilizadas comúnmente en columnas de absorción (altura máx: 30 m y diámetro máx: 5 m). Se definen de este modo las dimensiones de las columnas adsorbentes y la configuración necesaria para tratar el caudal de gases efluentes descrito. Son necesarios 5 trenes conformados por 3 lechos adsorbentes cada uno, operando dos lechos de 15 m de altura y 4 m de diámetro en paralelo y uno de 10 m de altura y 3.5 m de diámetro en serie, como se muestra en la Figura 2.13.

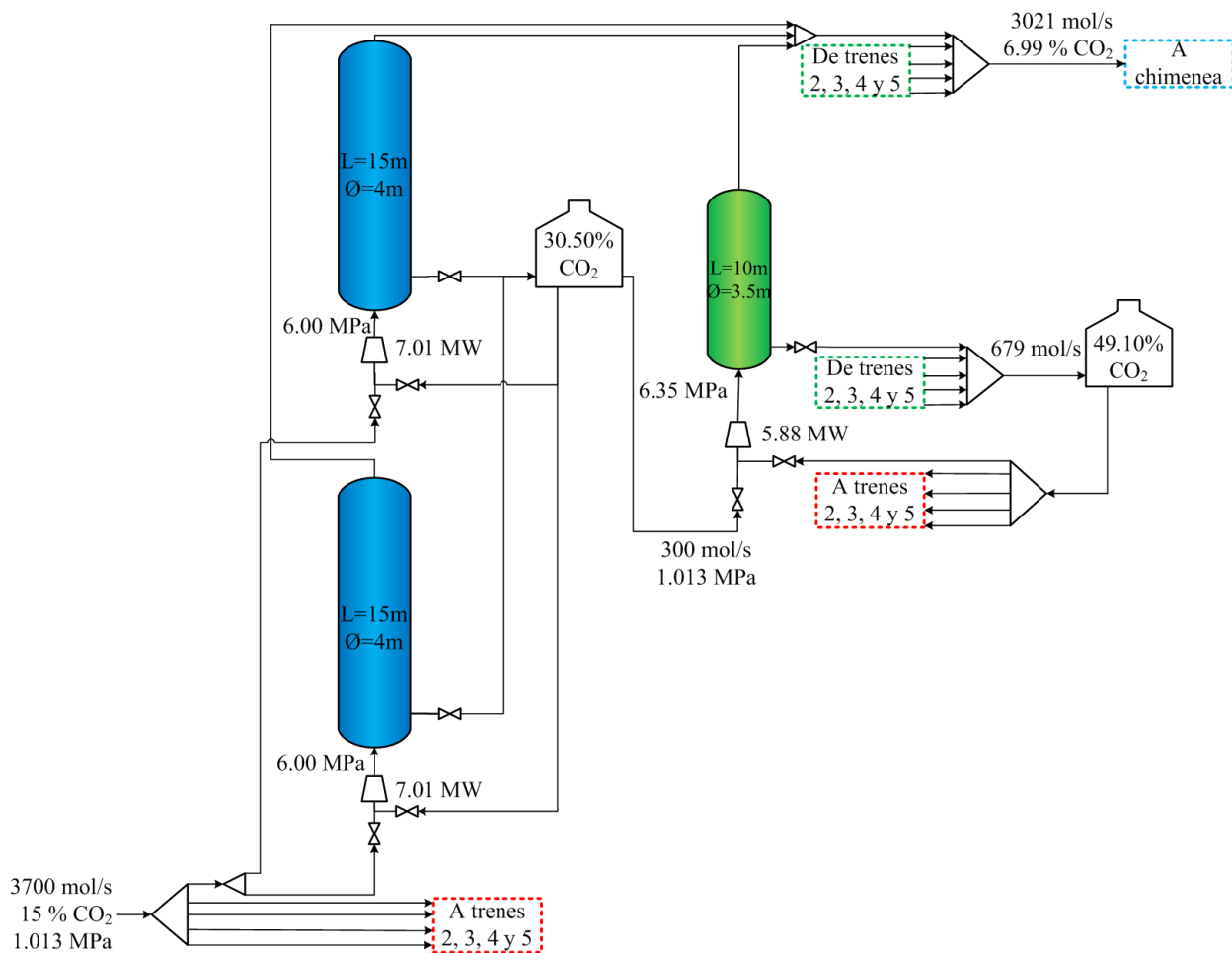


Figura 2.13 Configuración de un tren de RPSA para el tratamiento de gases efluentes de una planta de combustión de carbón de 100MWg.

En la Figura 2.13 se detallan las dimensiones de los lechos, condiciones de operación y caudales de las corrientes. La recuperación global del sistema es del 60.64 % y se obtiene una corriente con un 49.10 % de CO<sub>2</sub>. Esta corriente debe seguir enriqueciéndose hasta un 95 % para permitir su posterior transporte y almacenamiento, pero debido al *trade-off* existente entre recuperación y concentración de este proceso, el agregado de más lechos en serie bajaría aún más la recuperación, lo que se traduce en una pérdida de la eficiencia global del proceso. La potencia específica requerida para realizar esta separación, si los compresores trabajan con una eficiencia del 85 %, es de 9.97 GJ/t<sub>CO<sub>2</sub></sub>.

En concordancia con lo que se observó para caudales más bajos, los porcentajes de recuperación y concentración alcanzados en principio y sin comparación previa con otras tecnologías, no serían lo suficientemente eficientes para su aplicación para la captura de CO<sub>2</sub> post-combustión

para las condiciones consideradas, sobre todo cuando se requieren obtener en forma simultánea niveles altos de concentración y recuperación de CO<sub>2</sub>.

## 2.7 CONCLUSIONES Y COMENTARIOS FINALES

La performance de un proceso RPSA convencional utilizando zeolita 13X como adsorbente para la captura de CO<sub>2</sub> a partir de una corriente constituida por CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> fue analizado por medio de simulación. El tiempo total de ciclo y la duración de cada etapa, la presión y temperatura de la corriente de alimentación, y la longitud de las columnas fueron variados paramétricamente para predecir el rango alcanzable de concentración y recuperación de CO<sub>2</sub> promediado en el ciclo, la productividad y la energía total requerida por el proceso RPSA con uno y dos trenes sucesivos. Los perfiles temporales y espaciales de las principales variables, por ejemplo velocidad del gas, presión, cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido en la fase sólida, y fracción molar en la fase gaseosa, fueron analizados a lo largo de las columnas de adsorción.

A partir de los resultados de simulación obtenidos, bajo las condiciones consideradas (una mezcla de 15.0 % CO<sub>2</sub> y 85.0 % de N<sub>2</sub> con un flujo volumétrico de alimentación desde 47.83 a 277.782 SLPM), se puede concluir que es posible alcanzar valores altos de recuperación de CO<sub>2</sub> pero con baja concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente de interés ( $Q_{\text{desp}}$ ) y viceversa, altas concentración de CO<sub>2</sub> pero bajas recuperaciones de CO<sub>2</sub>. Ciertamente, se observó que, para una concentración no menor al 90 % de N<sub>2</sub> en la corriente de gas efluente “limpio” (producto) y con una sola columna RPSA, es posible lograr recuperaciones mayores al 75 % con una concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente  $Q_{\text{desp}}$  de aproximadamente 30 %. Luego se incorporó una segunda columna con el objetivo de mejorar la performance del proceso. Cabe resaltar aquí, que la corriente “rica” en CO<sub>2</sub> (desecho) debería llegar a tener concentraciones superiores al 75 % para el posterior transporte y/o almacenamiento. Sin embargo, para la nueva configuración, aun cuando la concentración alcanza valores cercanos al 60 %, la recuperación global disminuye hasta aproximadamente el 50 %. Es decir, que no se han encontrado resultados que cumplan los requerimientos mínimos de la corriente rica en CO<sub>2</sub>.

Los resultados obtenidos también muestran que la performance del proceso RPSA usando zeolita 13X es inferior a la de un proceso convencional de dos trenes VPSA u otras variantes del

---

---

ciclo PSA usando el mismo adsorbente, en términos de concentración y recuperación de CO<sub>2</sub> alcanzable y potencia total requerida. Sin embargo, el proceso RPSA con zeolita 13X se acerca a algunos estudios reportados en la literatura utilizando ciclos convencionales de PSA y predice resultados similares a los de Dantas y otros (Dantas et al., 2011b) utilizando una sola columna del proceso PSA con cuatro etapas (alimentación, presurización, despresurización y purga) con zeolita 13X como adsorbente.

Además, con el motivo de estudiar el comportamiento del proceso para caudales mayores a los analizados previamente y verificar si se mantenían las relaciones entre la recuperación, concentración y energía requerida, se realizó un análisis de un caso particular para el tratamiento de los gases efluentes de una planta de generación con capacidad de 100 MWg de energía a base de carbón de una potencia bruta. El comportamiento observado del proceso RPSA, evaluado en una escala mayor, se condice con los resultados presentados para caudales menores, esto es, se mantiene la relación de compromiso existente entre la concentración y recuperación de CO<sub>2</sub>, así como con la potencia requerida por el proceso para realizar la separación.

Los resultados presentados en este capítulo serán utilizados para comparar esta tecnología de captura con el proceso de separación con membranas (Cap. 3) y en base a esto decidir cuáles de estos procesos (incluyendo la posibilidad que sean los dos) podrían acoplarse al proceso de absorción química con el objetivo de investigar en el Cap. 4 procesos híbridos de captura de CO<sub>2</sub>.

## 2.8 NOMENCLATURA

$a_i$	Número de sitios vecinos ocupados por una molécula del componente $i$ .
$b_i$	Constante de equilibrio de adsorción del componente $i$ ( $\text{Pa}^{-1}$ )
$b_{0,i}$	Constante de equilibrio de adsorción del componente $i$ a temperatura infinita ( $\text{Pa}^{-1}$ )
$C$	Concentración en fase gaseosa ( $\text{mol L}^{-1}$ )
$C_v$	Coefficiente de la válvula ( $\text{m s (mol K)}^{0.5}$ )
$D$	Diámetro (m)
$D_z$	Coefficiente de dispersión axial ( $\text{m s}^{-2}$ )
$k_i$	Coefficiente de la fuerza impulsora lineal (coeficiente de velocidad de transferencia de materia) del componente $i$ ( $\text{s}^{-1}$ )
$L$	Longitud (m)
$M$	Número de moles (mol)
$MW$	Peso molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$P$	Presión (Pa)
$Q$	Caudal volumetrico ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )
$q_i$	Cantidad del componente $i$ adsorbida en la fase sólida ( $\text{mol kg}^{-1}$ )
$q_{m,i}$	Capacidad de saturación del componente $i$ ( $\text{mol kg}^{-1}$ )
$r$	Radio (m)
$R$	Constante universal de los gases ideales ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$R_i$	Recuperación promedio del componente $i$ (adimensional)
$T$	Tiempo, coordenada temporal (s)
$T$	Temperatura (K), ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_{\infty}$	Temperatura ambiente (K), ( $^{\circ}\text{C}$ )
$u$	velocidad superficial del gas ( $\text{m s}^{-1}$ )

---

---

$\bar{W}$	Potencia promedio (W)
$\tilde{W}$	Potencia específica promedio ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$X_i$	Concentración del componente $i$ (adimensional)
$y$	Fracción molar (adimensional)
$z$	Coordenada axial, posición axial en la columna (m)

***Símbolos griegos:***

$\Delta H_{st,i}$	Calor isostérico de adsorción del componente $i$ en cobertura nula ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\gamma$ :	Coefficiente de expansión adiabática (adimensional)
$\varepsilon$ :	Fracción hueca, porosidad (adimensional)
$\rho$	Densidad ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\mu$	Viscosidad dinámica de la mezcla gaseosa ( $\text{N s m}^{-2}$ )
$\varphi$	Se refiere a una cantidad promediada en el ciclo

***Subíndices***

$atm$	Atmosférica
$alim$	Referido a la corriente de alimentación
$b$	Referido al lecho
$desp$	Referido a la etapa de despresurización
$purga$	Referido a la corriente de purga
$H$	Alto/a
$i$	Componente: $\text{CO}_2$ , $\text{N}_2$
$L$	Bajo/a
$max$	Máximo
$p$	Referido a la partícula, pellet

*pres* Referido a la etapa de presurización

*prod* Referido a la corriente de producto

*total* Total

*vac* Vacío

### **Abreviaciones**

BDF *backward differentiation formulae*

CSS *cyclic steady state*

DAE *differential and algebraic equation*

IPDAE *integral, partial differential, and algebraic equation*

LDF *linear driving force*

MOL *method of lines*

PDAE *partial differential and algebraic equations*

PSA *pressure swing adsorption*

RPSA *rapid pressure swing adsorption*

SLPM *standard liter per minute*

TSA *temperature swing adsorption*

VPSA *vacuum pressure swing adsorption*

---



# Capítulo 3

## Síntesis y Diseño Óptimo del Proceso de Captura de CO<sub>2</sub> por Membranas. Modelo Matemático Basado en el Uso de Superestructuras.

### 3.1 INTRODUCCIÓN

Como se ha mencionado anteriormente, la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> es ampliamente reconocida como una opción viable para mitigar el impacto de los GEI's en el ambiente, manteniendo la provisión de energía a precios accesibles mientras se evoluciona hacia una nueva matriz energética no tan dependiente de los combustibles fósiles.

Entre las diferentes tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> post-combustión disponibles, la mejor posicionada y con mayor posibilidad de comercialización en el corto plazo es la basada en absorción química con aminas, especialmente la que utiliza monoetanolamina (MEA) como solvente. A pesar del gran estado de avance que presenta esta tecnología y de su elevada eficiencia en la separación de CO<sub>2</sub>, aún existen desventajas inherentes que demoran su desarrollo económico. Entre las principales desventajas se puede mencionar la degradación del solvente, polución asociada a la emisión del solvente y el alto consumo energético en la etapa de regeneración.

Una alternativa viable para la captura de CO<sub>2</sub> son los procesos de separación por membranas, que pueden competir potencialmente con algunos métodos de separación tradicionales en términos de requerimiento energético, debido a su bajo costo total y alta eficiencia energética; como fue reportado por el Programa de Secuestro de Carbón del Departamento de Energía de los EE.UU. Las ventajas de la utilización de membranas para la separación de gases se fundamentan en un menor impacto ambiental y huella de carbono, y en que no es necesario utilizar vapor, su operación es sencilla y se adaptan fácilmente a variaciones de caudal (*upscaling*). También pueden aplicarse a plantas que se encuentran en operación por tratarse de un proceso *end-pipe* (Zhang et al., 2013).

En los procesos de separación de gases, las membranas actúan como “filtros” para separar uno o más componentes de una mezcla, produciendo de este modo corrientes de permeado y retenido enriquecidas en un componente específico. La fuerza impulsora para la separación se basa en la diferencia de presiones existentes a ambos lados de la membrana (alta presión en el lado del retenido vs. baja presión en el lado del permeado). Generalmente se utilizan la permeabilidad (definida como el producto entre la permeancia y el espesor de la membrana) y la selectividad (definida como el cociente de permeabilidades de las diferentes especies presentes en la mezcla gaseosa a separar) como parámetros para caracterizar el desempeño de un material de membrana. A su vez, la permeancia se define como el flujo de un gas específico que atraviesa la membrana a una determinada presión y temperatura. La separación se fundamenta en la diferencia existente entre las propiedades de transporte de las distintas especies de la mezcla gaseosa. Por ejemplo en determinados tipos de membranas como ser las membranas poliméricas y filtros moleculares de carbón, el CO<sub>2</sub> difunde más rápidamente que las moléculas de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> (siendo éstos los principales constituyentes de los gases efluentes de una planta de combustión de carbón). Además, el CO<sub>2</sub> posee un peso molecular relativamente mayor y un momento cuadrupolar elevado, permitiendo que se disuelva más fácilmente en los materiales de membrana comparado con otros gases, por ej. N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.

Entonces, en el proceso de captura de CO<sub>2</sub> post-combustión la concentración del CO<sub>2</sub> en la corriente de permeado dependerá principalmente de la selectividad de CO<sub>2</sub> de la membrana

---

---

respecto del resto de los componentes de la mezcla. Conjuntamente con una alta selectividad, es deseable que la permeancia de CO<sub>2</sub> también sea elevada para reducir de este modo el área de membrana necesaria.

Los procesos de separación con membranas resultan conceptualmente simples. Sin embargo la selectividad y permeabilidad de las membranas disponibles en el mercado determinan que una única etapa no es suficiente para asegurar una concentración y recuperación de CO<sub>2</sub> superiores al 90 % a partir de gases exhaustos diluidos con un 5.0 y 15.0 % molar de CO<sub>2</sub>; concentraciones típicas de los gases efluentes de una turbina de gas natural y de combustión de carbón, respectivamente (Peter et al., 2011).

Zhang y otros (Zhang et al., 2013) presentaron una lista de los principales desafíos para la implementación a escala comercial de los sistemas de membranas para la captura de CO<sub>2</sub>: (1) Se deben procesar grandes caudales debido a las bajas concentraciones de CO<sub>2</sub> en los gases efluentes ( $\leq 15\%$ ); (2) los gases productos de la combustión deben enfriarse a temperaturas por debajo de 100 °C, ya que temperaturas superiores dañan rápidamente las membranas; (3) la presencia de algunas impurezas en la mezcla gaseosa, como SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, contaminan las membranas y perjudican su performance en el tiempo; (4) la potencia necesaria para generar una diferencia de presión adecuada a través de la membrana incrementa el consumo energético; y (5) la permeabilidad de CO<sub>2</sub> y selectividad frente al N<sub>2</sub> de los materiales de membrana existentes aún no son lo suficientemente buenos para alcanzar los requerimientos económicos para la captura de CO<sub>2</sub> a partir de gases efluentes. Muchos estudios publicados en los últimos años se han abocado a la caracterización y desarrollo de nuevos materiales de membranas para captura post-combustión en la industria energética capaces de lidiar con estas desventajas (Barbieri et al., 2011; Brinkmann et al., 2015a, 2015b; Brunetti et al., 2014; Freeman, 1999; Ismail et al., 2015; Peter et al., 2011; Pohlmann et al., 2016; Powell and Qiao, 2006). El estado actual y retos futuros de la captura de CO<sub>2</sub> a partir de gases exhaustos utilizando membranas es descrito en detalle por artículos recientemente publicados (He and Hägg, 2012; Khalilpour et al., 2015).

Otros estudios se han focalizado en el análisis sistemático de los sistemas de membrana a través de técnicas de simulación y modelado matemático (Binns et al., 2016; Chowdhury, 2012; Huang et al., 2014; Khalilpour et al., 2015; Zhang et al., 2013).

Para comprender en profundidad los beneficios técnicos y económicos así como los desafíos planteados por la utilización de esta tecnología a escala industrial, resulta fundamental estudiarla desde el punto de vista del diseño de procesos antes de su implementación en escala comercial. En este capítulo se propone la aplicación de programación matemática y un enfoque de optimización basado en el uso de superestructuras para el diseño de un sistema de membrana multi-etapas para la captura de CO<sub>2</sub>, con el objetivo de determinar sistemáticamente el número óptimo de etapas con sus correspondientes áreas de membranas, ubicación de las corrientes de reciclo y las condiciones de operación para alcanzar pares deseados de recuperación y concentración que implica el mínimo costo total anual (TAC).

Además, se aplica el modelo para resolver el caso de estudio abordado en el capítulo anterior para el tratamiento de gases efluentes de una planta de combustión de carbón de 100 MWg de potencia (sección 2.6), con el fin de comparar el proceso RPSA y el de sistemas de membranas sobre una misma base, en función de la concentración, recuperación y potencia específica.

## 3.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

### 3.2.1 REPRESENTACIÓN DE LA SUPERESTRUCTURA

El método de optimización basado en el uso de superestructuras es uno de los enfoques más apropiados para la síntesis y diseño óptimos de cualquier proceso químico o industrial (Grossmann et al., 1999; Yeomans and Grossmann, 1999) para la determinación simultánea de la estructura óptima de un proceso, tamaño de las unidades y condiciones de operación teniendo en cuenta todas las interacciones complejas entre las variables de decisión. Para ello, generalmente se postula una “superestructura” que incluye un conjunto de configuraciones candidatas (unidades de proceso y sus correspondientes interconexiones) y se desarrolla el modelo matemático correspondiente que involucra tanto decisiones discretas como continuas y se resuelve para optimizar una función objetivo dada, como por ejemplo la eficiencia o costo. La solución provee la configuración óptima del proceso indicando las unidades e interconexiones que deben mantenerse

---

---

así como los valores de las condiciones operativas y tamaño de cada unidad involucrada en el proceso.

En general, en la etapa de síntesis y diseño de cualquier proceso existen muchas relaciones de compromiso críticas que deben ser dilucidadas. En un sistema de una única etapa de membranas existen muchos *trade-offs* o contrapuntos, como por ejemplo entre la recuperación y concentración de CO<sub>2</sub>, área de membrana y potencia requerida por el compresor y/o bomba de vacío (dependiendo de cómo se genera la diferencia de presiones parciales a través de la membrana). Cuanto menor sea la diferencia de presión, menor será el requerimiento de potencia pero mayor será el requerimiento de área de membranas. El número de relaciones de compromiso aumenta con el número de etapas ya que se establecen más relaciones entre las variables del proceso. Entonces, basándonos en estas características del problema de optimización a resolver y los *trade-offs* existentes es que se propone utilizar un enfoque basado en el uso de superestructuras.

En diversos campos de la ingeniería es frecuente la aplicación de métodos de optimización fundados en el uso de superestructuras; como ser la destilación reactiva (Caballero and Grossmann, 1999; Ciric and Gu, 1994; Cristóbal et al., 2012, 2013; Frey and Stichlmair, 2000), tratamiento de efluentes (Ahmetović et al., 2014; Alasino et al., 2007, 2010), *layout* de plantas (Medina-Herrera et al., 2014; Penteadó and Ciric, 1996; Xu and Papageorgiou, 2007), entre otros. Una descripción general de diversas aplicaciones puede encontrarse en los trabajos de (Biegler et al., 1997; Floudas, 1995). Además existe una serie de enfoques novedosos que han sido aplicados satisfactoriamente en el diseño de procesos químicos, integrando una formulación de programación disyuntiva generalizada (*Generalized Disjunctive Programming, GDP*) a simuladores de procesos permitiendo el manejo de decisiones discretas y continuas (Caballero et al., 2012; Caballero, 2015). El objetivo es optimizar los diagramas de flujo utilizando los modelos matemáticos pre-existentes de las unidades de proceso y equipos auxiliares disponibles en los simuladores y acoplarlos a modelos basados en disyunciones con el fin de considerar el espacio estructural como variable de optimización.

Como se detalla en el trabajo de Khalilpour y otros (Khalilpour et al., 2015), se han realizado numerosos esfuerzos para aplicar optimización basada en el uso de superestructuras para la síntesis y diseño de procesos de membranas (Gassner et al., 2009; Pathare and Agrawal, 2010;

Qi and Henson, 1998, 2000; Uppaluri et al., 2006). Sin embargo, este método no ha sido aplicado para la optimización de sistemas multi-etapas de membranas para la captura de CO<sub>2</sub> a partir de una planta de potencia de carbón.

Qi y Henson (Qi and Henson, 2000) propusieron la superestructura ilustrada en la Figura 3.1 para separar gases ácidos (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S) de gas natural crudo; en ella los autores incluyen en forma simultánea un gran número de configuraciones candidatas por medio de la ubicación adecuada de mezcladores, separadores y compresores.

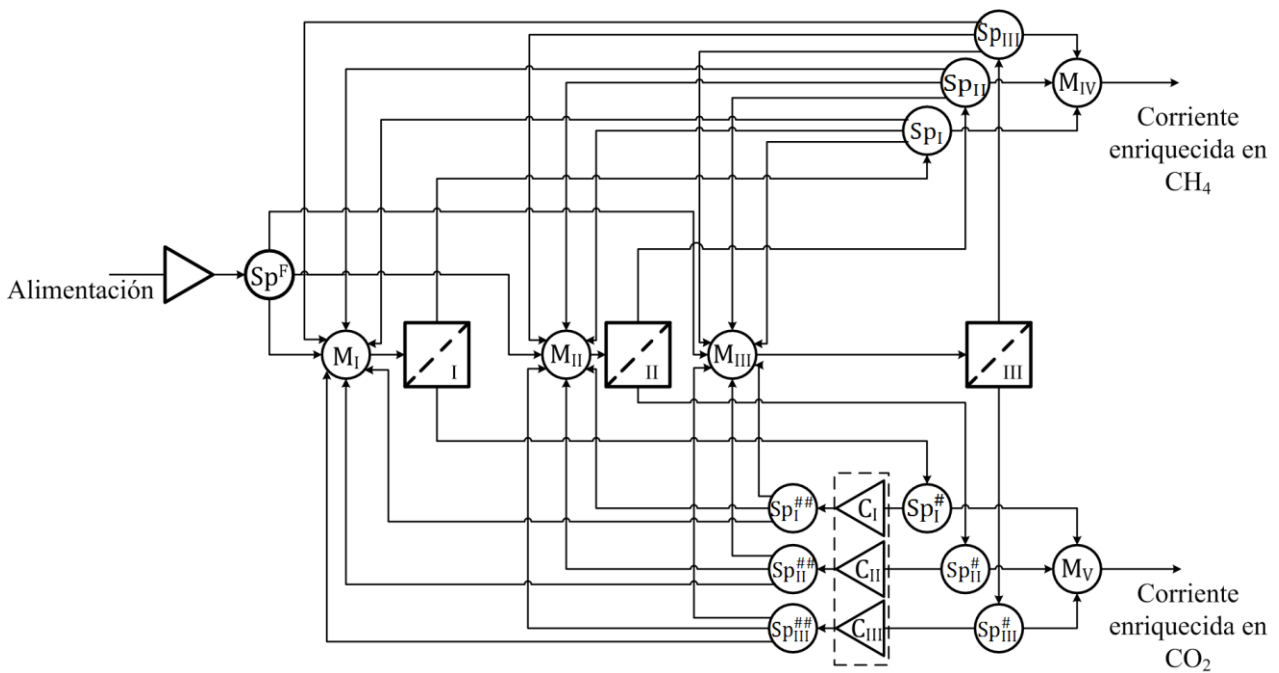


Figura 3.1 Superestructura de configuraciones alternativas propuesta por Qi y Henson (Qi and Henson, 1998) para tratamiento de gas natural y recuperación mejorada de petróleo (enhanced oil recovery).

Como se muestra en la Figura 3.1, la corriente de permeado en cada etapa se asocia con dos separadores y un compresor que permite recircular esta corriente a las etapas anteriores o eventualmente a la misma etapa. El compresor de permeado se ubica entre los dos separadores, y se utiliza para comprimir el permeado si se requiere. Por ejemplo, si es beneficioso reciclar toda o parte de la corriente de permeado obtenida en  $S_{III}$  a la etapa  $S_I$ , la corriente atraviesa  $Sp_{III}^{\#}$  y  $C_{III}$  y entonces es enviada desde  $Sp_{III}^{\#\#}$  hacia el mezclador  $M_I$  donde puede mezclarse opcionalmente con las corrientes de alimentación y/o retenido y/o permeado provenientes de otras etapas. De manera

---

similar que con la corriente de permeado, las corrientes de alimentación y retenido de cada etapa se asocian con un mezclador y un separador, respectivamente. Entonces, si resulta beneficioso recircular total o parcialmente el retenido obtenido en  $S_{III}$  a  $S_I$  y/o  $S_{II}$  y/o  $S_{III}$ , entonces la corriente pasa a través de  $S_{p_{III}}$  y se envía hacia los mezcladores  $M_I$  y/o  $M_{II}$  y/o  $M_{III}$  respectivamente, donde puede mezclarse de manera opcional con las corrientes de alimentación y/o retenido y/o permeado provenientes de otras etapas. Finalmente, se requieren dos mezcladores por las dos corrientes que abandonan el sistema: una enriquecida en  $CO_2$  y la otra en  $CH_4$ . Los autores desarrollaron y resolvieron un modelo de programación mixta entera no lineal (MINLP) para obtener la configuración óptima y las condiciones operativas que proveen el costo anual total mínimo, el cual se computa teniendo en cuenta costos de capital (CAPEX) y de operación (OPEX). En el modelo MINLP desarrollado los autores utilizaron variables enteras para determinar los elementos de membrana óptimos ubicados en una carcasa cilíndrica de hierro (discretización del modelo). Además, se incluyeron variables binarias para denotar la existencia o no de las unidades de proceso y conexiones. Los resultados mostraron que el enfoque MINLP es una herramienta efectiva para realizar un diseño preliminar de sistemas de separación de membranas multi-etapas para mezclas gaseosas multi-componentes, incluyendo componentes con fracciones molares muy bajas.

Siguiendo una idea similar a (Qi and Henson, 1998, 2000), Uppaluri y otros (Uppaluri et al., 2006) propusieron una metodología de optimización basada en el uso de superestructuras para la separación de gases utilizando permeadores de membranas con el objetivo de incluir en la representación tres patrones de flujos alternativos (flujos cruzado, contracorriente y co-corriente) como variables de optimización. Utilizando un método de solución estocástico (*simulated annealing algorithm*) el modelo MINLP resultante fue aplicado satisfactoriamente a tres ejemplos ilustrativos: producción de aire enriquecido en  $N_2$ , producción de  $O_2$  y recuperación de  $H_2$  a partir de una mezcla gaseosa constituida por  $H_2$ , Ar,  $CH_4$ , y  $N_2$ .

En este contexto, en vez de intentar desarrollar nuevas formas de representar superestructuras para la optimización de procesos basados en membranas, en este capítulo se pretende determinar sistemáticamente la configuración óptima y el número de etapas de membranas junto a sus tamaños y condiciones de operación para la captura de  $CO_2$  en plantas de

combustión de carbón de manera tal de minimizar el costo anual total; manteniendo los pares de valores de recuperación y concentración de  $\text{CO}_2$  en el rango de 90 a 98 % (aún no reportado en la bibliografía). Se utiliza, como se ha mencionado, un enfoque de programación matemática probado y ampliamente utilizado.

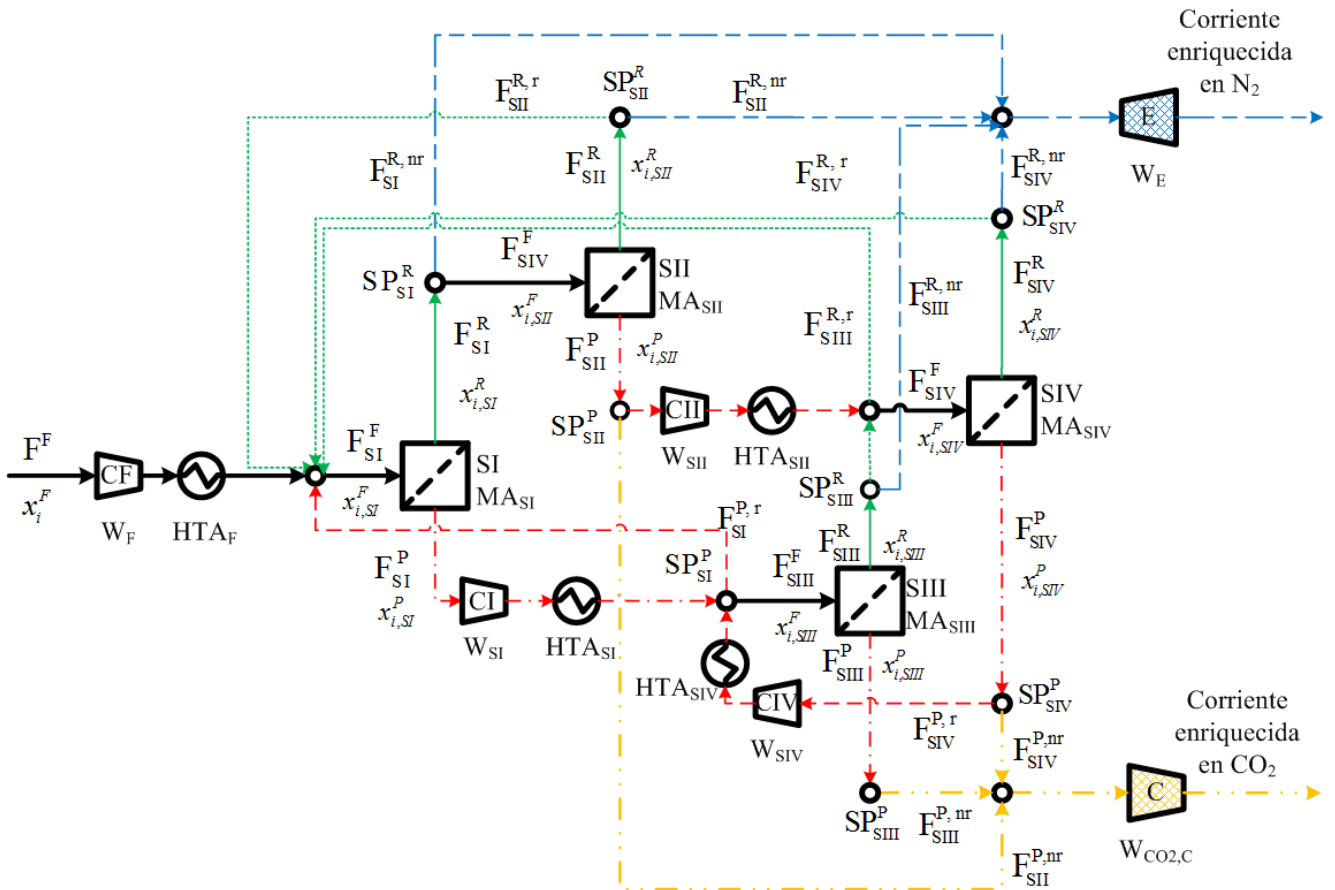


Figura 3.2 Representación de la superestructura propuesta de configuraciones alternativas del proceso para captura de  $\text{CO}_2$

La Figura 3.2 muestra la superestructura propuesta en el presente capítulo, la cual es mucho más simple que la propuesta por (Qi and Henson, 1998) (Figura 3.1), en términos del número de interconexiones posibles, por ejemplo la corriente de alimentación no puede ser separada y siempre se dirige a la etapa SI de membrana. En este caso, como primera aproximación, se configura e interconecta en diferentes formas un sistema de cuatro etapas de membranas. Como se muestra, varios separadores y mezcladores se ubican de manera apropiada para permitir no sólo el reciclo (total o parcial) de las corrientes de permeado y retenido sino para remover las etapas SII y/o SIV, si se requiere. Por ejemplo, si en el separador  $SP_{SI}^P$  se verifica  $F_{SI}^R = F_{SI}^{R,nr}$ , entonces la



---

etapa SII se remueve de la superestructura ya que  $F_{SII}^F = 0$ . Análogamente, si en los separadores  $SP_{SII}^P$  y  $SP_{SIV}^P$  se confirma  $F_{SII}^P = F_{SII}^{R,nr}$  y  $F_{SIII}^P = F_{SIII}^{R,nr}$  respectivamente, entonces  $F_{SIV}^F = 0$ , indicando que la etapa SIV ha sido removida.

Se debe mencionar que las etapas SI y SIII están fijas en la superestructura; esto significa que estarán presentes en todas las configuraciones resultantes debido a que siempre se necesitan más de dos etapas para alcanzar los niveles de concentración y recuperación de CO<sub>2</sub> objetivos de este trabajo. De manera similar, el compresor (C) necesario para comprimir la corriente rica en CO<sub>2</sub> hasta 15 MPa y el expansor (E) para recuperar la energía a partir de las corrientes potenciales de retenido, están fijos en la superestructura, y consecuentemente, estarán presentes en todas las configuraciones resultantes.

Para asegurar la diferencia de presión a ambos lados de la membrana, es necesario incluir un compresor por cada corriente de permeado que pueda recircularse y alimentar a otra etapa de membrana, elevando así su presión hasta la de la corriente de alimentación. En este punto, debe notarse que las corrientes de permeado obtenidas en SII y/o SIV pueden ser parcial o totalmente comprimidas en CII y/o CIV, respectivamente, dependiendo del caudal de permeado que se recircula, en caso de que efectivamente se recircule total o parcialmente. Finalmente, es importante notar que si SII y/o SIV se remueven de la superestructura, no se consumirá potencia en CII y/o CIV.

El separador  $SP_{SII}^P$  y el mezclador MI brindan la posibilidad de reciclar (parcial o totalmente) el retenido obtenido en la etapa SII hacia la etapa SI, en caso de que resulte beneficioso. De manera similar, el retenido obtenido en SIV puede recircularse a SI a través de  $SP_{SIII}^P$  y MI, y el permeado obtenido en SIV puede recircularse hacia SIII a través de  $SP_{SIII}^P$  y MII.

### 3.3 DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO

#### 3.3.1 CONSIDERACIONES GENERALES

Para derivar el modelo matemático correspondiente a cada unidad de membrana se han considerado las siguientes hipótesis.

- Todos los componentes pueden permear.
- La permeabilidad de cada componente en la mezcla es el mismo que el del gas puro, y es independiente de la presión.
- Se considera despreciable la caída de presión de las corrientes de alimentación y permeado a lo largo del patrón de flujo.
- Se adopta la misma presión de operación para todas las etapas de membrana, y es una variable de operación.
- Se adopta flujo pistón en ambos lados de la membrana.
- Todas las membranas operan en condiciones isotérmicas.
- La velocidad de transferencia de materia de los componentes de la mezcla se representa mediante la ley de Fick, como primera aproximación del modelo de solución-difusión.
- Se adopta disposición de flujo contra-corriente

Basados en las hipótesis adoptadas y que son ampliamente consideradas por otros autores (Chowdhury, 2012; Hussain et al., 2015; Hussain and Hägg, 2010; Khalilpour et al., 2015; Qi and Henson, 2000; Zhai and Rubin, 2013), se propone el modelo matemático que se describe a continuación.

---

### 3.3.2 MODELO DEL PROCESO DE MEMBRANAS CONTRA-CORRIENTE

En la Figura 3.3 se presenta un diagrama esquemático de una etapa de membrana operando en flujo contracorriente. La nomenclatura usada en el presente modelo se ilustra en las Figura 3.2 y Figura 3.3.

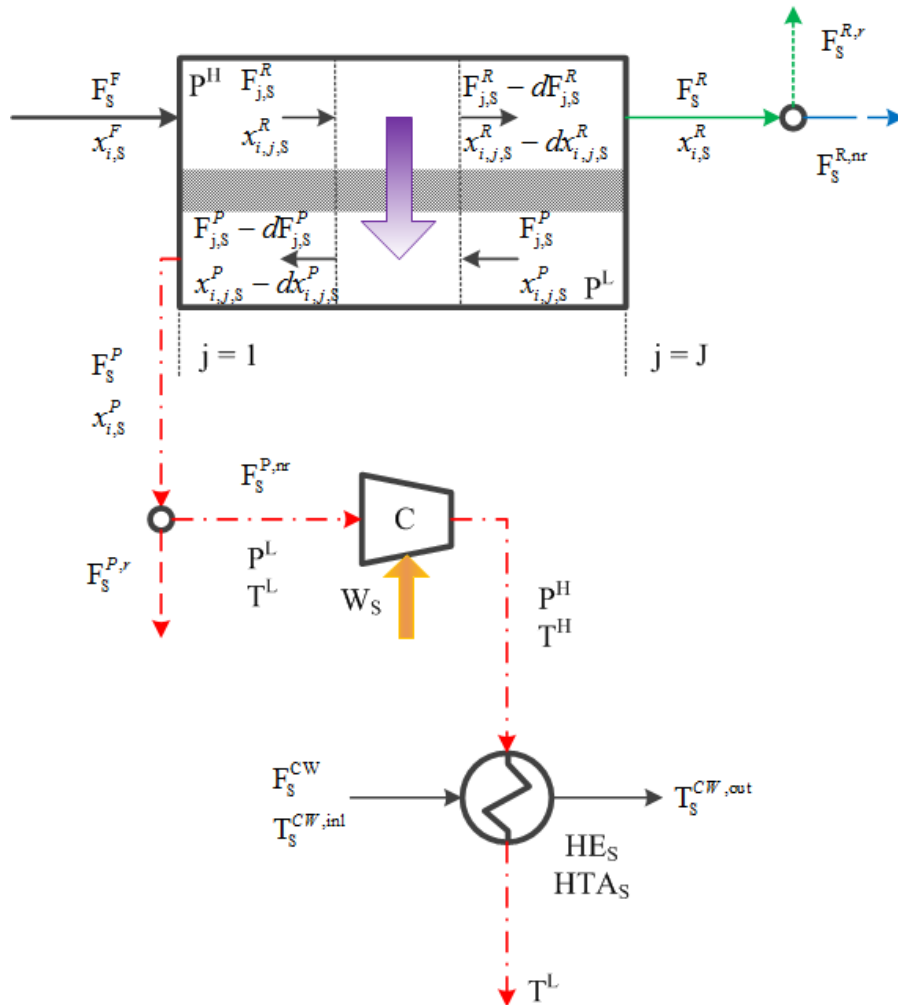


Figura 3.3 Representación esquemática de la etapa S de membranas

Realizando un balance de materia unidimensional en estado estacionario para el componente  $i$  en un diferencial de área  $dMA$  de una etapa de membrana, la ecuación diferencial ordinaria (ODE, de sus siglas en inglés) Ec. (3.1) se puede escribir:

$$-d \frac{F^R \cdot x_i^R}{dMA} = \zeta_i \cdot (P^H \cdot x_i^R - P^L \cdot x_i^P) \quad (3.1)$$

La ODE (3.1) se discretiza aplicando el método de diferencias finitas hacia atrás (BFDM, por sus siglas en inglés), resultando en un conjunto de ecuaciones algebraicas representadas por las Ecs. (3.2) y (3.3).

$$\frac{1}{2} \frac{(J-1)}{MA_s} \cdot (-F_{j,S}^R \cdot x_{i,j,S}^R + F_{j+2,S}^R \cdot x_{i,j+2,S}^R) + \xi_i \cdot (P_{j+1,S}^H \cdot x_{i,j+1,S}^R - P_{j+1,S}^L \cdot x_{i,j+1,S}^P) = 0, \quad j=1, \forall s \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{2} \frac{(J-1)}{MA_s} \cdot (F_{j,S}^R \cdot x_{i,j,S}^R - 4 \cdot F_{j+1,S}^R \cdot x_{i,j+1,S}^R + 3 \cdot F_{j+2,S}^R \cdot x_{i,j+2,S}^R) + \quad (3.3)$$

$$\xi_i \cdot (P_{j+2,S}^H \cdot x_{i,j+2,S}^R - P_{j+2,S}^L \cdot x_{i,j+2,S}^P) = 0, \quad j=1, \dots, J-2, \forall s$$

donde el subíndice “j” representa los puntos de discretización del dominio espacial y el subíndice “s” indica una etapa particular de membrana.

### Compresores

La potencia  $W_F$  requerida para comprimir la alimentación al proceso se estima por la Ec. (3.4):

$$W_F = \frac{F^F}{\eta_C} \cdot \left( \frac{\gamma}{\gamma-1} \right) \cdot R \cdot T^L \cdot \left[ \left( \frac{P^H}{P^L} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (3.4)$$

donde la relación entre  $P^H$  y  $T^H$  está dada por la Ec. (3.5):

$$\frac{T^H}{T^L} = \left( \frac{P^H}{P^L} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad (3.5)$$

La potencia  $W_S$  requerida para comprimir la corriente de permeado en cada etapa  $s$  se estima por las Ec. (3.6) y (3.7):

$$W_S = \frac{F_S^P}{\eta_C} \cdot \left( \frac{\gamma}{\gamma-1} \right) \cdot R \cdot T^L \cdot \left[ \left( \frac{P^H}{P^L} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right], \quad s = \text{SI} \quad (3.6)$$

$$W_S = \frac{(F_S^P - F_S^{P,nr})}{\eta_C} \cdot \left( \frac{\gamma}{\gamma-1} \right) \cdot R \cdot T^L \cdot \left[ \left( \frac{P^H}{P^L} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right], \quad s = \text{SII, SIV} \quad (3.7)$$

La potencia  $W_{CO_2 Comp}$  total requerida para comprimir la corriente rica en  $CO_2$  hasta la presión necesaria para su posterior transporte por tuberías se computa por la Ec. (3.8), en términos de potencia requerida por el compresor -calculada por la Ec. (3.9) desde 0.1 a 7.38 MPa- y la potencia requerida por la bomba -calculada por la Ec. (3.10) desde 7.38 hasta 15 MPa-:

$$W_{CO_2 Comp} = W_{CO_2 C} + W_{CO_2 P} \quad (3.8)$$

$$W_{CO_2 C} = \frac{\sum_s (F_S^P - F_S^{P,r})}{\eta_C} \cdot \left( \frac{\gamma}{\gamma-1} \right) R \cdot T^L \cdot \left[ CR^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right], \quad s = \text{SII, SIII, SIV} \quad (3.9)$$

$$CR = \left( \frac{P_{cut-off}}{P_{initial}} \right)^{\frac{1}{N_s}}$$

donde  $N_s$  es el número de etapas de compresión.

$$W_{CO_2 P} = \frac{\sum_s (F_S^P - F_S^{P,r})}{\eta_C} \cdot (P_{final} - P_{cut-off}), \quad s = \text{SII, SIII, SIV} \quad (3.10)$$

La potencia  $W_E$  recuperada en el expansor E se calcula con la Ec. (3.11):

$$W_E = \frac{\sum_s F_S^{R,nr}}{\eta_E} \cdot \left( \frac{\gamma}{\gamma-1} \right) \cdot R \cdot T^L \cdot \left[ 1 - \left( \frac{P^L}{P^H} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right], \quad s = \text{SI, ... SIV} \quad (3.11)$$

### Área de transferencia de calor

El área de transferencia necesaria para remover el calor generado en la compresión de la alimentación ( $HTA_F$ ) y la corriente de permeado en una etapa  $s$  ( $HTA_s$ ) se estiman por las Ecs. (3.12) y (3.13), respectivamente:

$$HTA_F = \frac{F_F^{CW} \cdot c_P^{cw} \cdot (T_F^{CW,out} - T^{CW,in})}{U \cdot LMTD_F} \quad (3.12)$$

$$HTA_s = \frac{F_S^{CW} \cdot c_P^{cw} \cdot (T_S^{CW,out} - T^{CW,in})}{U \cdot \Delta T_s^*}, \quad s = \text{SI, SII, SIV} \quad (3.13)$$

Para los intercambiadores de calor que se encuentran fijos en la superestructura, la correspondiente fuerza impulsora  $\Delta T_s^*$  se computa por la diferencia media logarítmica de temperatura ( $LMTD$ , de sus siglas en inglés), la que está dada por las Ecs. (3.14) y (3.15):

$$LMTD_F = \frac{(T^H - T_F^{CW,out}) - (T^L - T^{CW,in})}{\ln \left( \frac{T^H - T_F^{CW,out}}{T^L - T^{CW,in}} \right)} \quad (3.14)$$

$$LMTD_s = \frac{(T^H - T_S^{CW,out}) - (T^L - T^{CW,in})}{\ln \left( \frac{T^H - T_S^{CW,out}}{T^L - T^{CW,in}} \right)}, \quad s = \text{SI} \quad (3.15)$$

Para los intercambiadores involucrados en las etapas candidatas, la fuerza impulsora correspondiente  $\Delta T_s^*$  se aproxima por la correlación propuesta por (Chen, 1987) que se expresa como sigue:

$$\Delta T_S^* = \left[ 0.5 \cdot (T^H - T_S^{CW,out}) \cdot (T^L - T^{CW,in}) + \left( (T^H - T_S^{CW,out}) + (T^L - T^{CW,in}) \right) \right]^{\frac{1}{3}} s = SII, SIV \quad (3.16)$$

### Balances de materia

El caudal de flujo y composición a la entrada de cada etapa se determina por los balances de materia global y por componentes dados por las Ec. (3.17) hasta la Ec. (3.24) :

$$F_{SI}^F = F^F + (F_{SI}^{P,r} + F_{SIII}^{P,r}) + (F_{SII}^{R,r} + F_{SIV}^{R,r}) \quad (3.17)$$

$$F_{SII}^F = F_{SI}^R - F_{SI}^{R,nr} \quad (3.18)$$

$$F_{SIII}^F = (F_{SI}^P - F_{SI}^{P,r}) + F_{SIV}^{P,r} \quad (3.19)$$

$$F_{SIV}^F = (F_{SII}^P - F_{SII}^{P,nr}) + (F_{SIII}^R - F_{SIII}^{R,nr}) \quad (3.20)$$

$$F_{SI}^F \cdot x_{i,SI}^F = F^F \cdot x_i^F + (F_{SI}^{P,r} \cdot x_{i,SI}^{P,r} + F_{SIII}^{P,r} \cdot x_{i,SIII}^{P,r}) + (F_{SII}^{R,r} \cdot x_{i,SII}^{R,r} + F_{SIV}^{R,r} \cdot x_{i,SIV}^{R,r}) \quad (3.21)$$

$$F_{SII}^F \cdot x_{i,SII}^F = F_{SI}^R \cdot x_{i,SI}^R - F_{SI}^{R,nr} \cdot x_{i,SI}^{R,nr} \quad (3.22)$$

$$F_{SIII}^F \cdot x_{i,SIII}^F = (F_{SI}^P \cdot x_{i,SI}^P - F_{SI}^{P,r} \cdot x_{i,SI}^{P,r}) + F_{SIV}^{P,r} \cdot x_{i,SIV}^{P,r} \quad (3.23)$$

$$F_{SIV}^F \cdot x_{i,SIV}^F = (F_{SII}^P \cdot x_{i,SII}^P - F_{SII}^{P,nr} \cdot x_{i,SII}^{P,nr}) + (F_{SIII}^R \cdot x_{i,SIII}^R - F_{SIII}^{R,nr} \cdot x_{i,SIII}^{R,nr}) \quad (3.24)$$

Los balances de materia global y por componentes en cada etapa  $s$  están dados por la Ec. (3.25) y (3.26):

$$F_S^F = F_S^P + F_S^R, \quad s = SI, \dots, SIV \quad (3.25)$$

$$F_S^F \cdot x_{i,S}^F = F_S^P \cdot x_{i,S}^P + F_S^R \cdot x_{i,S}^R, \quad s = SI, \dots, SIV \quad (3.26)$$

### Balances de energía

Los balances de energía en los intercambiadores de calor se detallan en las Ec. (3.27) a (3.29):

$$F_F^{CW} \cdot c_P^{cw} \cdot (T_F^{CW,out} - T^{CW,in}) = F^F \cdot c_P^g \cdot (T^H - T^L) \quad (3.27)$$

$$F_S^{CW} \cdot c_P^{cw} \cdot (T_S^{CW,out} - T^{CW,in}) = F_S^P \cdot c_P^g \cdot (T^H - T^L), \quad s = SI \quad (3.28)$$

$$F_S^{CW} \cdot c_P^{cw} \cdot (T_S^{CW,out} - T^{CW,in}) = (F_S^P - F_S^{P,nr}) \cdot c_P^g \cdot (T^H - T^L), \quad s = SII, SIV \quad (3.29)$$

---

## Restricciones de conectividad

Los caudales de entrada y salida y composición de las principales corrientes se relacionan a través de las siguientes restricciones para conectar las unidades del proceso involucradas en el modelo de la superestructura:

$$\left. \begin{aligned} F_S^F &= F_{j,S}^F \\ F_S^P &= F_{j,S}^P \end{aligned} \right\}, \quad j=1, \quad s=SI, \dots, SIV \quad (3.30)$$

$$F_S^R = F_{j,S}^R, \quad j=J, \quad s=SI, \dots, SIV$$

$$\left. \begin{aligned} x_{i,S}^F &= x_{i,j,S}^F \\ x_{i,S}^P &= x_{i,j,S}^P \end{aligned} \right\}, \quad i = CO_2, N_2, \quad j=1, \quad s=SI, \dots, SIV \quad (3.31)$$

$$x_{i,S}^R = x_{i,j,S}^R, \quad i = CO_2, N_2, \quad j=J, \quad s=SI, \dots, SIV$$

## Variables de performance

La recuperación y concentración de  $CO_2$  deseadas, a partir de ahora llamadas  $R_{CO_2}$  y  $X_{CO_2}$ , respectivamente, se calculan por las Ecs. (3.32) y (3.33):

$$R_i = \frac{\sum_s F_S^{P,nr} \cdot x_{i,S}^{P,nr}}{F_S^F \cdot x_{i,S}^F}, \quad i = CO_2, \quad s=SI, SII, SIII, SIV \quad (3.32)$$

$$X_i = \frac{\sum_s (F_S^{P,nr} \cdot x_{i,S}^{P,nr})}{\sum_s F_S^{P,nr}}, \quad i = CO_2, \quad s=SI, SII, SIII, SIV \quad (3.33)$$

El área total de membranas  $TMA$  se calcula con la Ec. (3.34) y el área total de transferencia de calor  $THTA$  con la Ec. (3.35):

$$TMA = \sum_s MA_s, \quad s=SI, \dots, SIV \quad (3.34)$$

$$THTA = HTA_F + \sum_s HTA_s, \quad s=SI, \dots, SIV \quad (3.35)$$

La potencia total requerida  $TW$  se calcula como sigue:

$$TW = W_F + W_{CO_2 Comp} + \sum_s W_s, \quad s=SI, SII, SIV \quad (3.36)$$

Entonces, la potencia total neta  $TNW$  está dada por:

$$TNW = TW - W_E \quad (3.37)$$

### 3.3.3 MODELO DE COSTO

La Tabla 3.1 incluye las expresiones utilizadas para estimar el costo de los diferentes componentes del proceso involucrados en el modelo de la superestructura.

El modelo de costo utilizado es similar al reportado por otros autores (Van Der Sluijs et al., 1992; Zhai and Rubin, 2011; Zhao et al., 2010). Considerando los costos de capital a través de la Ec. (3.44) donde se incluyen los costos por membrana, marco, compresor, expansor e intercambiador de calor [Ecs. (3.38) a (3.42)], y costos de operación y mantenimiento (O&M) [Ec. (3.47)].

Tabla 3.1 Estimación de costos de inversión, operación y mantenimiento (Van Der Sluijs et al., 1992; Zhai and Rubin, 2011; Zhao et al., 2010)

<b>Fórmula para estimación</b>	<b>Item</b>	<b>U.</b>	<b>Ec.</b>
$I_M = k_1 \cdot TMA$	Módulo de membrana	\$	(3.38)
$I_{MF} = 10^6 \cdot k_2 \cdot \left(\frac{TMA}{2000}\right)^{0.7}$	Marco de membrana	\$	(3.39)
$I_C = 1.341 \cdot k_3 \cdot \left(W_F + \sum_s W_s\right) + k_4 \cdot W_{CO_2 C} \cdot M_{CO_2}$ , $s = \text{SI, SII, SIV}$	Compresores	\$	(3.40)
$I_E = k_5 \cdot F_h \cdot W_E$	Expansor	\$	(3.41)
$I_{HE} = k_6 \cdot THTA$	Intercambiador de calor	\$	(3.42)
$C_{INV} = I_M + I_{MF} + I_C + I_E + I_{HE}$	Costo de Inversión	\$	(3.43)
$CAPEX = CRF \times (1 + k_7) \times C_{INV}$	Costo de capital total	\$/año	(3.44)
$C_{O\&M} = k_8 \times (I_M + I_{MF}) + k_9 \times (I_C + I_E + I_{HE})$	Costos de operación y mantenimiento	\$/año	(3.45)
$EC = k_{10} \times TNW$	Costo de la energía	\$/año	(3.46)
$OPEX = C_{O\&M} + EC$	Costo total de operación y mantenimiento	\$/año	(3.47)
$TAC = CAPEX + OPEX$	Costo total anual	\$/año	(3.48)



---

### 3.3.4 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA DE OPTIMIZACIÓN

El modelo propuesto se utiliza para determinar simultáneamente las condiciones de operación óptimas, el número óptimo de etapas de membranas, y el tamaño óptimo de las unidades del proceso que minimizan el costo total anual -función objetivo dada por la Ec. (3.48)-; satisfaciendo a la vez las especificaciones de recuperación y concentración de CO<sub>2</sub> -ambas en el rango de 90 a 98 %- . Formalmente, el problema de optimización propuesto se puede expresar matemáticamente como sigue:

*Minimizar TAC*

s.a.:

$$\begin{cases} \mathbf{h}_m(\mathbf{x}) = 0, \forall m \\ \mathbf{g}_n(\mathbf{x}) \leq 0, \forall n \\ R = P_R \\ X = P_X \end{cases}$$

donde TAC es el costo total anual calculado por la Ec. (3.48),  $\mathbf{x}$  es el vector de las variables de decisión del modelo,  $\mathbf{h}_m(\mathbf{x})$  se refiere a las restricciones de igualdad (balances de materia y energía, especificaciones de diseño, y expresiones de costo) y  $\mathbf{g}_n(\mathbf{x})$  se refiere a las restricciones de desigualdad, las que se utilizan, por ejemplo, para imponer cotas superiores e inferiores en algunas variables de operación críticas.  $P_R$  y  $P_X$  se refieren a los valores deseados de recuperación y concentración de CO<sub>2</sub>, respectivamente, los cuales se varían paramétricamente en cada corrida de optimización; ambos en el rango de 90 a 98 %.

Como resultado, el problema de optimización provee:

- TAC mínimo y su distribución entre CAPEX y OPEX.
- Número óptimo de etapas de membranas.
- Valores óptimos de temperatura, presión, composición y caudales de flujo de todas las corrientes.
- Valor óptimo de área de membrana requerida en cada etapa s.
- Valor óptimo de potencia requerida en cada etapa s.
- Valor óptimo de área de transferencia de calor (HTA) de todas las unidades de proceso.

### 3.3.5 CONSIDERACIONES PARA LA SELECCIÓN DEL TIPO DE MODELO MATEMÁTICO: FORMULACIÓN NLP VERSUS MINLP

Desde el punto de vista matemático, la síntesis y diseño óptimo de cualquier proceso involucra decisiones discretas y continuas, y generalmente se representa por un programa mixto entero no lineal (MINLP) en vez de formular un programa no lineal (NLP). En los modelos MINLP se pueden usar variables binarias para modelar una gran variedad de condiciones lógicas; por ejemplo:

- (i) pueden utilizarse para modelar costos fijos  $k_a$  cuando se calculan de la forma representada por la Ec. (3.49):

$$C = k_a + k_b \cdot (MA_{SII})^n \quad (3.49)$$

Si los *trade-offs* presentes en la función objetivo requieren remover la etapa SII de la superestructura, entonces su tamaño ( $MA_{SII}$ ) será cero pero la Ec. (3.49) va a seguir computando  $k_a$  como costo, lo cual no es correcto. Para sobrellevar esto, puede usarse una variable binaria  $y_{SII}$  que denote la no-existencia ( $y_{SII} = 0$  cuando  $MA_{SII} = 0$ ) o existencia ( $y_{SII} = 1$  cuando  $MA_{SII} > 0$ ), resultando en el siguiente grupo de restricciones:

$$C = k_a \times y_{SII} + k_b \times (MA_{SII})^n \quad (3.50)$$

$$MA_{SII} \leq M \times y_{SII} \quad (3.51)$$

$$MA_{SII} \geq N \times y_{SII} \quad (3.52)$$

donde  $M$  en la Ec. (3.51) es un valor positivo grande y  $N$  en la Ec. (3.52) es un valor positivo pequeño.

De este modo, si  $MA_{SII} = 0$ , entonces las restricciones Ecs. (3.51) y (3.52) actúan en forma conjunta provocando que  $y_{SII} = 0$ , resultando en consecuencia que el costo  $C$  computado por la Ec. (3.50) sea cero. Por el contrario, cuando  $MA_{SII} > 0$ , las restricciones Ecs. (3.51) y (3.52) obligan a que  $y_{SII} = 1$ , y el valor correcto de  $k_b$  se computa por la Ec. (3.50).

- (ii) Las variables binarias se utilizan ampliamente para proponer diferentes restricciones lógicas entre dos o más unidades de procesos. Además, por medio de la proposición de

---

restricciones similares a las Ecs.(3.51) y (3.52), resultan útiles para anular flujos cuando las unidades de proceso asociadas son removidas de la superestructura.

Los modelos MINLP generalmente son más difíciles de resolver y más “costosos” desde el punto de vista computacional que los modelos NLP, debido a que combinan las dificultades de los modelos mixtos enteros (MIP) con las de los modelos NLP.

Sobre esta base se desarrolló un análisis profundo en la etapa de modelado buscando estimar la factibilidad de utilizar un modelo del tipo NLP en vez de un modelo del tipo MINLP para resolver el problema de optimización definido en la sección 3.3.4.

De acuerdo con el modelo de costos presentado (Tabla 3.1), se puede apreciar que las ecuaciones para el cálculo del costo de inversión correspondiente a todas las unidades de proceso no requieren la eliminación de ninguna constante (costo fijo) en caso que las etapas candidatas sean removidas de la superestructura. Por lo tanto, no es necesario el uso de variables binarias para el cómputo de costos.

Otro aspecto determinante a la hora de seleccionar el tipo de modelo a utilizar es el modo en que la formulación NLP manipula las restricciones para el caso en que se requiera realizar la remoción de la(s) etapa(s) candidata(s) (SII y/o SIV) de la superestructura. Se examinarán aquí las principales restricciones del modelo que podrían implicar algún tipo de inconsistencia matemática asociada con la remoción de dichas etapas. Se presenta un análisis detallado de lo que ocurre en el caso de remover la etapa candidata SII; dicho análisis es extensivo a la remoción de la etapa SIV.

Una de las restricciones críticas pueden ser aquellas que describen la transferencia de materia del componente “i” a lo largo de la etapa de membrana [Ecs. (3.2) y (3.3)]. En el caso que SII sea removida,  $MA_{SII}$  -y en consecuencia el segundo término de las Ecs. (3.2) y (3.3)- adoptarán valores nulos (ceros). Entonces, para poder satisfacer ambas restricciones, el primer término de ambas ecuaciones también deberá anularse. Examinando estos términos, puede observarse que si el caudal de flujo  $F_{SII}^F = F_{SII}^R = 0$ , a partir del balance de materia global en la etapa expresado por la Ec. (3.25) resultará que  $F_{SII}^R = F_{j,SII}^R = F_{j+1,SII}^R = 0$  para  $j=1$  hasta  $J$  -por las restricciones de conectividad dada por la Ec. (3.30)-. En base a esto se puede concluir fácilmente que no existen inconsistencias numéricas involucradas en las Ecs. (3.2) y (3.3) provocadas por la remoción de la

etapa SII. Otra de las restricciones críticas puede ser la ecuación del cálculo de la potencia de los compresores asociados a las etapas candidatas. Si la etapa SII se remueve, no se requiere potencia para comprimir la corriente de permeado. Esto se verifica en la Ec. (3.7) en la cual la potencia estimada será nula (cero) ya que el caudal de flujo asociado es cero ( $F_{SII}^P = 0$ ). Como resultado, de acuerdo con la Ec. (3.7), cuando se remueve SII no hay necesidad de incluir ninguna restricción lógica entre  $P_H$  y  $P_L$  ya que  $W_{CII}$  será cero. Es importante destacar que, en algunos casos, resulta necesario controlar ciertas relaciones entre variables críticas (por ej, en este caso entre  $P_H$  y  $P_L$ ) por medio de la introducción de restricciones adicionales para prevenir, por ejemplo, la división por cero o evitar que la función logaritmo se compute para un valor nulo (cero) o negativo. En los modelos MINLP, estas inconsistencias se evitan más fácilmente al introducir restricciones lógicas involucrando variables binarias.

De manera análoga, en el caso que se remueva SII, se puede realizar un análisis similar para el área de transferencia de calor  $HTA_{SII}$  que se calcula por la Ecs. (3.13) y (3.29):

$$HTA_{SII} = \frac{F_{SII}^{CW} \cdot c_P^{cw} \cdot (T_{SII}^{CW,out} - T_{SII}^{CW,in})}{U \cdot \Delta T_{SII}^*} = \frac{(F_{SII}^P - F_{SII}^{P,nr}) \cdot c_P^g \cdot (T^H - T^L)}{U \cdot \Delta T_{SII}^*} \quad (3.13) \text{ y } (3.29)$$

donde  $\Delta T_{SII}^*$  se estima por la aproximación de Chen (Chen, 1987), dada por la Ec. (3.16)

$$\Delta T_{SII}^* = \left[ 0.5 \cdot \Delta T_1 \cdot \Delta T_2 + (\Delta T_1 + \Delta T_2) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.16)$$

Debe mencionarse que la aproximación de Chen es utilizada para calcular la fuerza impulsora en las etapas candidatas (en vez de la diferencia media logarítmica de temperatura LMTD) para evitar problemas de convergencia que podrían ocurrir en caso que en algunas iteraciones  $\Delta T_1 = \Delta T_2$  cuando se intenta remover dichas etapas.

Basados en el análisis detallado de arriba, la formulación NLP es capaz de capturar la naturaleza estructural del problema de optimización presentado, reduciendo la complejidad computacional de la solución comparado con un modelo MINLP, y sin pérdida de generalidad. El modelo NLP propuesto involucra 1239 variables y 1605 restricciones (restricciones de igualdad y desigualdad) y se implementa en *General Algebraic Modeling System* (GAMS v23.7) (Brooke et al., 1992). Se resuelve con CONOPT 3.0 (Drud, 2012), el cual es un algoritmo de optimización de búsqueda local basado en el método generalizado del gradiente reducido.

---

Como se analizó arriba, los valores numéricos de los caudales de flujo y del área de las membranas correspondientes a las etapas SII y SIV revelarán si estas etapas son seleccionadas o removidas de la superestructura, sin introducir inconsistencias numéricas y evitando problemas de no-convergencia en la etapa de resolución.

Por otra parte, desde el punto de vista de la optimización cabe destacar que debido a la presencia de términos bilineales (multiplicación de dos variables de decisión) y logaritmos (restricciones no lineales y no convexas) en el modelo propuesto, así como el uso de un algoritmo de optimización local (en vez de uno global) no puede garantizarse que las soluciones obtenidas sean óptimos globales.

Finalmente, para facilitar la convergencia del modelo debido a la presencia de restricciones no lineales, que suelen conducir a problemas de convergencia, se propone una metodología sistemática simple pero lo suficientemente eficiente para la inicialización de variables. Esta consiste en introducir valores iniciales de un número de variables “básicas” manualmente, utilizando a su vez estas variables principales para inicializar de manera automática y sistemática las variables restantes, a partir de las restricciones del propio modelo. Esta metodología permite reducir significativamente el número de restricciones infactibles en la primer iteración del algoritmo, lo cual facilita la obtención de una solución factible en pocas iteraciones y con ello la convergencia del modelo a una solución óptima.

### 3.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como se detalló en la sección 3.3, el modelo de la superestructura propuesto en la Figura 3.2 se resuelve para minimizar el TAC (costo total anual) para pares de valores especificados de  $R_{CO_2}$  (Recuperación de  $CO_2$ ) y  $X_{CO_2}$  (Concentración de  $CO_2$ ) en el rango de 90 a 98 %. Los valores de los parámetros del modelo y datos de entrada, como ser las propiedades de las membranas, especificaciones del gas a tratar y coeficientes de costos se adoptaron de Zhai y Rubin (Zhai and Rubin, 2011), y se listan en la Tabla 3.2. Las condiciones adoptadas para la corriente de gas efluente (caudal y composición) se corresponden con los de una planta de aproximadamente 588 MWg (550 MWn).

En las Figura 3.4 a la Figura 3.21 se presentan los resultados óptimos de las principales variables del modelo. A partir de cada una de las figuras se puede obtener el conjunto de los valores de las variables correspondientes a una solución óptima para cada par de valores de recuperación y concentración.

Tabla 3.2 Valores de parámetros y datos de entrada para la optimización

Parámetro, símbolo (unidad)	Valor
Caudal de flujo del gas efluente de alimentación, $F^F$ (mole $s^{-1}$ )	22321.43
Concentración de CO <sub>2</sub> del gas efluente, $x_{CO_2}^F$ (%)	13.00
Temperatura, $T^L$ (K)	313.00
Permeancia de CO <sub>2</sub> de la membrana, $\xi_{CO_2}$ (mole $m^{-2} s^{-1}$ MPa <sup>-1</sup> )	0.335
Selectividad CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> de la membrana (STP), adimensional	50
Coefficiente global de transferencia de calor, $U$ (W $m^{-2} K^{-1}$ )	110
Eficiencia de compresores y expansor, $\eta_C / \eta_E$ (%)	85.00
Eficiencia del compresor de CO <sub>2</sub> , $\eta_C$ (%)	80.00
Coefficiente adiabático de compresión, $\gamma$	1.40
Factor de capacidad, $CF$ (%)	75.00
Factor de recupero de capital, $CRF$ (yr <sup>-1</sup> )	0.113
Precio unitario de membrana, $k_1$ (\$ $m^{-2}$ )	50.00
Costo del marco de referencia, $k_2$ (M \$)	0.238
Costo unitario de compresión, $k_3$ (\$ hp <sup>-1</sup> )	500.00
Costo unitario de compresión de CO <sub>2</sub> , $k_4$ (\$ kW <sup>-1</sup> )	902
Número de etapas del compresor de CO <sub>2</sub> , $N_s$	5
Presiones intermedias en el compresor de CO <sub>2</sub> , $P_{cut-off}$ (MPa)	0.24/0.56/1.32/3.12/7.38
Costo unitario del expansor, $k_5$ (\$ kW <sup>-1</sup> )	500.00
Factor de costo de equipamiento para "housing", $F_h$	1.80
Intercambiador de calor de referencia, $k_6$ (\$ $m^{-2}$ )	300
Costos de capital asociados a la instalación, $k_7$	0.37 (37%)
-Capital de instalaciones generales	10% CAPEX
-Tasas de "Engineering & home office"	10% CAPEX
-Costo de contingencia de proyecto	15% CAPEX
-Costo de contingencia del proceso	2% CAPEX
Valor de la constante utilizada en $C_{O\&M}$ , $k_8$	0.01 (1% ( $I_M+I_{MF}$ ))
Valor de la constante utilizada en $C_{O\&M}$ , $k_9$	0.036 (3.6% ( $I_C+I_E+I_{HE}$ ))
Costo de electricidad, $k_{10}$ (\$ kW-h <sup>-1</sup> )	0.05

---

Inicialmente, resulta interesante analizar las relaciones de compromiso existentes entre las variables del problema de optimización que nos ocupa. Una de las principales variables de operación es la presión en el retenido que no solo afecta a la fuerza impulsora, y en consecuencia la demanda eléctrica en los compresores, sino también al área de las membranas. Además de esto, si se incluye un expansor para recuperar potencia de las corrientes de retenido, la presión de operación también se verá alterada, lo que afectará la potencia total neta requerida por el proceso. Como primera aproximación, se supone que la presión del permeado es igual a la atmosférica, por lo que la fuerza impulsora necesaria para la transferencia de materia a través de la membrana dependerá fuertemente del valor que adopte la presión en el retenido. Si bien un valor alto de presión en el lado del retenido favorece el fenómeno de transporte de materia, incrementando la fuerza impulsora, resulta en un aumento de la potencia requerida para comprimir los gases desde la presión atmosférica, y en consecuencia, aumenta tanto el costo de inversión (que es función del nivel de potencia requerido) como el costo de operación (que es función del consumo de energía). Por el contrario, un aumento de la fuerza impulsora tiende a disminuir el área de membrana, resultando en un menor costo de inversión. Simultáneamente, un aumento en la presión de retenido permite incrementar la energía recuperada en el expansor llevando a una disminución de la potencia total neta requerida por el proceso, y en consecuencia, del costo de operación asociado con el consumo eléctrico. Finalmente, debe notarse que la demanda eléctrica de los compresores, la potencia recuperada en el expansor, y el área de membranas necesaria también dependen en los caudales de flujo y composiciones de todas las corrientes del proceso, las que a su vez dependen de los niveles de concentración y recuperación deseados.

De los resultados obtenidos se puede observar que el número óptimo de etapas depende de  $X_{CO_2}$  deseado y es independiente de  $R_{CO_2}$ . De hecho, los resultados revelan que para  $X_{CO_2}$  en el rango de 90 a 93 % la configuración óptima involucra 2 etapas y 1 corriente de reciclaje (las etapas SII y SIV fueron removidas de la superestructura, y en consecuencia sus áreas asociadas resultaron nulas,  $MA_{SII} = MA_{SIV} = 0$ ). En contraste para  $X_{CO_2}$  en el rango de 94 a 96 % las configuraciones óptimas involucran 3 etapas (la etapa SIV fue seleccionada, y la SII removida,  $MA_{SIV} > 0$  y  $MA_{SII} = 0$ ) y 2 corrientes de reciclaje (las corrientes de retenido y permeado de la etapa SIV se recirculan de

vuelta a la etapa SI y SIII, respectivamente). Posteriormente, para  $X_{CO_2}$  de 97 a 98 % la configuración óptima involucra las 4 etapas propuestas en la superestructura.

A continuación se presentan tres soluciones representativas que permiten contrastar las configuraciones óptimas obtenidas y advertir sus diferencias, en la Figura 3.19 se presenta la configuración obtenida para  $X_{CO_2}$  de 92 % y  $R_{CO_2}$  de 95 % (solución representativa de 2 etapas); en la Figura 3.20 se muestra la configuración obtenida para  $X_{CO_2}$  de 95 % y  $R_{CO_2}$  de 95 % (solución representativa de 3 etapas); y en la Figura 3.21 la configuración obtenida para  $X_{CO_2}$  de 98 % y  $R_{CO_2}$  de 95 % (solución representativa de 4 etapas). Estas configuraciones óptimas serán comparadas con configuraciones sub-óptimas obtenidas variando el número de etapas de membranas.

La Figura 3.4 muestra la relación entre la concentración  $X_{CO_2}$ , recuperación  $R_{CO_2}$  y costo total anual TAC. En la figura se puede apreciar, por ejemplo, la dependencia del TAC con  $R_{CO_2}$  para un nivel de  $X_{CO_2}$  dado; análogamente, la dependencia del TAC con  $X_{CO_2}$  para un valor fijo de  $R_{CO_2}$ , y entre los valores de  $R_{CO_2}$  y  $X_{CO_2}$  para un TAC dado.

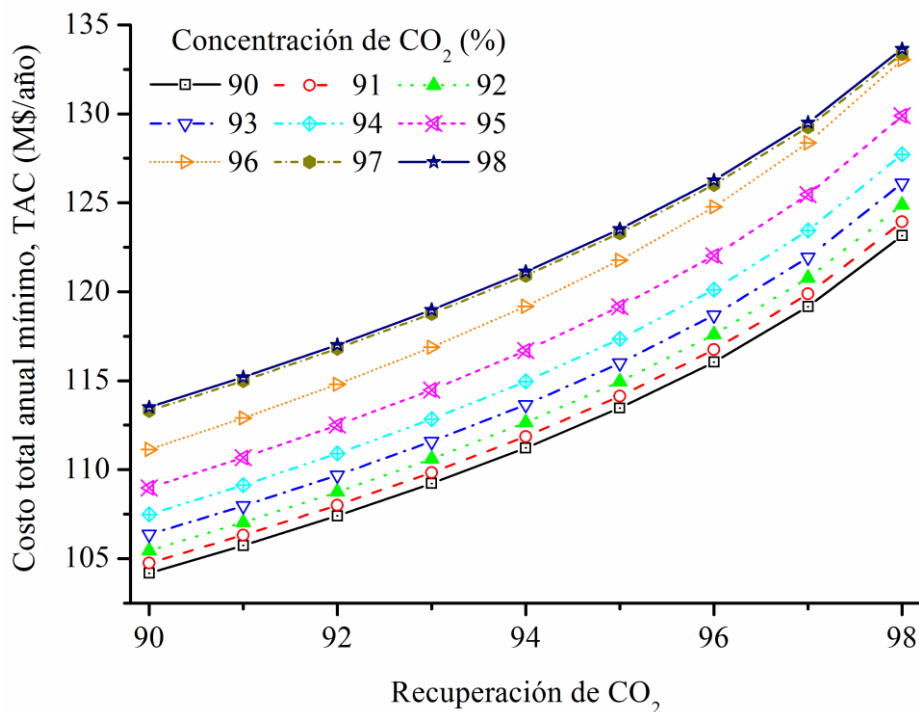


Figura 3.4 Variación del costo total anual mínimo (TAC) óptimo con la recuperación y concentración de  $CO_2$



Como era de esperar, de la Figura 3.4 se desprende que el TAC se incrementa con el aumento de  $R_{CO_2}$  así como de  $X_{CO_2}$ . Para una misma variación en  $R_{CO_2}$  y  $X_{CO_2}$ , el TAC crece más rápidamente con la primera; por ejemplo, si se fija el valor de  $X_{CO_2}$  en 90 % y se varía  $R_{CO_2}$  de 90 a 98 %, el TAC aumenta de 104.181 a 123.154 M\$/año; mientras que fijando  $R_{CO_2}$  en 90 % y variando  $X_{CO_2}$  en el mismo rango el TAC aumenta de 104.181 a 113.508 M\$/año. De manera similar, para un TAC de 114.000 M\$/año un aumento de  $R_{CO_2}$  de 90 a 95 % ocasiona una disminución de  $X_{CO_2}$  desde 98 a 90 %. Conjuntamente, de la Figura 3.4 puede obtenerse el TAC mínimo necesario para alcanzar un par  $X_{CO_2}$ - $R_{CO_2}$  específico; por ejemplo si se quiere alcanzar una concentración  $X_{CO_2}$  del 95% y una recuperación  $R_{CO_2}$  del 90 % el TAC mínimo requerido es de 108.979 M\$/año, y para alcanzar un 98 % de ambos no será menor que 133.642 M\$/año.

En las Figura 3.5 y Figura 3.6 se muestra la contribución del costo total de inversión (CAPEX) y el costo total de operación (OPEX) al TAC, respectivamente. La comparación de estas figuras revela que basados en el modelo de costos considerado, aunque ambas contribuciones son del mismo orden de magnitud, la contribución del CAPEX es mayor que la del OPEX.

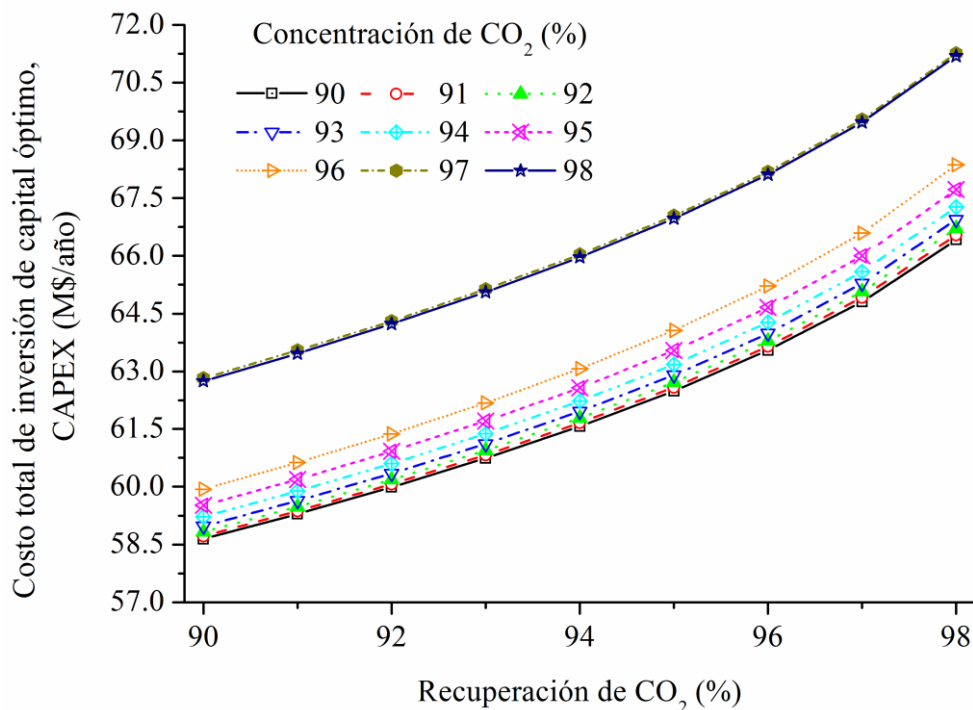


Figura 3.5 Variación del costo total de inversión de capital (CAPEX) óptimo con  $R_{CO_2}$  y  $X_{CO_2}$

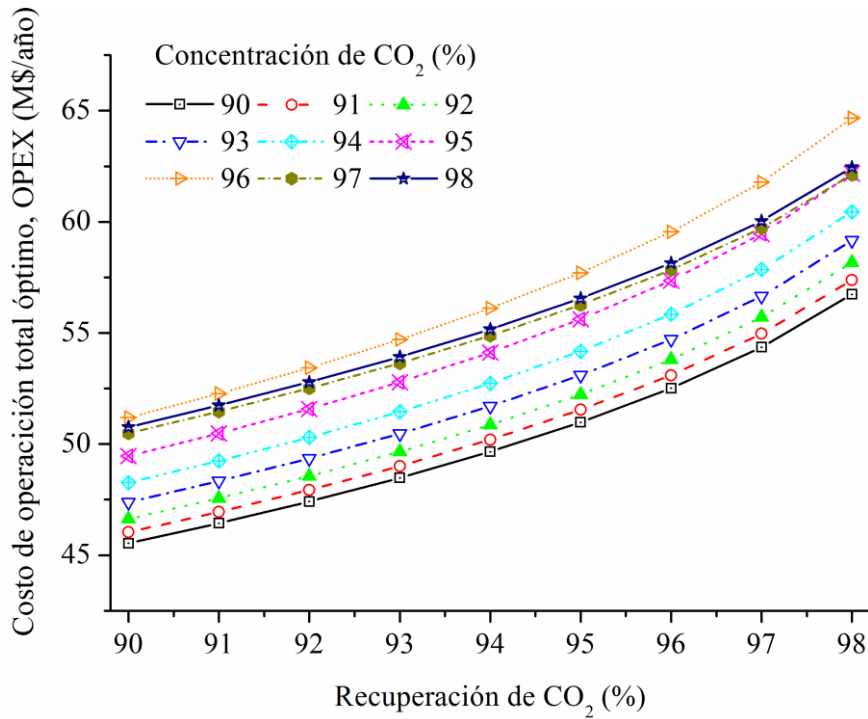


Figura 3.6 Variación del costo total de operación (OPEX) óptimo con  $R_{CO_2}$  y  $X_{CO_2}$

La Figura 3.7 (a) compara la contribución de los costos del compresor, expansor, y el área total de membrana (TMA) al CAPEX y la Figura 3.7 (b) las contribuciones de  $C_{O\&M}$  y costo de energía al OPEX para el rango examinado de  $R_{CO_2}$  que resulta de las configuraciones óptimas, con (i) 2 etapas con 92 % de  $X_{CO_2}$ , (ii) 3 etapas con 95 % de  $X_{CO_2}$  y (iii) 4 etapas con 98 % de  $X_{CO_2}$ . Como se muestra en la Figura 3.7, el mayor contribuyente al CAPEX es el costo de inversión asociado a los compresores, seguido en orden decreciente por el costo de inversión en membranas (incluyendo el costo del material de membrana y marco de contención), expansor y finalmente el costo de inversión en intercambiadores de calor. Puede apreciarse también que, para  $X_{CO_2}$  de 98 % la contribución relativa de los costos de área y marco de membrana son mucho mayores que el costo del expansor, el cual se incrementa con el aumento de  $R_{CO_2}$ ; sin embargo, para niveles de  $X_{CO_2}$  de 95 y 92 %, la diferencia de la contribución de estas unidades de proceso al CAPEX no es tan pronunciada como para una concentración del 98 %.

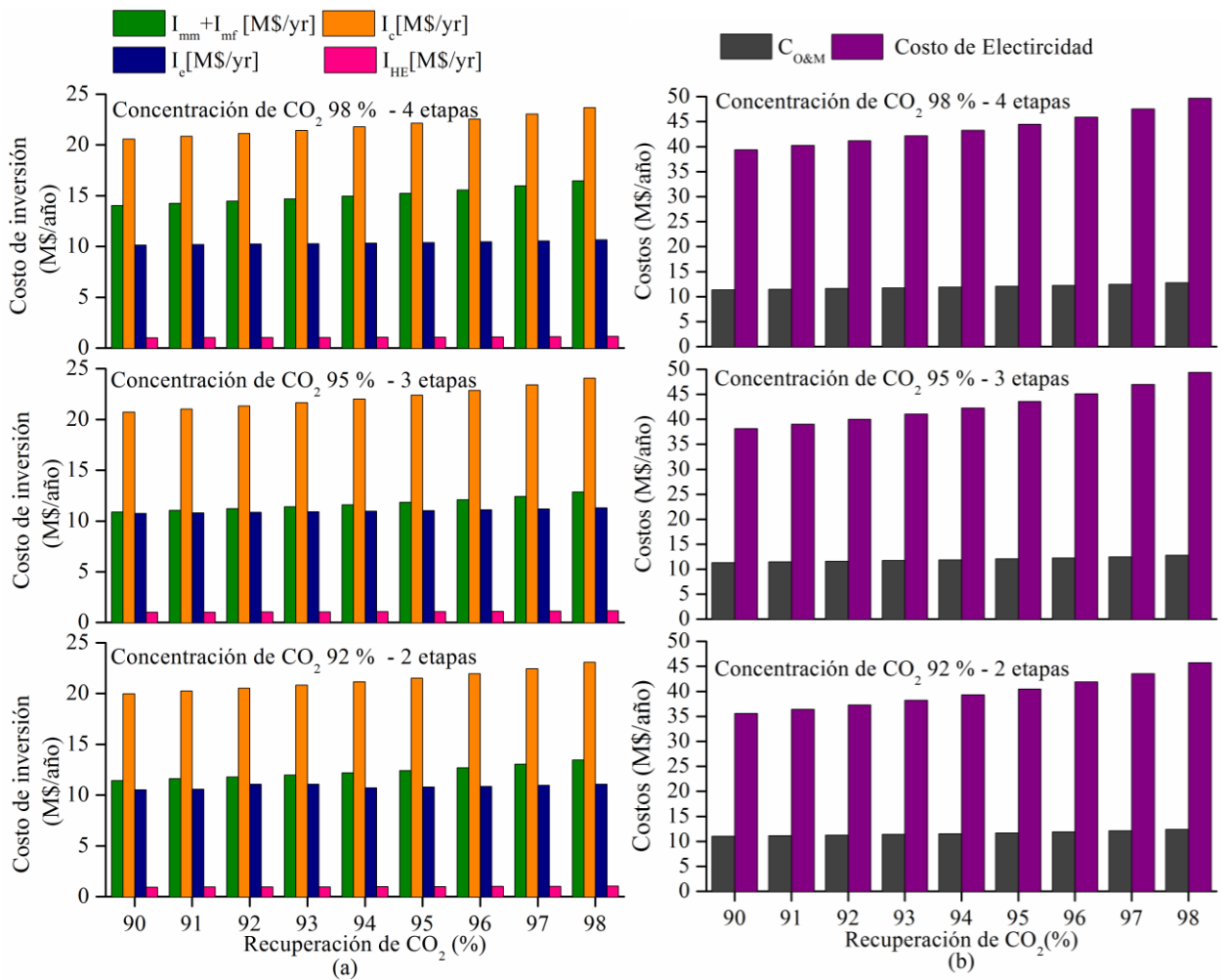


Figura 3.7 Variación de la contribución de los principales contribuyentes de costo al CAPEX (a) y OPEX (b) con la recuperación de CO<sub>2</sub> para concentraciones de CO<sub>2</sub> de 92, 95 y 98 %.

Al comparar las Figura 3.5, Figura 3.8 y Figura 3.11 (incluidas a continuación), puede concluirse que por cada valor de  $R_{CO_2}$  y desde 90 a 96 %  $X_{CO_2}$  el CAPEX se incrementa (Figura 3.5) sólo como consecuencia del aumento del tamaño de los compresores (Figura 3.11) siendo que el TMA disminuye (Figura 3.8); sin embargo, para valores de 97 y 98 % de  $X_{CO_2}$ , el CAPEX se incrementa como consecuencia del aumento de tanto TMA así como por el crecimiento del tamaño de los compresores. Esto se debe a que el TMA aumenta más rápidamente que el tamaño de los compresores. Comparando las Figura 3.5 y Figura 3.8 puede observarse claramente la misma dependencia del CAPEX y TMA con  $X_{CO_2}$  y  $R_{CO_2}$ . Como era de esperar, la Figura 3.7 (b) muestra que el OPEX está fuertemente influenciado por el costo de la electricidad (EC) comparado con los costos de operación y mantenimiento ( $C_{O\&M}$ ). La Figura 3.8 también muestra que, para un nivel

dado de  $R_{CO_2}$ , un incremento de  $X_{CO_2}$  de 90 a 96 % implica a priori una reducción imprevista en TMA de  $1.85 \times 10^6$  hasta  $1.70 \times 10^6 \text{ m}^2$ , pero a expensas de un aumento en la presión de retenido de 0.652 a 0.695 MPa como se muestra en la Figura 3.9.

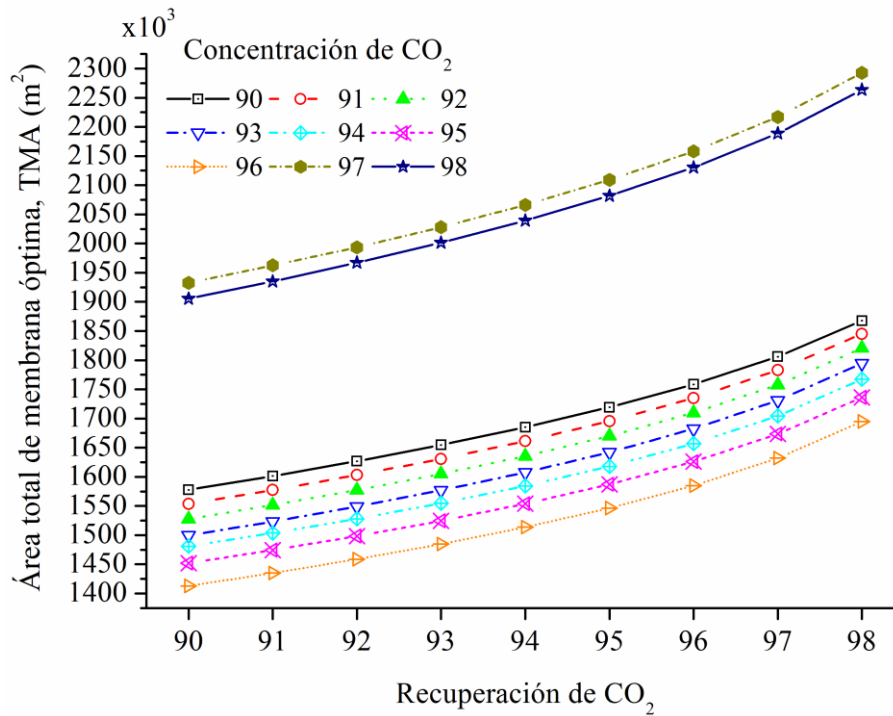


Figura 3.8 Variación del área total de membrana (TMA) con  $R_{CO_2}$  y  $X_{CO_2}$

Consecuentemente, para aumentar  $X_{CO_2}$  se debe aumentar la presión de operación para lograr la relación óptima entre el costo total de inversión (compresores, expansor y etapas de membranas) y los costos de operación (mantenimiento y operación). Sin embargo, para alcanzar  $X_{CO_2}$  de 97 y 98 %, el TMA se incrementa significativamente con respecto al valor correspondiente para  $X_{CO_2}$  de 96 %, sin tener en cuenta  $R_{CO_2}$ . Por ejemplo, para un 96 % de  $R_{CO_2}$ , el TMA correspondiente a un 96 % de  $X_{CO_2}$  aumenta de  $1.58499 \times 10^6 \text{ m}^2$  a  $2.15818 \times 10^6 \text{ m}^2$  para 97 % de  $X_{CO_2}$ , llegando a  $2.1305 \times 10^6 \text{ m}^2$  para una concentración de 98 %, lo que representa un incremento de alrededor del 36 % con respecto al valor correspondiente a  $X_{CO_2}$  de 96 %. Este aumento abrupto se corresponde con una marcada disminución de la presión del retenido desde 0.67225 MPa para 96 %  $X_{CO_2}$  a 0.58792 MPa para 97 % y hasta 0.59016 MPa para 98 %, como se muestra en la Figura 3.9. De acuerdo con los resultados presentados en las Figura 3.8 y Figura 3.9,

las tendencias óptimas de TMA en la presión del retenido cambian cuando se incrementa  $X_{CO_2}$  de 96 a 97 %. Debe notarse que, sin importar el nivel requerido de  $R_{CO_2}$ , un incremento desde 96 a 97 % lleva a un cambio en la configuración del proceso, siendo que el TAC mínimo se logra con 3 etapas para  $X_{CO_2}$  96 % (SI, SIII, y SIV), y con 4 etapas para  $X_{CO_2}$  de 97 % (incorporando la etapa SII). Sin embargo, las tendencias óptimas de TMA y presión de operación no varían con el aumento de  $X_{CO_2}$  desde 93 a 94 %, punto en el cual también se produce un cambio de configuración (SI y SIII para 93 %, y SI, SIII, y SIV para 94 % de  $X_{CO_2}$ ).

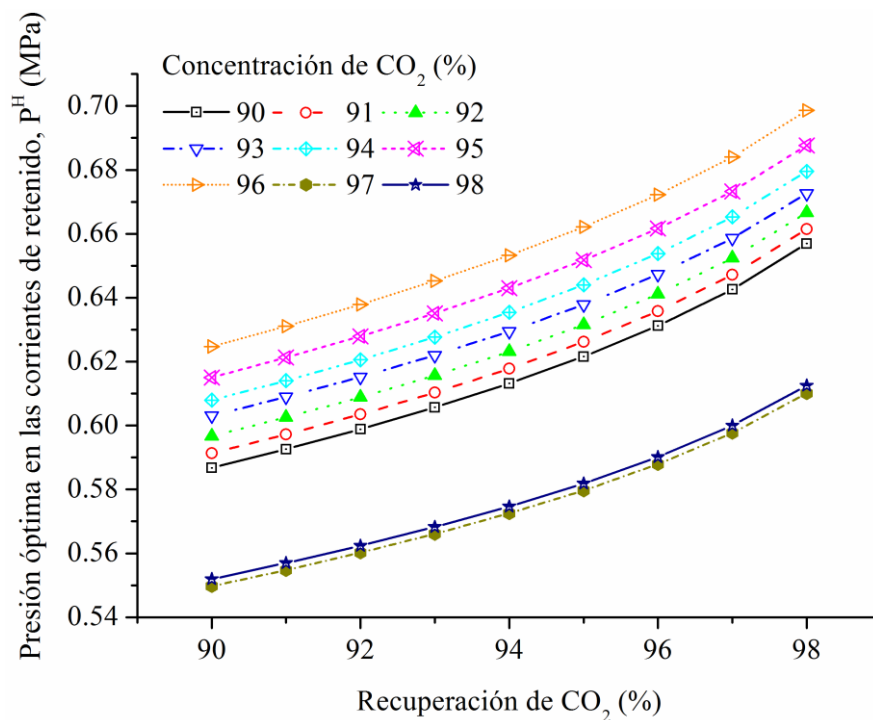


Figura 3.9 Variación de la presión óptima en las corrientes de retenido ( $P^H$ ) con  $R_{CO_2}$  y  $X_{CO_2}$

Resulta interesante analizar los valores y tendencias de la potencia recuperada en el expansor ( $W_E$ ), la potencia requerida por los compresores ( $TW$ ) y la potencia neta resultante ( $TNW$ ); éstas se grafican desde la Figura 3.10 a la Figura 3.12, respectivamente. La comparación de las Figura 3.9 y Figura 3.10 revela la misma dependencia de la presión de operación y la potencia recuperada en el expansor con  $X_{CO_2}$  y  $R_{CO_2}$ . Para una  $X_{CO_2}$  dada, la potencia recuperada en el expansor crece con el aumento de  $R_{CO_2}$  como consecuencia del aumento de la presión, a pesar de la disminución del caudal de retenido que atraviesa el expansor, como se muestra en la Figura

3.13. Además, si  $X_{CO_2}$  se incrementa de 90 a 96 % para un valor fijo de  $R_{CO_2}$ , la potencia recuperada se incrementa como consecuencia de la presión de operación y del aumento caudal de flujo expandido (Figura 3.9 y Figura 3.13). Pero si  $X_{CO_2}$  se incrementa de 96 a 97 % para una  $R_{CO_2}$  fija, la potencia recuperada decrece como consecuencia de la disminución de la presión de operación, mientras que el caudal de flujo expandido aumenta. Aunque los valores resultantes de la presión de operación para  $X_{CO_2}$  de 97 y 98 % son los más bajos, los valores de potencia total requerida por los compresores no son los menores debido a que estos niveles de  $X_{CO_2}$  requieren comprimir un volumen mayor de permeado para alcanzar los niveles de  $R_{CO_2}$  deseados, como se detalla en la Figura 3.14.

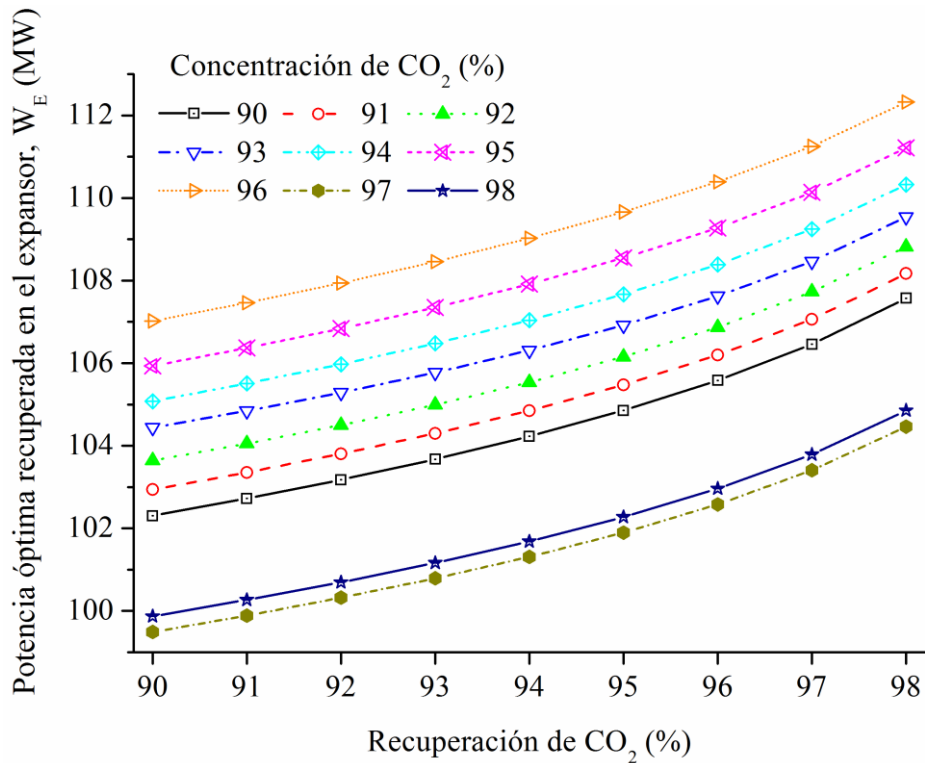


Figura 3.10 Variación de la potencia recuperada en el expensor ( $W_E$ ) óptima con  $R_{CO_2}$  y  $X_{CO_2}$

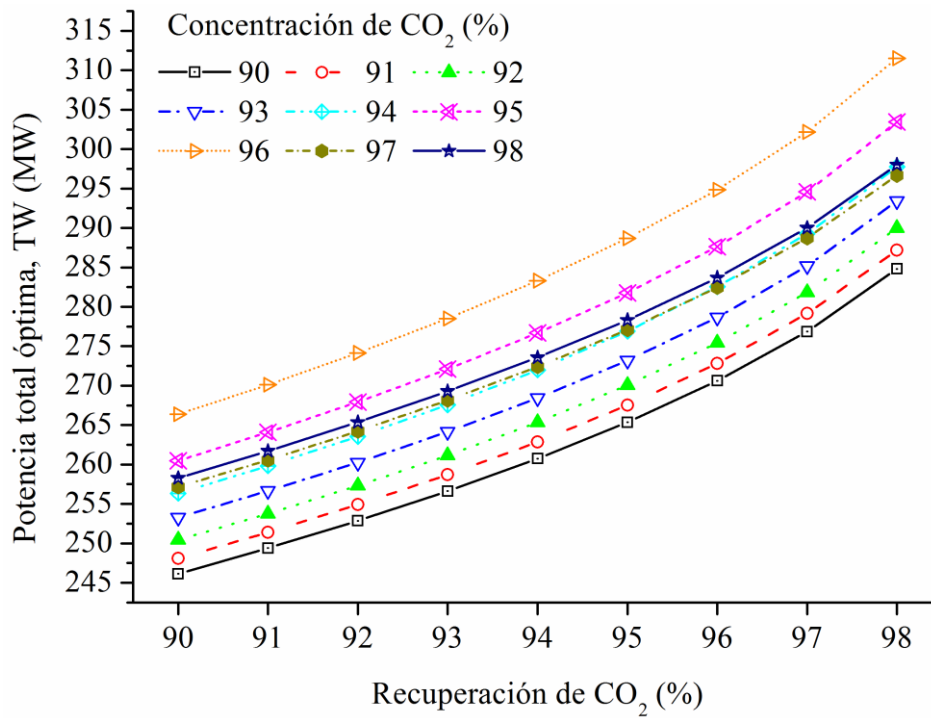


Figura 3.11 Variación de la potencia total (TW) óptima con  $R_{CO_2}$  y  $X_{CO_2}$

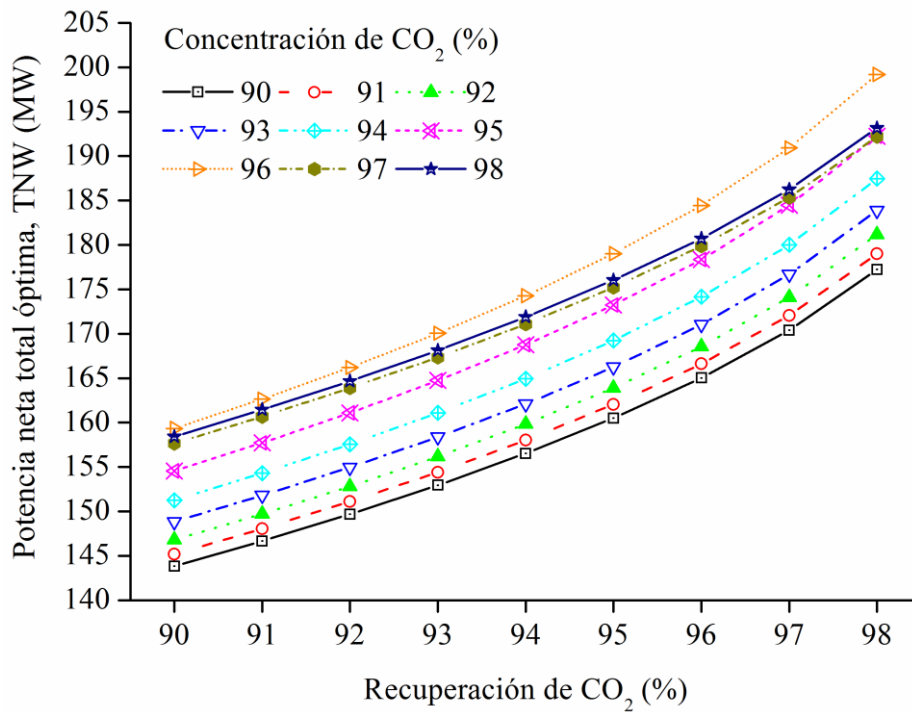


Figura 3.12 Variación de la potencia neta total (TNW) óptima con  $R_{CO_2}$  y  $X_{CO_2}$

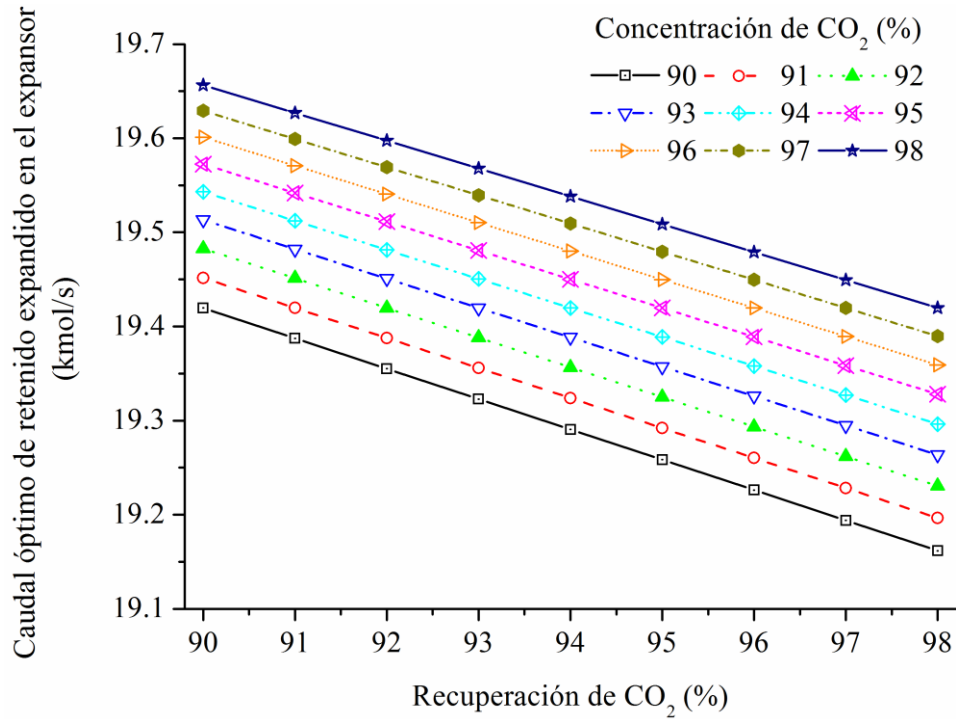


Figura 3.13 Variación del caudal óptimo de retenido expandido en el expansor con  $R_{CO_2}$  y  $X_{CO_2}$

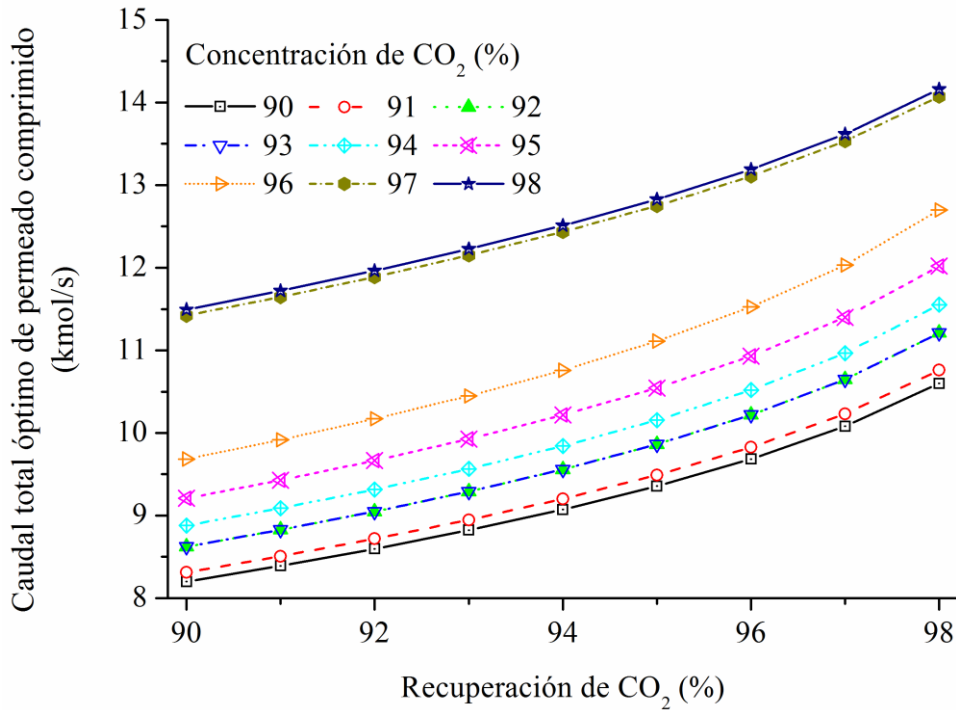


Figura 3.14 Variación del caudal total óptimo de permeado comprimido con  $R_{CO_2}$  y  $X_{CO_2}$

Finalmente, desde la Figura 3.15 a la Figura 3.18 se presentan los valores óptimos de CO<sub>2</sub> en las corrientes de permeado así como el área total de intercambio de calor (THAT)



correspondientes, con lo que se completa la solución óptima para cada par de valores de concentración y recuperación.

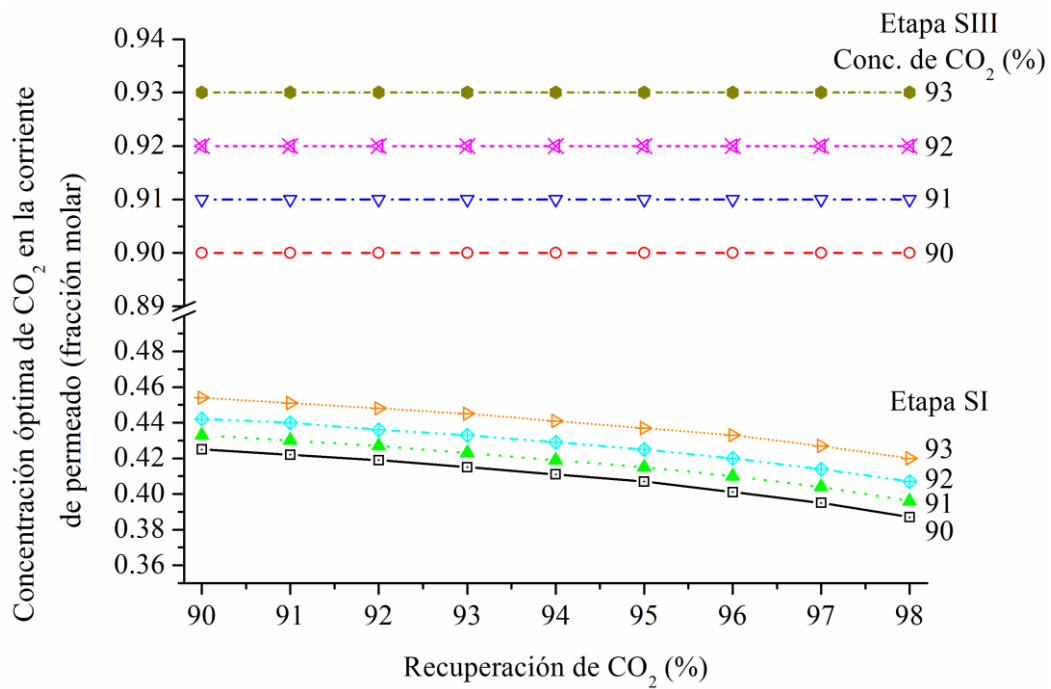


Figura 3.15 Variación de la concentración óptima de CO<sub>2</sub> en la corriente de permeado ( $X_{CO_2,s}^P$ ) en las etapas SI y SIII con la recuperación y concentración de CO<sub>2</sub> (conc. de CO<sub>2</sub> de 90 a 93 %, 2 etapas).

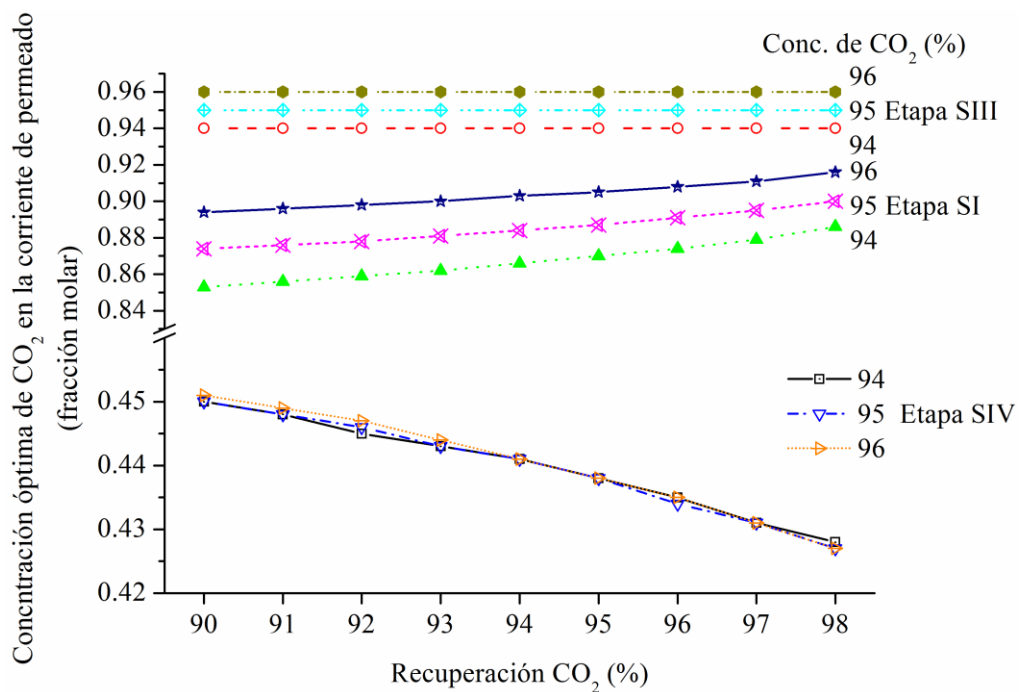


Figura 3.16 Variación de la concentración óptima de CO<sub>2</sub> en el permeado ( $X_{CO_2,s}^P$ ) en las etapas SI, SIII y SIV con la recuperación y concentración de CO<sub>2</sub> (conc. de CO<sub>2</sub> de 94 a 96 %, 3 etapas).

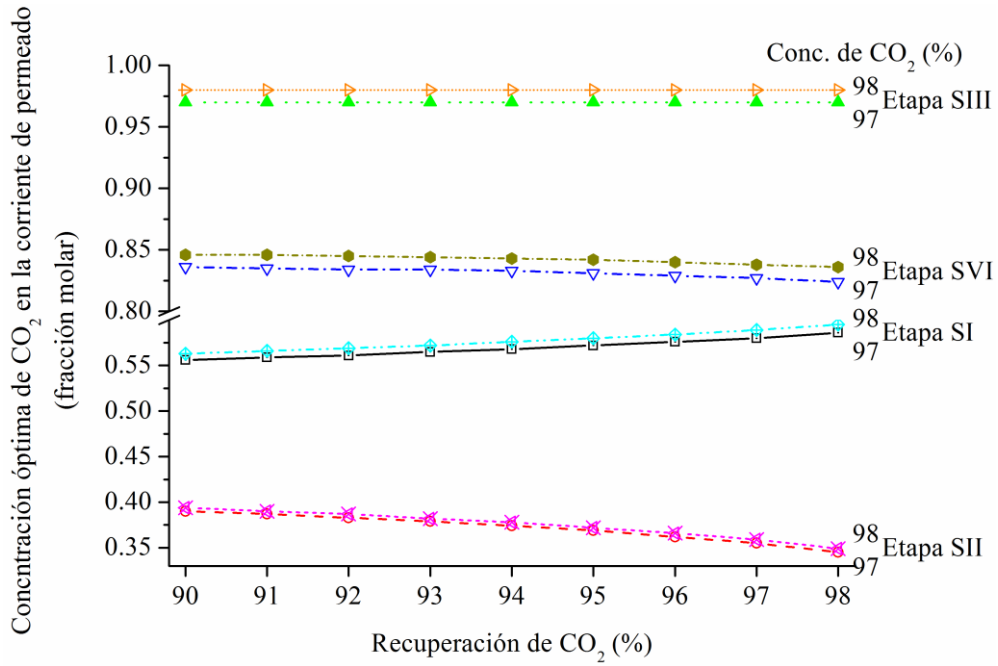


Figura 3.17 Variación de la concentración óptima de CO<sub>2</sub> en el permeado ( $X_{CO_2,s}^P$ ) en todas las etapas con la recuperación y concentración de CO<sub>2</sub> (conc. de CO<sub>2</sub> 97 y 98 %, 4 etapas).

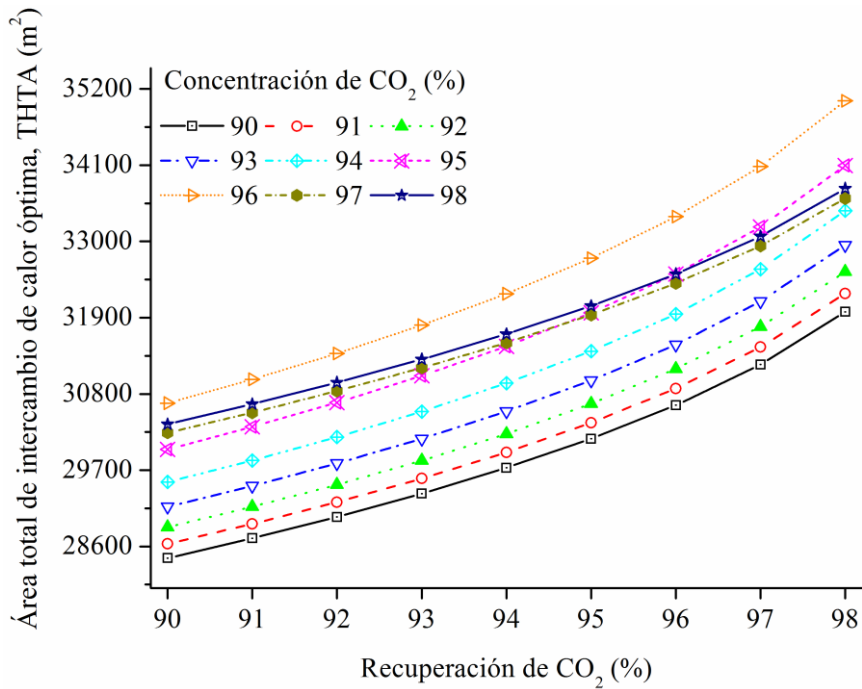


Figura 3.18 Variación del área total de intercambio de calor (THTA) óptima con  $R_{CO_2}$  y  $X_{CO_2}$

### 3.4.1 CONFIGURACIONES ÓPTIMAS VERSUS CONFIGURACIONES SUB-ÓPTIMAS

En la sección previa se discutieron las soluciones óptimas obtenidas para los pares  $X_{CO_2}$ - $R_{CO_2}$  en el rango de 90 a 98 % en término del número de etapas de membranas, tamaños, condiciones de operación y costo total anual (inversión de capital y costos operativos). Los resultados revelan que el número óptimo de etapas depende de las especificaciones de diseño, particularmente del nivel de  $X_{CO_2}$  requerido. Independientemente del valor de  $R_{CO_2}$  deseado para niveles de  $X_{CO_2}$  de 90 a 93 % una configuración de 2 etapas resultó ser la óptima; mientras que para el rango de concentraciones de 94 a 96 % resultan 3 etapas; y 4 etapas para concentraciones de 97 y 98 %. Así, resulta interesante ver cómo las soluciones óptimas varían cuando el problema de optimización se resuelve para un número de etapas fijo diferente del óptimo, considerando las mismas especificaciones de diseño (especificaciones de alimentación, niveles de  $X_{CO_2}$  y  $R_{CO_2}$ ). Precisamente, en la siguiente sección la solución óptima de 4 etapas obtenida (representada en la Figura 3.21) se compara con las soluciones (sub)óptimas que se obtienen al fijar 3 y 2 etapas en la superestructura. Debe mencionarse que es posible obtener las soluciones sub-óptimas gracias a la robustez del modelo propuesto. Las soluciones sub-óptimas se obtienen asignándole valor cero al caudal de las corrientes de alimentación de las etapas que se remueven, antes de realizar la optimización.

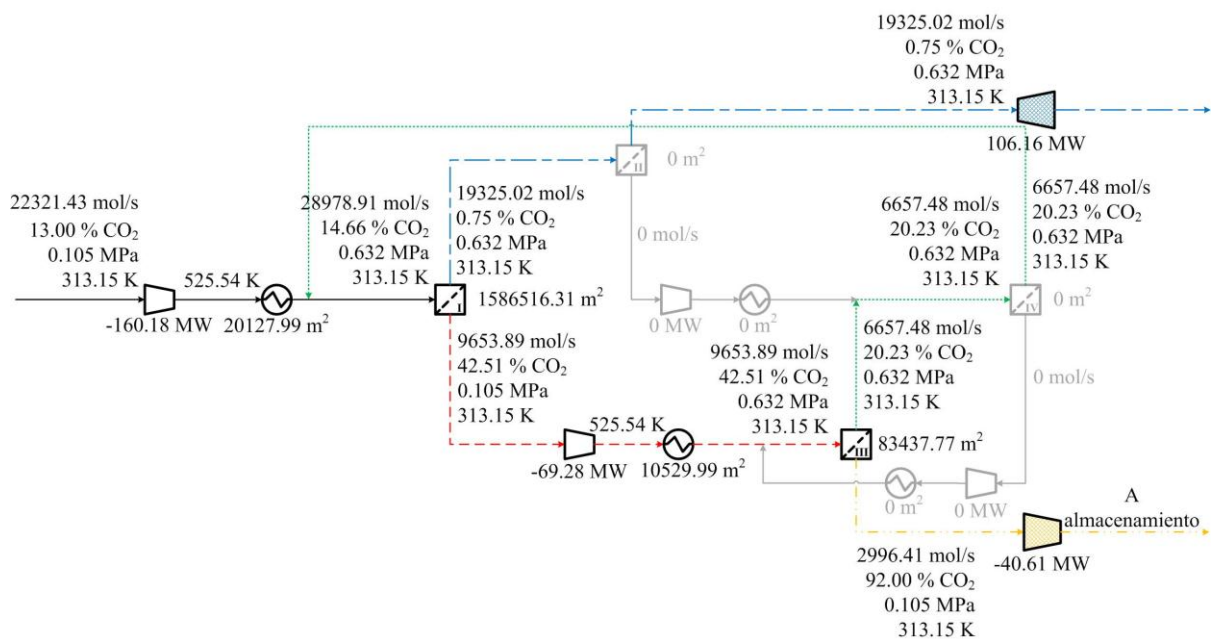


Figura 3.19 Solución óptima obtenida para 95 % de recuperación de  $CO_2$  y 92 % de concentración de  $CO_2$  (2 etapas)

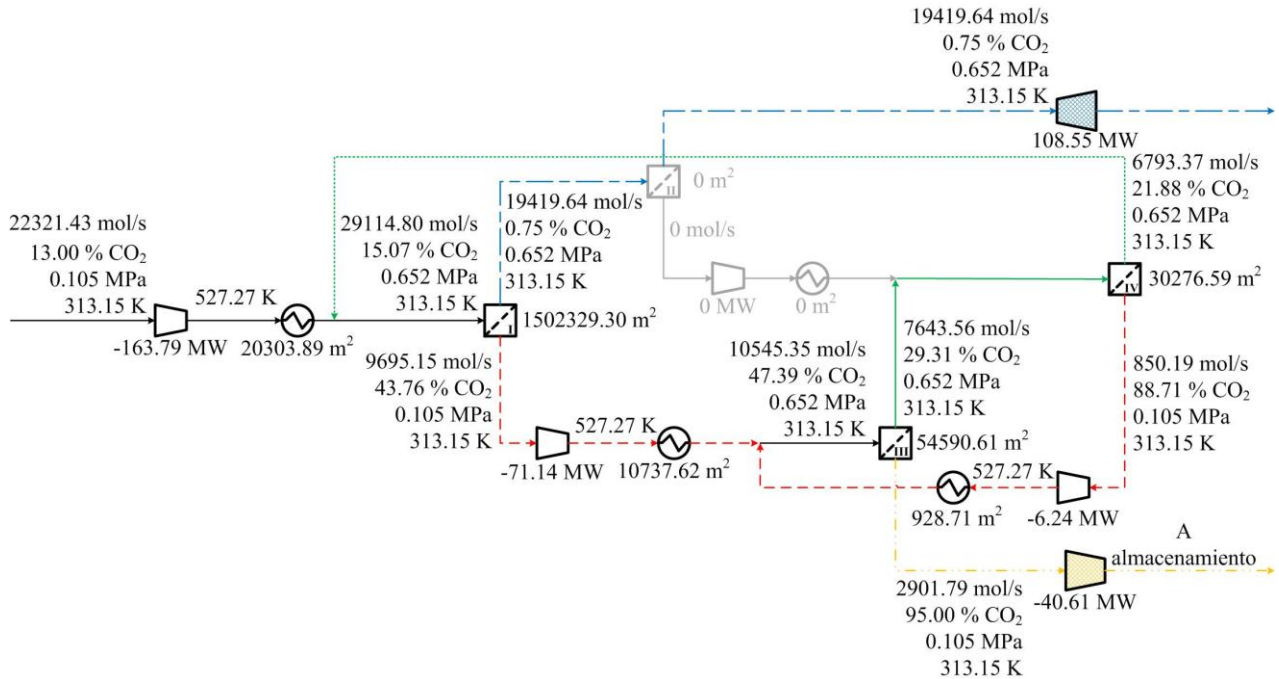


Figura 3.20 Solución óptima obtenida para 95 % de recuperación de CO<sub>2</sub> y 95 % de concentración de CO<sub>2</sub> (3 etapas)

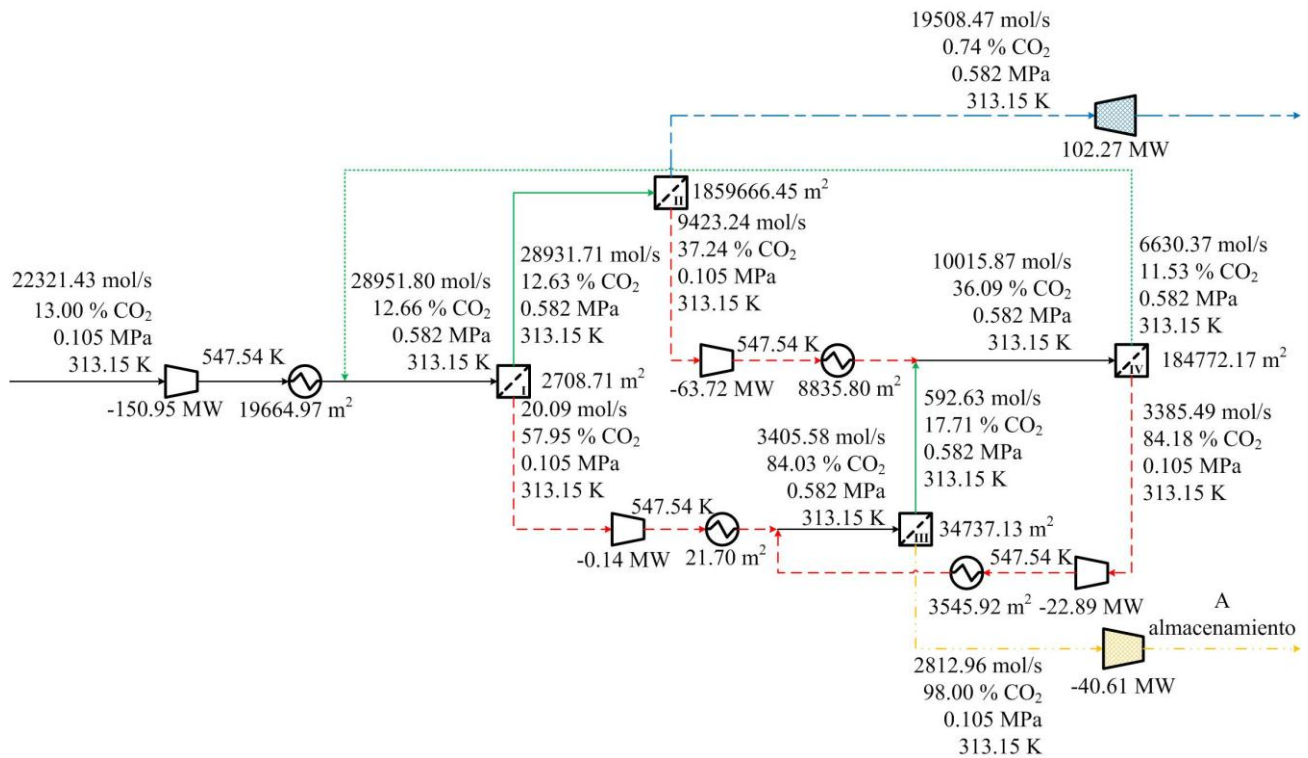


Figura 3.21 Solución óptima obtenida para 95 % de recuperación de CO<sub>2</sub> y 98 % de concentración de CO<sub>2</sub> (4 etapas)

---

### 3.4.1.1 COMPARACIÓN ENTRE LA SOLUCIÓN ÓPTIMA (4 ETAPAS) Y SOLUCIONES SUB-ÓPTIMAS (3 Y 2 ETAPAS) PARA 95 % DE $R_{CO_2}$ Y 98% $X_{CO_2}$

La influencia del número de etapas puede analizarse en detalle al comparar los resultados obtenidos para la solución óptima (4 etapas, Figura 3.21) con las soluciones sub-óptimas obtenidas al fijar 3 etapas (Figura 3.22) y 2 etapas (Figura 3.23) en el modelo de la superestructura del proceso. En la Tabla 3.3 se comparan las tres configuraciones en término de las principales variables del modelo (TMA, HTA, TNW, TAC, CAPEX, y OPEX). Puede observarse que el TAC mínimo se incrementa con la disminución del número de etapas como consecuencia del aumento del OPEX, el cual es dominado principalmente por TNW el cual a su vez depende fuertemente en la presión alta del proceso. El valor del TAC para la configuración óptima es 7.95 % más bajo que el de la configuración sub-óptima de 3 etapas (123.54 vs. 134.22 M\$/año). Esto se debe a que el costo operativo es 16.35 % menor que el de la solución sub-óptima (56.55 vs. 67.61 M\$/año) como consecuencia de un descenso significativo de 17.38 % del TNW (176.035 vs. 206.626 MW) debido a una menor presión de operación (0.582 vs. 0.706 MPa). En contraposición, el CAPEX calculado para la solución óptima es sólo 0.565 % más alto que el de la solución sub-óptima (66.99 vs. 66.61 M\$/año). Puede apreciarse que para la solución óptima se requiere un área de membrana mucho mayor (2082164.65 vs. 1389645.09 m<sup>2</sup>) pero ésta se compensa con el área total de transferencia de calor, potencia total requerida por los compresores, y potencia recuperada en el expensor, los cuales son, respectivamente, 10.60 % (36382.26054 vs. 32523.82854 m<sup>2</sup>), 13.14 % (320.426 vs. 278.310 MW), y 10.13 % (113.800 vs. 102.272 MW) mayores en la solución sub-óptima que en la óptima.

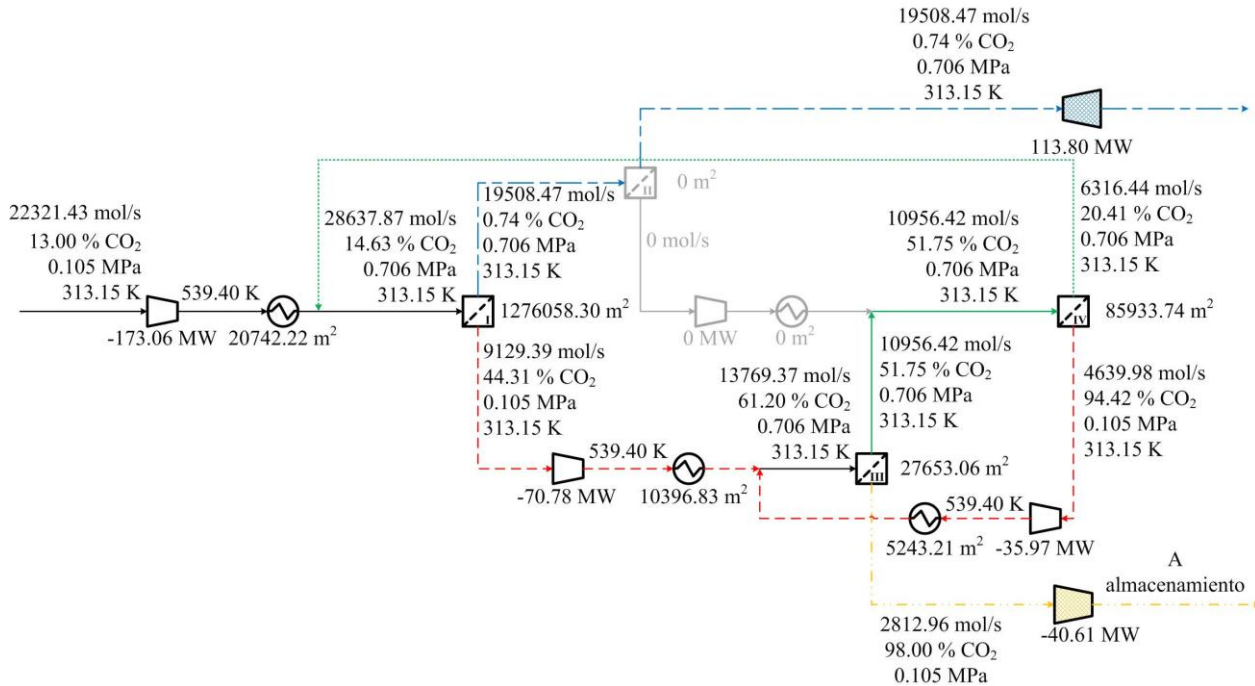


Figura 3.22 Configuración de la solución sub-óptima obtenida para 95 % de recuperación de CO<sub>2</sub> y 98 % de concentración (3 etapas).

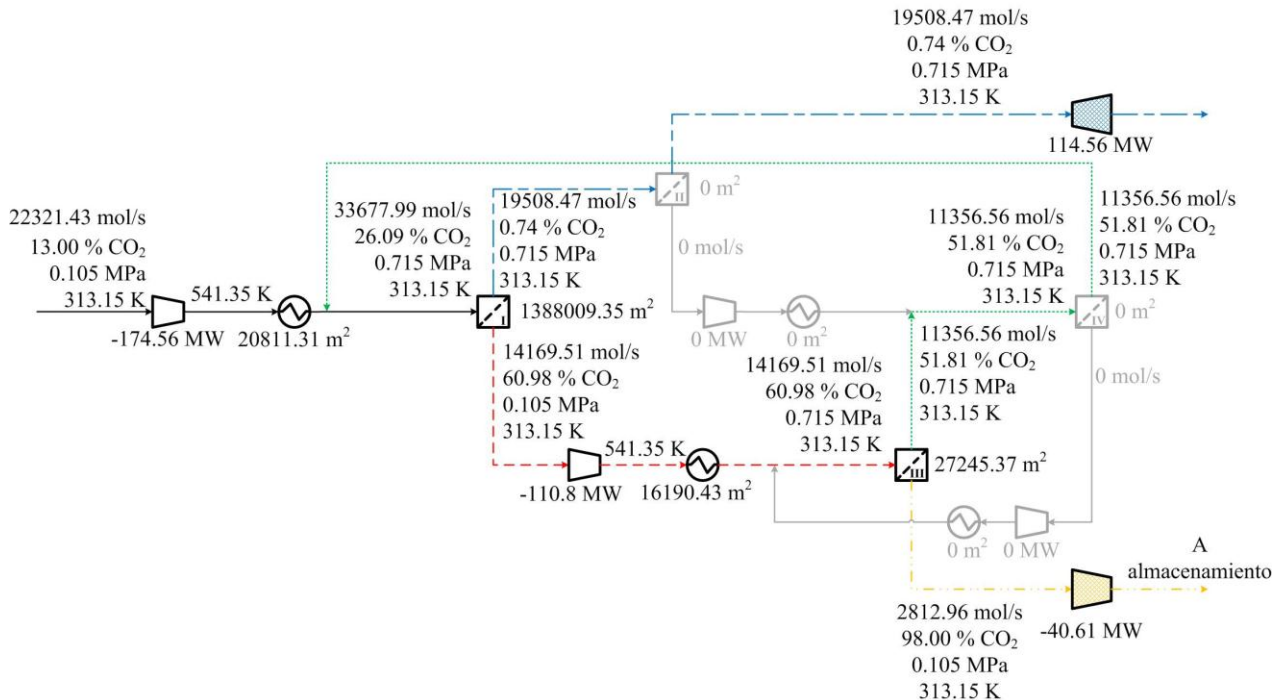


Figura 3.23 Configuración de la solución sub-óptima obtenida para 95 % de recuperación de CO<sub>2</sub> y 98 % de concentración (2 etapas).

La causa de las diferencias entre ambas soluciones se explica en función de los grados de libertad asociados al problema de optimización resuelto en cada caso. Los resultados revelan que

---

las posibilidades para distribuir eficientemente los caudales de flujo, composiciones, y presiones son reducidos significativamente cuando se elimina la etapa SII de la superestructura. Por ejemplo, por un lado encontramos que el caudal de flujo total de permeado comprimido en la configuración óptima (Figura 3.21) es 7.33 % más bajo que el correspondiente en la solución sub-óptima (Figura 3.22). Esta reducción asociada a una menor presión de operación contribuye al descenso de la potencia total requerida por los compresores en la configuración óptima. Por el contrario, como las especificaciones del proceso requieren el mismo caudal de retenido atravesando el expansor en ambos casos, la potencia recuperada en la Figura 3.21 es menor que en la Figura 3.22 ya que sólo depende de la presión de operación, la cual es menor en la configuración óptima. Estas dos particularidades determinan que la TNW resultante de la configuración óptima (Figura 3.21) sea mucho menor que el de la configuración sub-óptima con 3 etapas (Figura 3.22).

Debe notarse que la tendencia que seguirá la solución óptima dependerá del peso relativo del costo de cada ítem considerado en la formulación del TAC que se minimiza; en este caso tiende a disminuir la presión de retenido a expensas del incremento del área total de membranas, porque un incremento en el costo operativo es mucho más significativo que un incremento en el costo de inversión. Esta relación de compromiso se vuelve evidente al comparar las condiciones operativas y los tamaños de la etapa SIII, donde se obtiene la corriente rica en CO<sub>2</sub> del proceso. La etapa SIII en la Figura 3.21 trata una corriente con menor caudal de flujo y mayor concentración de CO<sub>2</sub> que en la Figura 3.22 (3405.58 vs. 13769.37 mol/s y 84.03 vs. 61.20%, respectivamente) empleando mayor área de membrana (34737.13 vs. 27653.06 m<sup>2</sup>) pero operando a menor presión (0.582 vs. 0.715 MPa). Además, en la etapa SIII, la mayor composición de CO<sub>2</sub> resultante y la menor presión de operación determinan una mayor fuerza impulsora a la entrada de la etapa en la Figura 3.21 (0.38605 MPa) que en la Figura 3.22 (0.332965 MPa). En oposición, la etapa SI de la Figura 3.21 trata una corriente con un caudal ligeramente mayor y con una concentración de CO<sub>2</sub> ligeramente menor que el que se verifica en la Figura 3.22 (28951.80 vs. 28637.87 mol/s y 12.66 vs. 14.63 %, respectivamente) usando un área de membrana mucho menor (2708.71 vs. 1276058.30 m<sup>2</sup>). Incluso, en la etapa SI una mayor composición de CO<sub>2</sub> resultante pero una presión de operación menor establece una menor fuerza impulsora a la entrada de la etapa en Figura 3.21 (0.01284 MPa) que en la Figura 3.22 (0.05676 MPa).

Tabla 3.3 Comparación de configuraciones óptimas y sub-óptimas

Variable	Configuración óptima (4 etapas, Figura 3.21)	Configuración sub-óptima (3 etapas, Figura 3.22)	Configuración sub-óptima (2 etapas, Figura 3.23)
TAC (M\$/año)	123.54	134.22	136.93
Inversión total (M\$/año)	66.99	66.61	67.56
Costo operativo total (M\$/año)	56.55	67.61	69.37
Potencia total (MW)	278.310	320.426	325.974
Potencia recuperada en el expansor (MW)	102.272	113.800	114.55
Potencia total neta (MW)	176.035	206.626	211.416
Área total de membrana (m <sup>2</sup> )	2082164.65	1389645.09	1415254.71
Área total de intercambio de calor (m <sup>2</sup> )	32523.82	36382.26	37001.73
Caudal total de permeado comprimido (mol/s)	12828.82	13769.37	14169.51
Presión alta de operación (MPa)	0.586	0.706	0.715
Número de iteraciones	38	7	5
Tiempo de CPU (s)	0.062	0.046	0.044

Basados en las Figura 3.21, Figura 3.23 y Tabla 3.3, se puede realizar una comparación similar entre la configuración óptima de 4 etapas con la configuración sub-óptima de 2 etapas, donde las diferencias son más evidentes que la comparación previa (4 vs. 3 etapas). El TAC para 4 etapas es 10.85 % menor que el de 2 etapas (123.54 vs. 136.93 M\$/año) ya que tanto el OPEX como el CAPEX son menores 22.65 % (56.55 vs. 69.37 M\$/año) y 0.86 % (66.99 vs. 67.56 M\$/año), respectivamente. La potencia total neta requerida por las 4 etapas es también menor en un 20.10 % comparada con la de 2 etapas (176.035 vs. 211.416 MW) mientras que el área total de membrana es significativamente mayor, un 30.03 % más que el de 2 etapas (2082164.65 vs. 1415254.71 m<sup>2</sup>), pero la configuración óptima requiere un área total de transferencia de calor un 13.76 % menor (32523.82 vs. 37001.73 m<sup>2</sup>).



### 3.4.2 COMPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES OBTENIDAS CON RESULTADOS REPORTADOS EN LA LITERATURA

Finalmente, se contrastan las soluciones obtenidas con el modelo de optimización con resultados recientemente publicados por otros autores. Primeramente, se utilizaron con propósitos de comparación los resultados reportados por (Zhai and Rubin, 2011), los cuales fueron obtenidos por medio de simulaciones en contraste con un algoritmo de optimización simultánea. Los autores investigaron la performance de un sistema de dos etapas en cascada con reciclo Figura 3.24 (a) y un sistema de dos etapas/dos trenes considerando “*air-sweep*” Figura 3.24 (b). En la

se confrontan las soluciones en términos de las principales variables (TAC, TMA, y TNP) para las mismas especificaciones de diseño (especificaciones de alimentación y  $R_{CO_2}$  deseada). Como se muestra, para estas condiciones la solución óptima obtenida por el modelo propuesto involucra 3 etapas de membrana en lugar de 2 como reportan Zhai y Rubin (Zhai and Rubin, 2011) e involucra dos corrientes de reciclo en vez de una: el permeado y el retenido de la tercer etapa se recirculan hacia las segunda y primer etapa, respectivamente.

Tabla 3.4 Comparación de los resultados de optimización con resultados reportados (500 m<sup>3</sup>/s caudal de alimentación, 13 % concentración de CO<sub>2</sub>, 90 % de recuperación de CO<sub>2</sub>)

	Este trabajo	Zhai y Rubin (Zhai and Rubin, 2011)	
		Sistema de dos etapas	Sistema de dos etapas/dos trenes considerando “ <i>air sweep</i> ”
Número de etapas	3	2	2
Concentración de CO <sub>2</sub> (%)	95	95	98
TMA (m <sup>2</sup> /(tn <sub>CO2</sub> /h))	3510.1	3808	3766
TNP (kWh/tn <sub>CO2</sub> )	373.6	399	265
TAC (\$/tn <sub>CO2</sub> )	40.10	45.6	32.7

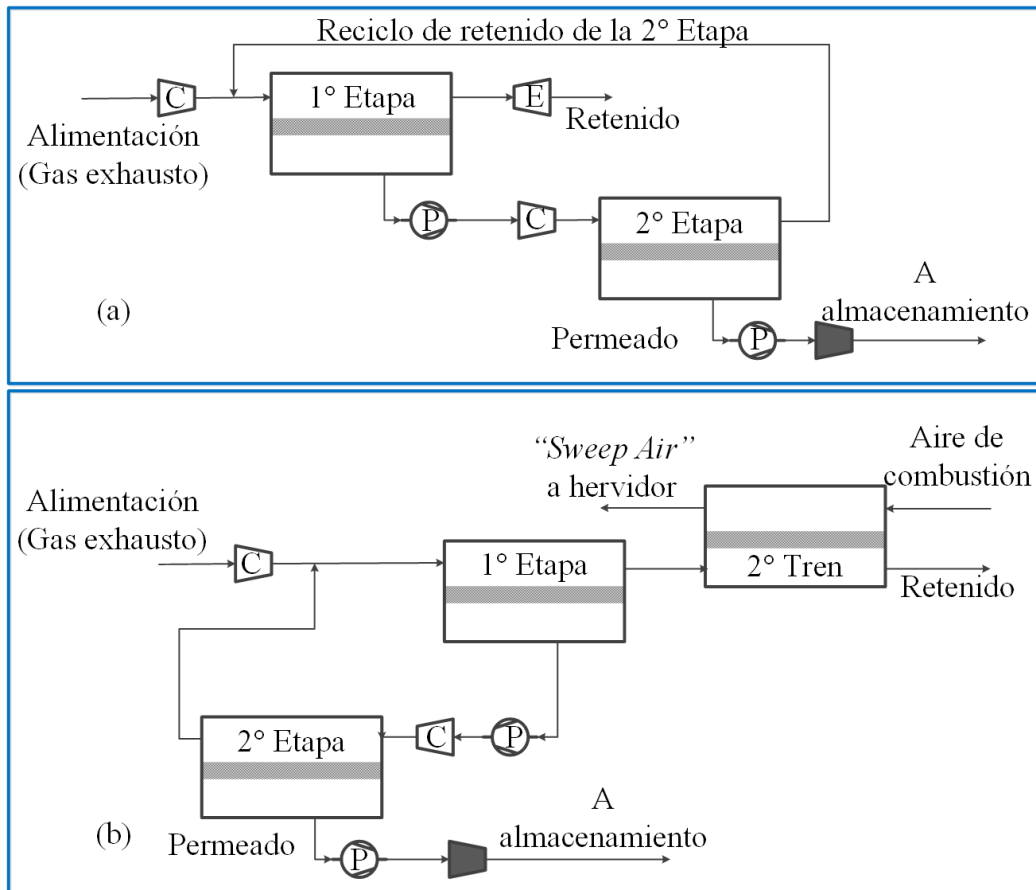


Figura 3.24 Configuraciones de membranas estudiadas por Zhai y Rubin (Zhai and Rubin, 2011): (a) Dos etapas con reciclo de permeado y (b) Dos etapas/dos trenes considerando “air sweep”.

El costo total fue un 13 % menor que del sistema de dos etapas (40.10 vs. 45.6 \$/tn<sub>CO2</sub>) requiriendo una TNP menor (373.6 vs. 399 kWh/tn<sub>CO2</sub>) además de un TMA menor (3510.13 vs. 3808 m<sup>2</sup>/(tn<sub>CO2</sub>/h)). En cambio, al comparar con el sistema que incluye “air-sweep” el costo total fue 13 % mayor (40.10 vs. 32.7 \$/tn<sub>CO2</sub>) requiriendo menos TMA (3510.13 vs. 3766 m<sup>2</sup>/(tn<sub>CO2</sub>/h)) pero más TNP (373.6 vs. 265 kWh/tn<sub>CO2</sub>).

A continuación, las soluciones del modelo de optimización fueron comparadas con procesos de absorción química con MEA en función del concepto de potencia equivalente. Es decir, para una comparación apropiada, se utiliza la potencia equivalente asociada a la energía extraída a partir del vapor de baja presión requerida para regenerar la amina. Esta ha sido ampliamente utilizada para contrastar con la potencia eléctrica requerida por el sistema de membranas multi-etapas (Abu-Zahra et al., 2007; Arias et al., 2016; Dugas, 2006; Mletzko et al.,

2016; Mores et al., 2014; Oexmann et al., 2008; Panahi and Skogestad, 2011). Existen diversas maneras de computar la potencia equivalente, basándose en modelos simplificados o rigurosos, dependiendo del grado de detalle utilizado para modelar cada unidad de proceso. Las fórmulas más utilizadas se listan en Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Fórmulas utilizadas para estimar la potencia equivalente de los procesos de captura de CO<sub>2</sub> por absorción química con aminas.

Fórmula	Referencia
$W_{Eq} = \frac{\Delta\eta}{\varepsilon_{cap} \eta_{net,ref}} \quad (3.53)$ <p><math>\Delta\eta</math> denota penalidad de eficiencia promedio entre la eficiencia neta del proceso con CCS y el proceso de referencia. <math>\varepsilon_{cap} \cdot \eta_{net,ref}</math> es la cantidad específica de CO<sub>2</sub> capturada por kW-h de energía (neta) generada.</p>	(Mletzko et al., 2016)
$W_{Eq} = \eta_{eff} \eta_{Carnot} m_{CO_2}$ $\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_{Cond}}{T_{Ext}} \quad (3.54)$ $\eta_{eff} = 0.7855 + 0.01485P_{ext}$ <p><math>\eta_{eff}</math> y <math>\eta_{Carnot}</math> son las eficiencias efectiva y de Carnot, resp. <math>T_{Cond}</math> es la temperatura del condensador en el ciclo de potencia de vapor de agua. <math>T_{Ext}</math> es la temperatura del vapor extraído.</p>	(Oexmann et al., 2008)
$W_{Eq} = m_{ext} \Delta h_{STLP} \quad (3.55)$ <p><math>m_{ext}</math> es el vapor extraído de las turbinas de vapor. <math>\Delta h_{STLP}</math> es el cambio de entalpía enthalpy considerando la evolución isentrópica y eficiencia de expansión actuales.</p>	(Mores et al., 2014)
$W_{Eq} = Q_{reb} \left( 1 - \frac{T_C}{T_{reb} + 10} \right) \eta \quad (3.56)$ <p><math>Q_{reb}</math> y <math>T_{reb}</math> se refieren a la carga de calor y temperatura necesarias para la regeneración de la amina, respectivamente.</p>	(Panahi and Skogestad, 2011)

En la

Tabla 3.6 se compara la potencia equivalente eléctrica reportada por otros autores para plantas de potencia y soluciones acuosas de amina con la potencia eléctrica calculada para el sistema de membranas multi-etapas investigado. Puede observarse que el proceso de captura de CO<sub>2</sub> basado en membranas es competitivo con los procesos de absorción química con aminas para las propiedades de membranas consideradas en este trabajo.

Tabla 3.6 Comparación del requerimiento de potencia entre sistemas de captura de CO<sub>2</sub> basados en membranas y por absorción química con aminas (90 % de recuperación de CO<sub>2</sub>)

	Potencia eléctrica equivalente					
	Mletzko y otros con Ec.(3.53)	Oexmann y otros con Ec.(3.54)	Mores y otros con Ec.(3.55)	Mores y otros con Ec.(3.56)	Este trabajo	
Tipo de planta	NGCC	Comb. de carbón	NGCC	NGCC	Comb. de carbón	
Tipo de amina		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /PZ	MEA	MEA	-	-
Presión final (Bar)	110	110	140	140	110	150
Potencia (GJ/tn <sub>CO2</sub> )	1.37	1.04 – 1.3	1.54	1.38	1.36	1.38

### 3.5 CASO DE ESTUDIO: COMPARACIÓN DE LA PERFORMANCE ENTRE LOS PROCESOS RPSA Y MEMBRANAS PARA LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> DE LOS GASES EFLUENTES DE UNA PLANTA DE POTENCIA DE 100 MW<sub>G</sub>.

Con el fin de comparar el desempeño de los sistemas de membranas para la captura de CO<sub>2</sub> a partir de gases efluentes se aplicó esta tecnología al caso del tratamiento de los gases efluentes de una planta de combustión de 100 MW<sub>g</sub> como se hizo en el capítulo anterior con el proceso RPSA.

La configuración óptima así como las condiciones de operación resultantes se presentan en la Figura 3.25.

La principal diferencia de este proceso con el de captura por RPSA radica en la concentración y recuperación logradas. La concentración alcanzada por el primero (RPSA) en la corriente rica en CO<sub>2</sub> es del 49.10 % y la recuperación global del 60.64 %, todo esto utilizando una potencia específica de 9.97 GJ/tn<sub>CO2</sub>, mientras que la solución presentada por el sistema de membranas alcanza una concentración del 95.00 % y una recuperación del 90.00 % empleando potencia específica mucho menor igual a 0.93 GJ/tn<sub>CO2</sub> sin tener en cuenta la potencia necesaria para comprimir el CO<sub>2</sub> para su transporte y almacenamiento, ya que en el proceso RPSA tampoco fue considerada. No obstante, en caso de incluir la potencia necesaria para comprimir la corriente

rica en CO<sub>2</sub>, la potencia específica aumenta a 1.27 GJ/tn<sub>CO2</sub> siendo aún muy inferior al valor requerido por el RPSA para realizar una separación mucho más pobre.

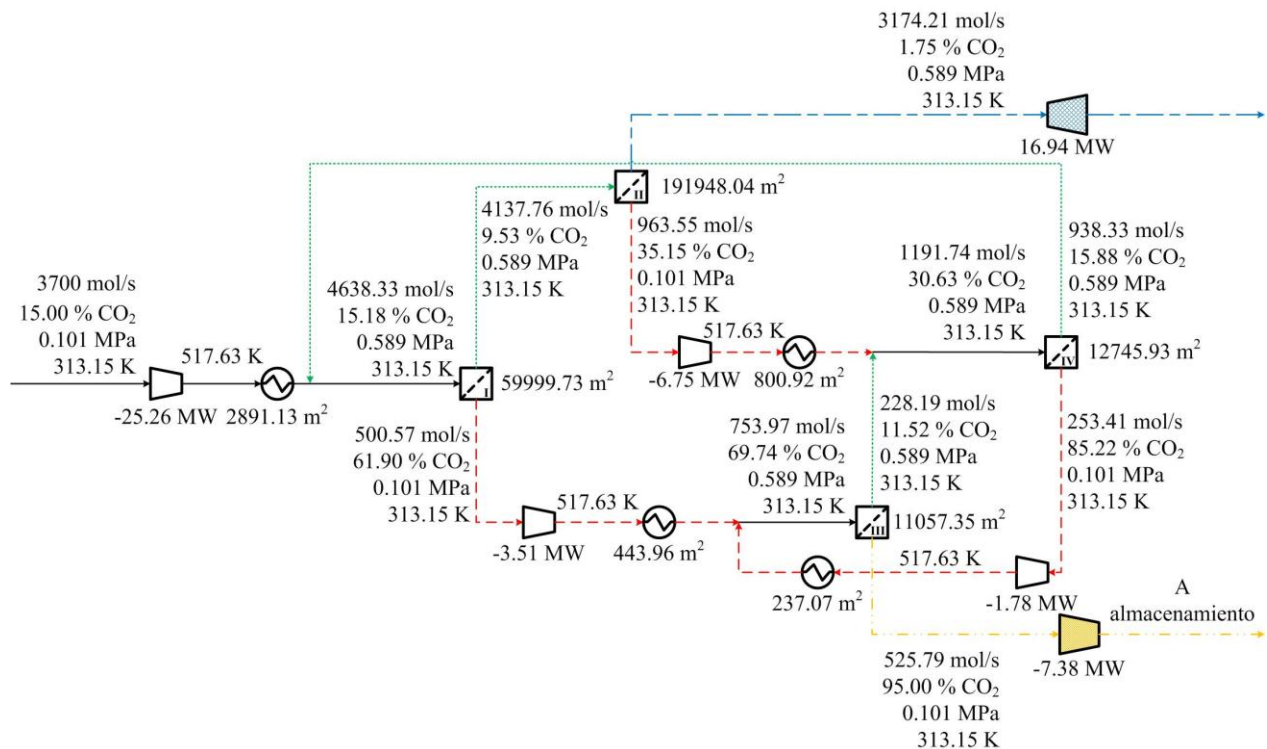


Figura 3.25 Configuración óptima de membranas para el tratamiento de gases efluentes de una planta de 100 MWg.

Al comparar ambas tecnologías para un mismo caso de estudio queda en evidencia la superioridad del sistema de membranas para la separación de CO<sub>2</sub> ya que no solo consume menos potencia por cada tonelada de CO<sub>2</sub> sino que la separación es mucho más eficiente en términos de recuperación y concentración de la corriente final lograda.

En base a esto, se decide combinar únicamente el proceso de membranas con el de absorción química con aminas con el objetivo de investigar procesos híbridos para la captura de CO<sub>2</sub>.

### 3.6 CONCLUSIONES

En este capítulo se analizó la optimización de una red de membranas múltiple-etapas para la captura de CO<sub>2</sub> a partir de una planta de potencia de carbón. La aplicación de programación matemática y optimización basada en el uso de superestructuras ha sido satisfactoria para el diseño de sistemas de membranas múltiple-etapas para la captura de CO<sub>2</sub>, con el objetivo de determinar

sistemáticamente el número óptimo de etapas de membranas con sus correspondientes áreas, requerimientos de potencia, ubicación de corrientes de reciclo y condiciones de operación que satisfagan los pares deseados de recuperación y concentración de CO<sub>2</sub> en el rango de 90 a 98 % con un mínimo costo total anual. Se modeló una superestructura que incluye varias configuraciones alternativas candidatas según un modelo de programación no lineal (NLP); el cual se utilizó para investigar como los rangos de valores de las especificaciones y restricciones a la función objetivo afectan el número óptimo de etapas, áreas de membranas, condiciones de operación y costo total.

Desde el punto de vista del modelado matemático, resulta interesante mencionar que el modelo NLP propuesto ha resultado ser lo suficientemente robusto para seleccionar el número óptimo de etapas (decisiones discretas), y resolver todas las optimizaciones propuestas sin la necesidad de incluir variables binarias; las que llevarían a una formulación MINLP del modelo.

Para el caudal de gases efluentes de una planta de potencia de aproximadamente 588 MWg los resultados indicaron que el número óptimo de etapas depende fuertemente en la concentración de CO<sub>2</sub> deseada. Para concentraciones de CO<sub>2</sub> en el rango de 90 a 93 %, la configuración óptima involucra dos etapas y una corriente de reciclo, de 94 a 96 % la configuración óptima se compone por tres etapas y dos corrientes de reciclo, y finalmente para el rango de 97 a 98 %, la configuración óptima incluye las cuatro etapas propuestas en la superestructura manteniendo las dos corrientes de reciclo.

Los resultados de optimización fueron cotejados con casos de referencia de sistemas múltiple-etapas reportados por otros autores. Para las mismas especificaciones de diseño, el costo total obtenido a partir del modelo propuesto resultó ser menor que el caso de referencia en alrededor de 12 % (40.1 vs. 45.6 \$/tn<sub>CO2</sub>). Se presentó una comparación detallada entre las configuraciones óptimas y sub-óptimas. Además se concluyó que para las características de membrana consideradas en este estudio, las configuraciones múltiple-etapas de membranas son competitivas con el sistema de absorción química con aminas para la captura de CO<sub>2</sub> para la misma recuperación y concentración de CO<sub>2</sub>. Esta conclusión se soporta en la comparación de la potencia equivalente del vapor usado para la regeneración del absorbente en el proceso de captura de CO<sub>2</sub> con absorción química versus la potencia eléctrica requerida por la configuración basada en membranas obtenida.

Conjuntamente se analizó la aplicación de la superestructura de membranas al caso de estudio de una planta de 100 MWg, así como se hizo en el capítulo 2 con el sistema RPSA. Este caso de estudio se utiliza para analizar el desempeño de los distintos procesos estudiados en la

---

---

presente tesis y poder compararlos entre sí. Se adoptó como base de comparación la potencia específica requerida por cada proceso, así como la recuperación y concentración de CO<sub>2</sub> logradas. La comparación de resultados indicó que el sistema RPSA no alcanza obtener altas recuperaciones y niveles de concentración en forma simultánea comparado con los valores obtenidos por el sistema de membranas, y además requiere de una potencia específica mucho mayor para tratar un mismo caudal de gas.

En función de los resultados expuestos se puede concluir que los sistemas de membrana resultan más eficaces que el sistema de RPSA para la separación de CO<sub>2</sub> a partir de gases efluentes de plantas de combustión de carbón, es por esto que en el siguiente capítulo donde se aborda el estudio de sistemas híbridos de captura se opta por acoplar los sistemas de membrana al sistema tradicional de absorción química con aminas, el cual es el proceso preferido en la actualidad.

## NOMENCLATURA

CAPEX	Costos de inversión de capital, (M\$ año <sup>-1</sup> )
EC	Costo de la electricidad, (M\$ año <sup>-1</sup> )
F	Caudal molar, (mol s <sup>-1</sup> )
FOM	Costos de operación y mantenimiento fijos, (M\$ año <sup>-1</sup> )
HTA	Área de transferencia de calor, (m <sup>2</sup> )
I	Inversión, (M\$)
J	Número de puntos de discretización, (adimensional)
k	Coefficiente de costo
LMTD	Diferencia de temperatura media logarítmica, (K)
MA	Área de membrana, (m <sup>2</sup> )
OPEX	Costos de operación, (M\$ año <sup>-1</sup> )
P	Presión, (MPa)
R	Constante universal de los gases = 8.3145 (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
R	Recuperación, (%)
T	Temperatura, (K)
TAC	Costo total anual, (M\$ año <sup>-1</sup> )
THTA	Área total de transferencia de calor, (m <sup>2</sup> )
TMA	Área total de membrana, (m <sup>2</sup> )
TNW	Potencia total neta, (MW)
TW	Potencia total, (MW)
U	Coefficiente de transferencia de calor global, (W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )
VOM	Costo variable de operación y mantenimiento, (M\$ año <sup>-1</sup> )
W	Potencia, (MW)

---



---

X Concentración, (%)

x Composición, (%)

***Símbolos griegos***

$\xi$  Permeancia, ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{MPa}^{-1}$ )

$\eta$  Eficiencia, (%)

$\gamma$  Coeficiente adiabático de compresión/expansión, (adimensional)

$\Delta T$  Diferencia de temperatura, (K)

***Superíndices***

CW Referido al agua de enfriamiento

F Referido a la alimentación

g Gas

H Alto/a

in Referido a la entrada

out Referido a la salida

L Bajo

Nr No recirculado

P Referido al permeado

R Referido al retenido

r Recirculado

***Subíndices***

C Referido al compresor

CO<sub>2</sub> Comp Referido a la compresión de CO<sub>2</sub>

CO <sub>2</sub> C	Referido al compresor de CO <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub> P	Referido a la bomba de CO <sub>2</sub>
E	Referido al expansor
Elec	Referido a la electricidad
HE	Referido al intercambiador de calor
i	Componentes (CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> )
j	Puntos de discretización (1,...,21)
M	Referido a la membrana
MF	Referido al marco de membrana
PROC	Referido al proceso
S	Etapa (SI,...,SIV)
TOT	Total

---

# Capítulo 4

## Optimización de Sistemas Híbridos para la Captura de CO<sub>2</sub>: Procesos Basados en Membranas y Absorción Química Utilizando Aminas

### 4.1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad, existen varios sistemas híbridos que se encuentran operando alrededor del mundo para la separación de distintas mezclas y diferentes estados de agregación.

Respecto a mezclas compuestas por gases, los procesos híbridos que combinan tecnologías de membranas y absorción química con aminas son ampliamente utilizados para la recuperación de aceite (EOR, *enriched oil recovery*), para endulzamiento de gas natural -separación de componentes tales como hidrocarburos, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> del CH<sub>4</sub> - (Chowdhury, 2012; Echt, 2002).

Varios autores (Bhide et al., 1998; Echt, 2002; McKee et al., 1991) llevaron a cabo diferentes estudios sobre la factibilidad técnica y económica de los procesos híbridos, combinando por ejemplo la permeabilidad de las membranas y las tecnologías de aminas para la remoción de gases ácidos (por ej.: CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S) a partir de gas natural crudo.

Kundu et al. (Kundu et al., 2014) observaron que un elevado contenido de CO<sub>2</sub> en las corrientes de proceso es un muy buen indicador para poder aplicar procesos basados en membranas y/o procesos híbridos que combinen membranas y absorción química utilizando

aminas. McKee (McKee et al., 1991) analizaron la remoción de CO<sub>2</sub>, concluyen que para tratar un caudal moderado (75MMSCF) y sin la presencia de H<sub>2</sub>S, los sistemas híbridos compuestos por sistema de membrana y por aminas pueden ser sumamente atractivos desde el punto de vista económico respecto a los procesos operando por separado, para concentraciones menores que las encontradas en aplicaciones de EOR en que el contenido de CO<sub>2</sub> es extremadamente alto, mayor al 70 % molar del gas a tratar (Echt, 2002).

Bhide (Bhide et al., 1998) condujeron un estudio de evaluación económica y del diseño de procesos híbridos para el endulzamiento de gas natural crudo. El sistema híbrido consistió de dos etapas de membranas dispuestas en serie, para remover la mayor cantidad de los gases ácidos (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S) para alcanzar finalmente con el sistema de absorción química utilizando una solución de dietanolamina la concentración final requerida por las especificaciones de transporte por tuberías. Los autores estudiaron el efecto que producen las condiciones de la alimentación (composición, temperatura y caudal), el costo asociado al reemplazo de membranas, entre otros, sobre el costo total de remoción de los gases ácidos CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S.

Echt (Echt, 2002), a partir de la realización de un análisis tecno-económico, reportó beneficios substanciales en cuanto al costo de sistemas híbridos para el procesamiento de grandes volúmenes de gas natural. Concluyó que la aplicación de sistemas híbridos, una unidad de membrana seguida de una unidad de absorción química, se ve muy favorecida para el tratamiento de gases con elevada presión y altas concentraciones de CO<sub>2</sub>. En su estudio utilizó carbonato de potasio caliente y aminas como solventes.

A través de un estudio basado en simulaciones poniendo especial atención en el requerimiento energético, Favre (Favre, 2011) analizó las potencialidades de un proceso híbrido combinando oxi-combustión y separación con membranas para captura de CO<sub>2</sub> post-combustión a partir de gases efluentes de una planta de potencia de gas natural. La producción criogénica de oxígeno se utilizó para la parte aguas arriba. Se reportó que, dentro de ciertas condiciones de operación y limitaciones, el proceso híbrido puede llevar a una disminución del 35 % del requerimiento energético comparando con oxi-combustión.

---

---

Chowdhury (Chowdhury, 2012) estudió la separación de gases por membranas, absorción química y procesos híbridos para la captura de CO<sub>2</sub>, realizó un análisis basado en la simulación, diseño y optimización utilizando el software AspenPlus. Analizó vía simulación quince configuraciones de una y múltiples etapas de membranas con y sin corrientes de reciclo y barrido con permeado para la captura del CO<sub>2</sub> de los gases efluentes de una planta de combustión de carbón de 500 MW. Comparó el área de membrana y requerimiento de potencia de todas las configuraciones, sólo dos configuraciones con tres etapas de membranas fueron capaces de lograr las especificaciones de diseño: 85% de recuperación de CO<sub>2</sub> y 98% de concentración del CO<sub>2</sub>, utilizando la membrana Polaris<sup>TM</sup> con una selectividad de 50 (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) y una permeancia de 1000 GPU. Obtuvo que la mínima energía neta consumida encontrada para la captura y compresión final representaba un 40% de la salida de la planta de generación. También, analizó las potencialidades del proceso híbrido combinando membranas y el sistema convencional de absorción/regeneración utilizando MEA en dos arreglos uno de "dos en paralelo" y "dos en serie" para la captura de CO<sub>2</sub> post combustión. Concluyó que el proceso híbrido no presentaba una buena opción para la captura de CO<sub>2</sub> post combustión en términos de requerimiento energético total para la captura y compresión. Al comparar el proceso híbrido con el de membrana y absorción con MEA por separado encontró que el proceso de separación por membranas utilizaba la menor cantidad de energía 181.7 MWe (entre un 15-35 % menor que el obtenido por absorción química con MEA), mientras que el mínimo consumo de las configuraciones híbridas se obtiene operando en paralelo y es de 190.1 MWe, en el caso de la absorción con MEA el consumo mínimo es de 215.1 MWe. Los autores no presentaron ninguna comparación basada en costo.

Belaissaoui (Belaissaoui et al., 2012) realizaron un análisis paramétrico sistemático del requerimiento energético de un sistema de membranas compuesto por un sólo módulo de separación aplicando el método de resolución DASSL (*differential/algebraic system solver*). Estudiaron paramétrica y sistemáticamente el lugar y rol más efectivo de una unidad de membrana en el marco de la captura de CO<sub>2</sub> post-combustión. Utilizan la estrategia de compresión de la alimentación con recuperación de energía con un turbo expansor (utilizando una eficiencia del 90 % tanto para el compresor como el expansor) esto favorece en la utilización de menor área de

membrana, con prácticamente un mismo requerimiento energético que al realizar vacío en el permeado. Concluyeron que en la mayoría de los casos un ratio de recuperación  $R = 0.8$  en vez de  $0.9$  puede disminuir significativamente el requerimiento energético del proceso. Cuando se tratan gases efluentes con  $\text{CO}_2$  diluído ( $x_{\text{in}} < 0.1$ ) el sistema de una membrana propuesto no es capaz de alcanzar los ratios de concentración y recuperación de  $\text{CO}_2$  estipulados ( $R = 0.9$  e  $y = 0.9$ ), incluso cuando se aumenta la selectividad a 200. Para lograr este objetivo de captura es necesaria la aplicación de sistemas de membranas multi-etapas, pueden considerarse diferentes estrategias de compresión (compresión de la alimentación y/o bombas de vacío), numerosas configuraciones, performances de membranas y costos con diferentes restricciones económicas. Para el tratamiento de gases efluentes con una fracción molar de  $\text{CO}_2$  en el rango de  $0.15$  se requiere una membrana con una alta selectividad ( $>100$ ) para lograr los ratios de concentración y recuperación de  $\text{CO}_2$  estipulados, pero estos procesos resultan muy intensivos desde el punto de vista energético y no pueden competir con el proceso de absorción química con MEA. Sin embargo, al relajar la restricción de concentración en el permeado encontraron que el requerimiento energético disminuía significativamente, sugiriendo que el proceso de membrana puede representar un papel beneficioso como tecnología de “pre-concentración”. Para gases efluentes más concentrados en  $\text{CO}_2$  ( $x_{\text{in}} > 0.2$ ), con una sola etapa de membrana es suficiente para alcanzar el objetivo de ratio concentración y recuperación de  $\text{CO}_2$  estipulado con un requerimiento energético menor que el sistema de absorción química con MEA estándar. Para corrientes gaseosas concentradas en  $\text{CO}_2$  ( $x_{\text{in}} > 0.5$ ) el requerimiento energético para alcanzar los ratios de concentración y recuperación de  $\text{CO}_2$  estipulados ( $R = 0.9$  e  $y = 0.9$ ) es muy bajo. Entonces, el desempeño de configuraciones híbridas que utilizan procesos de captura que alcanzan una concentración de  $\text{CO}_2$  moderada (en el rango de  $0.5$  de fracción molar) con un bajo requerimiento energético pueden beneficiarse con un “pulido” final utilizando una unidad de membrana. Concluyen el análisis del requerimiento energético, señalando la necesidad de realizar un análisis tecno-económico para la determinación de los parámetros y configuración que alcance un mínimo costo, considerando tanto el CAPEX y el OPEX del proceso.

---

---

Kundu (Kundu et al., 2014) realizaron un análisis técnico de la captura post-combustión de CO<sub>2</sub> a partir de los gases efluentes con tecnologías competitivas como ser membranas, absorción química con aminas y su proceso híbrido. Estudiaron, de manera independiente, diferentes configuraciones en cascada de membranas de fibra hueca y el proceso de absorción química con MEA y DEA (monoetanolamina y dietanolamina) como solventes, para un mismo objetivo de recuperación del 85 % y concentración del 98 %, tanto por el valor del CO<sub>2</sub> como producto (por ej.: en el mejoramiento de recuperación de aceite/carbón) y por razones medioambientales (reducción del efecto invernadero). Un sistema híbrido de membranas-absorción se estudió además para las especificaciones de diseño. Encontraron que la demanda energética del sistema híbrido es intermedia entre la de los procesos que lo componen, y que la penalidad energética del proceso híbrido decrecía a medida que aumentaba la cantidad de CO<sub>2</sub> removida por el sistema de membranas.

Roussanaly (Roussanaly et al., 2016), se enfocaron en la identificación de las propiedades de membrana necesarias para alcanzar una captura de CO<sub>2</sub> post-combustión a partir de una planta de combustión de carbón que resulte competitiva desde el punto de vista de costos utilizando un proceso de separación basado en membranas. Para poder identificar esas propiedades construyeron una versión numérica del enfoque de la región accesible propuesta por Lindqvist et al., incluyéndolo como parte de la herramienta iCC desarrollada por SINTEF *Energy Research* y lo utilizaron para identificar y evaluar el desempeño técnico y económico de un proceso de membranas óptimo para un conjunto dado de propiedades de membranas (selectividad y permeancia). Lograron analizar la performance de 1600 conjuntos de propiedades de membranas y compararlos con el concepto de solvente de referencia comercial (MEA) para identificar las propiedades de membrana requeridas en un caso base que trate los procesos basados tanto en membranas como en MEA como procesos maduros y desarrollados. Mostraron que para alcanzar esta competitividad con configuraciones simples se requiere al menos una permeancia de 3 m<sup>3</sup>(STP)/(m<sup>2</sup> h bar) con una alta selectividad, o alternativamente una selectividad superior a 65 con altas permeancias. Al analizar procesos de membranas más avanzados redujeron estos límites a permeancias de 1 m<sup>3</sup>(STP)/(m<sup>2</sup> h bar) con selectividades altas de alrededor de 200, o

selectividades bajas como 30 con altas permeancias del orden de  $10 \text{ m}^3(\text{STP})/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ . Además analizaron cinco casos adicionales para cuantificar como los costos adicionales asociados a proyectos de muestra y mayores costos del módulo de membrana pueden incrementar significativamente las selectividades y permeancias requeridas para competir con el proceso de captura basado en MEA. Incluyeron la cota superior de Robeson para evidenciar la importancia de la capacidad de generar láminas delgadas de membranas para evitar disminuir el rango de variación de las propiedades, ya que en las membranas gobernadas por el mecanismo de difusión pueden resultar interesantes en término de performance de costos, especialmente en los casos que consideran elevados costos de módulo de membranas. Al comparar con datos de la literatura encontraron muchas membranas y materiales poliméricos que tienen el potencial para resultar competitivos desde el punto de vista económico si se promueve un mejoramiento de sus propiedades, y una vez que la captura de  $\text{CO}_2$  basada en membranas resulte madura y demostrada, se requerirá asistencia financiera para demostrar y ayudar a madurar la tecnología.

A partir de la revisión bibliográfica realizada es posible concluir que existen muy pocos trabajos en los que se ha estudiado la aplicación de sistemas híbridos para la captura de  $\text{CO}_2$  generados en plantas de generación de electricidad. Los estudios encontrados y descritos arriba se limitan al análisis de casos por medio de simulación en vez de optimización y utilizan modelos simplificados en lugar de modelos detallados y sobre todo suponen una configuración determinada sin disponer de una metodología sistemática para el hallazgo de configuraciones de procesos híbridos. En todos los trabajos revisados los autores concluyen que los resultados encontrados son alentadores y que es necesario continuar estudiando en forma más profunda las ventajas y desventajas que pueden presentar desde el punto de vista tecno-económico los sistemas híbridos conformados por membranas y absorción para la separación de  $\text{CO}_2$  a partir de gases efluentes.

A diferencia de los trabajos citados arriba, este capítulo propone abordar la optimización en forma simultánea de sistemas híbridos constituidos por membrana y absorción mediante el uso de modelos matemáticos suficientemente detallados. En este sentido, se propone avanzar desde el punto de vista del modelado matemático con el objetivo de disponer de una herramienta computacional que permita determinar sistemáticamente las configuraciones óptimas, tamaños de

---



---

las unidades de proceso y condiciones de operación, en función de las condiciones de la corriente del gas a tratar (concentración, temperatura y caudal).

## 4.2 CAPTURA DE CO<sub>2</sub> MEDIANTE SISTEMAS HÍBRIDOS CONSTITUIDOS POR PROCESOS BASADOS EN MEMBRANAS Y ABSORCIÓN QUÍMICA CON AMINAS.

Una de las primeras tareas realizadas consistió en evaluar por separado cada una de las tecnologías que formarán parte de la configuración del proceso híbrido utilizando como base el caso de estudio definido por los parámetros listados en la Tabla 4.1 (extracto de Tabla 3.2 del 3<sup>er</sup> Capítulo de la presente tesis) correspondiente al tratamiento de gases efluentes de una planta de potencia de carbón de aproximadamente 588 MWg, presentados por (Zhai and Rubin, 2011).

Tabla 4.1 Valores de parámetros y datos de entrada para la optimización (Zhai and Rubin, 2011)

Parámetro, símbolo (unidad)	Valor
Caudal de flujo del gas efluente de alimentación, $F^F$ (mole s <sup>-1</sup> )	22321.43
Concentración de CO <sub>2</sub> del gas efluente, $x_{CO_2}^F$ (%)	13.00
Temperatura, $T^L$ (K)	313.00
Número de etapas del compresor de CO <sub>2</sub> , $N_s$	5
Presiones final del compresor de CO <sub>2</sub> , $P_{cut-off}$ (MPa)	7.38
Presión final del CO <sub>2</sub> , (MPa)	13.79

Para estudiar las ventajas y desventajas del sistema híbrido propuesto, se varió de manera sistemática la fracción molar de CO<sub>2</sub> en la alimentación desde 4 al 25 %, rango que abarca el valor mínimo correspondiente a la composición de CO<sub>2</sub> en los gases efluentes de una planta de potencia NGCC, atravesando valores de alrededor del 15 %, correspondientes a plantas de combustión de carbón, llegando hasta valores de 25 % característicos de las composiciones de los gases efluentes de plantas cementeras. De esta manera es posible abarcar un amplio rango de aplicaciones posibles de los procesos de captura de CO<sub>2</sub> post combustión. La configuración del sistema híbrido representada en la Figura 4.1 se obtiene acoplando en serie la superestructura de membranas

propuesta en el Capítulo 3 con el sistema de absorción química utilizando aminas propuesto en la Tesis Doctoral de (Mores, 2013). Como se describirá más adelante, el modelo matemático utilizado para el proceso de absorción química corresponde al modelo desarrollado por Mores (2013) con la diferencia que el modelo NLP presentado oportunamente fue extendido a un modelo del tipo MINLP para considerar al número de trenes de captura como una decisión discreta adicional.

Como se puede apreciar en la Figura 4.1 en el sistema híbrido la corriente  $F^E$  que abandona el expansor en el sistema de membranas es la que ingresará al sistema de absorción química. La corriente enriquecida en  $CO_2$  que sale del sistema de membranas ( $F^P$ ) se unirá al final a las corrientes enriquecidas ( $G^{out}$ ) provenientes de la(s) columna(s) regeneradora(s) de los trenes del sistema de absorción química, obteniendo así una corriente enriquecida en  $CO_2$  para su posterior compresión (7.38 MPa) y bombeo hasta la presión de transporte (13.79 MPa).

El objetivo principal que se propone es obtener la configuración y condiciones de operación óptimas que minimicen el costo total anual (TAC) cumpliendo con los requerimientos de niveles de recuperación y concentración considerados como parámetros del modelo.

---

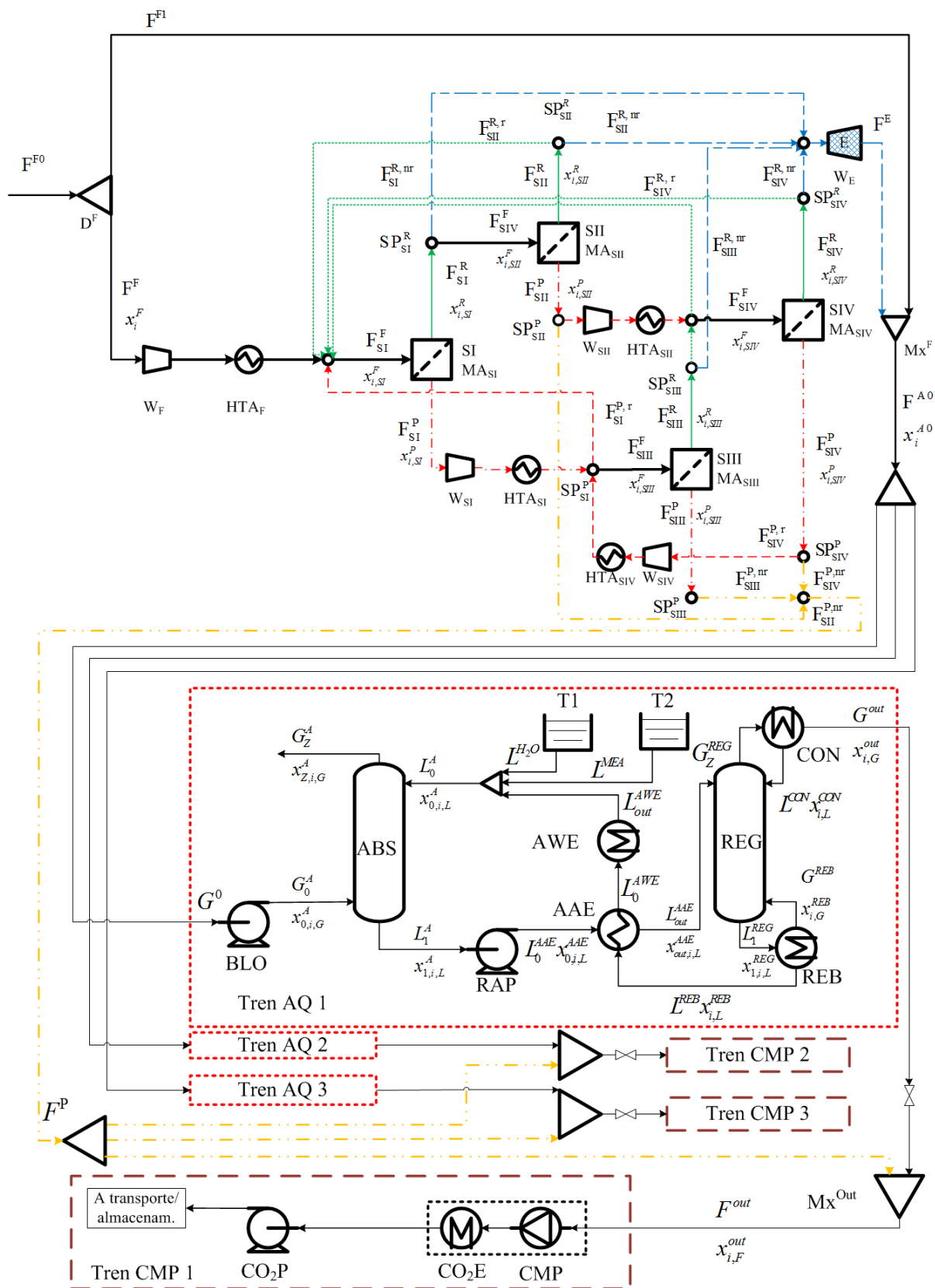


Figura 4.1 Configuración del sistema híbrido Membrana-Absorción química estudiado.

#### 4.2.1 CAPTURA DE CO<sub>2</sub> POST COMBUSTIÓN CON SISTEMAS DE MEMBRANAS

Los sistemas de membranas para la captura de CO<sub>2</sub> post-combustión han sido estudiados en detalle en el Capítulo 3 de la presente Tesis. La superestructura de membranas propuesta en dicho capítulo se acoplará con el sistema de absorción química con monoetanolamina (MEA) para el estudio de los sistemas híbridos, resolviendo simultáneamente la configuración de membranas óptima que se acoplará al sistema de absorción química, así como los caudales y condiciones de operación de todas las corrientes involucradas el sistema y consecuentemente los tamaños de equipos y potencias necesarias para realizar la separación propuesta.

#### 4.2.2 CAPTURA DE CO<sub>2</sub> POST COMBUSTIÓN CON EL PROCESO DE ABSORCIÓN QUÍMICA CON AMINAS

##### 4.2.2.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La captura de CO<sub>2</sub> utilizando aminas ha sido ampliamente estudiado, y ha sido desarrollado en detalle en la Tesis doctoral de Mores (Mores, 2013). En la Figura 4.2 se muestra un esquema típico de esta tecnología y en la Tabla 4.2 se detallan los parámetros y datos de entrada del proceso.

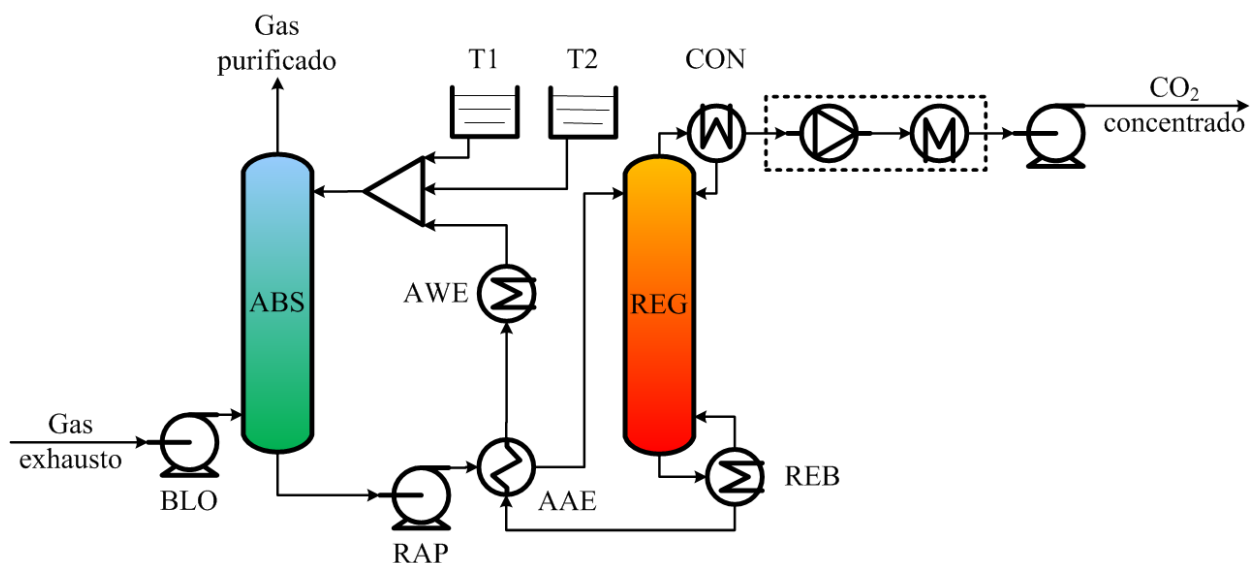


Figura 4.2 Esquema típico del proceso de absorción química con aminas para la separación de CO<sub>2</sub> a partir de gases efluentes de una planta de potencia

El proceso de absorción química con aminas está constituido por tres etapas fundamentales: la absorción, la regeneración del solvente y la compresión. La torre de absorción [ABS] y la de regeneración del solvente [REG], son los equipos principales. En general se utilizan torres empacadas para aumentar el área de contacto entre fases y dada la caída de presión en las mismas, es necesario incorporar equipos para vencerla: un soplador [BLO] en la corriente gaseosa que alimenta la columna absorbidora [ABS] y una bomba [RAP] en la corriente líquida que alimenta la columna regeneradora [REG].

La corriente de gases exhaustos alimenta a la columna de absorción [ABS] por el fondo, mientras que la solución de amina pobre ingresa por el tope de la misma. El CO<sub>2</sub> contenido en la corriente gaseosa es absorbido químicamente por el solvente. Durante la absorción, el CO<sub>2</sub> reacciona rápidamente para formar sales estables (carbamatos). La amina rica en CO<sub>2</sub> se extrae por el fondo, mientras que la corriente gaseosa purificada se libera a la atmósfera.

Tabla 4.2 Parámetros y datos de entrada del proceso de absorción química con aminas (Mores et al., 2012)

<b>Intercambiadores de calor</b>	
<b>Coefficientes de transferencia global de energía [KW/m<sup>2</sup> K]</b>	
Condensador [UCOND]	0.3202
Etapas de enfriamiento intermedio [UI-COOL]	0.2777
Cooler de amina pobre [ULAC]	1.0050
Rehervidor [UREB]	1.3603
Economizador [UECO]	0.7608
Eficiencia de bombas, soplador y compresor [%]	75
Capacidad de los tanques de reposición de MEA [días]	1
Capacidad del tanque de reposición de H <sub>2</sub> O [días]	30
<b>Unidades de absorción y regeneración</b>	
<b>Especificaciones de empaque</b>	
Factor de empaque seco [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]	121.4
Tipo de empaque	Ceramic Intalox Saddles
Área específica [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]	118
Tamaño nominal de empaque [m]	0.05
Tensión superficial crítica [N/m]	0.061
Fracción hueca	0.79
<b>Corriente de reposición de MEA</b>	
MEA [fracción en masa]	0.3
Temperatura [K]	298.15
<b>Corriente de reposición de H<sub>2</sub>O</b>	
Temperatura [K]	298.15

La etapa de recuperación de la amina (y separación del CO<sub>2</sub>), además de la columna de regeneración [REG], el rehervidor [REB] y el condensador [CND], incluye los intercambiadores de calor [AAE] y [AWE], necesarios para lograr la integración energética de la corriente fría (amina rica) con la corriente caliente (amina pobre) y un enfriamiento adicional de esta última. Específicamente, la corriente de amina rica que se extrae del fondo de la columna de absorción [ABS], se calienta en el intercambiador amina-amina [AAE] para alimentar la columna regeneradora [REG] en donde, mediante la aplicación de energía térmica en el rehervidor [REB], el CO<sub>2</sub> es transferido nuevamente a la corriente gaseosa, compuesta principalmente por agua y CO<sub>2</sub>. El vapor de H<sub>2</sub>O que sale por el tope se condensa [CND] y se recircula a la columna regeneradora, mientras que la solución de amina pobre que sale del rehervidor se enfría [AAE;AWE] para alimentar a la absorbadora en condiciones tales que se favorezca la eficiencia de absorción.

El aporte energético en el rehervidor [REB] es fuertemente influenciado por las condiciones operativas, el tipo de amina y su concentración. Por ejemplo, mayores presiones en el rehervidor disminuyen el aporte térmico necesario para la regeneración del solvente, mientras que se incrementa su velocidad de degradación. Por otro lado, la energía requerida se incrementa a medida que aumenta la recuperación deseada debido al necesario incremento de flujo de solvente. Además, cuanto más elevada sea la carga de CO<sub>2</sub> y/o la temperatura de entrada del solvente que alimenta a la columna regeneradora [REG], disminuye la cantidad de vapor necesaria para regenerar la amina (para una recuperación definida en este equipo).

Finalmente, la corriente concentrada de CO<sub>2</sub> que sale del condensador [CND], se somete a sucesivas etapas de compresión e inter-enfriamiento con el fin de llevarla hasta alrededor de 14 MPa, que es la presión necesaria para su transporte por tuberías (Rao and Rubin, 2002).

### 4.3 DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO

El modelo matemático correspondiente a la superestructura del proceso de separación por membranas de la Figura 3.2 (balances de materia, energía y ecuaciones de diseño, listadas en las ecuaciones 3.1 hasta 3.31) es exactamente el mismo que se presentó en el Capítulo 3 y es por este

---

hecho que no se lo presenta en esta sección. Por su parte, como se mencionó anteriormente, el modelo matemático correspondiente al proceso de absorción con aminas es muy similar al modelo NLP presentado por Mores (Mores, 2013) en su Tesis Doctoral, con la diferencia de que el modelo NLP fue extendido apropiadamente para que el número de trenes de absorción-desorción sea una variable de optimización adicional, en lugar de ser un parámetro del modelo. Para esto, el modelo “original” del tipo NLP fue transformado a un modelo del tipo MINLP, en el cual fue necesario incluir una variable entera para considerar el número de trenes como una decisión discreta.

El modelo completo del proceso de captura de CO<sub>2</sub>, esto es, los modelos de las columnas de absorción y regeneración de la amina, condensador, rehervidor, intercambiadores de calor y compresores son presentados en el Apéndice A. A continuación, se presentan las ecuaciones consideradas para el acople de ambos sistemas, que básicamente corresponden a los mezcladores y divisores de flujos que conectan las corrientes que atraviesan los dos sistemas. También se presenta en esta sección el modelo de costo detallado junto con las hipótesis consideradas correspondiente al sistema completo, que además de incluir los sistemas de membranas y absorción química con aminas, incluye la compresión final de la corriente “rica” en CO<sub>2</sub>.

#### 4.3.1 ECUACIONES DE ACOPLAMIENTO ENTRE AMBOS PROCESOS

En la Figura 4.3 se muestra un diagrama de flujo simplificado del sistema híbrido donde se representan simplificada las fronteras de cada proceso constituyente del híbrido con sus respectivos flujos de entrada y salida.

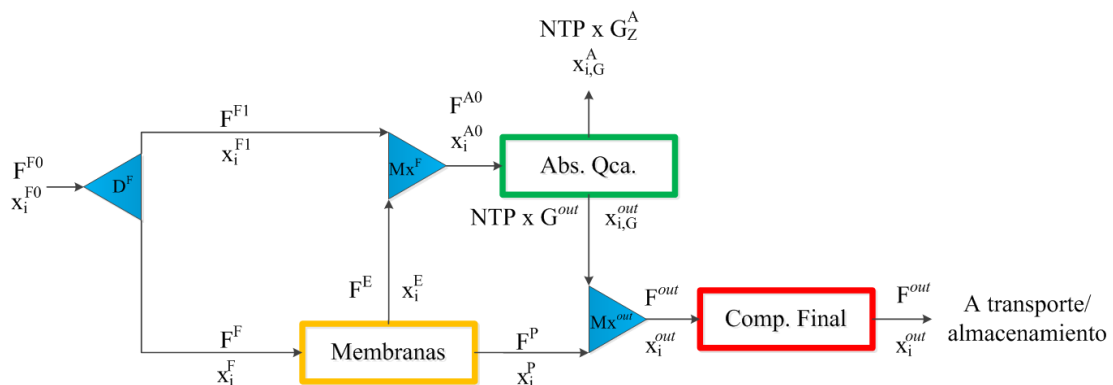


Figura 4.3 Fronteras de los diferentes sistemas que componen al proceso híbrido

De acuerdo a la Figura 4.3 el balance de materia correspondiente al divisor de la alimentación ( $D^F$ ) se expresa:

$$F^{F0} = F^F + F^{F1} \quad (4.1)$$

Dónde  $F^{F0}$ ,  $F^F$  y  $F^{F1}$  son los flujos molares de alimentación fresca, alimentación del sistema híbrido, y del sistema de absorción química respectivamente.

El flujo proveniente del expansor  $F^E$  y la porción de alimentación fresca  $F^{F1}$  se mezclan para alimentar al sistema de aminas  $F^{A0}$ .

$$F^E + F^{F1} = F^{A0} \quad (4.2)$$

$$F^E \times x_i^E + F^{F1} \times x_i^{F1} = F^{A0} \times x_i^{A0} \quad (4.3)$$

$$F^{A0} = NTP \times G^0 \quad (4.4)$$

La variable entera de optimización  $NTP$ , representa el número de trenes necesarios para realizar la separación. El flujo  $G^0$  que alimentará a cada tren se obtiene del balance en el divisor  $D^F$ , considerando que todos los trenes son idénticos (diseño y operación).

El permeado  $F^P$ , o corriente rica en  $CO_2$  proveniente del proceso de separación de membranas se suma a la corriente rica en  $CO_2$  proveniente de cada uno de los trenes del proceso de absorción química, previo a la entrada al compresor final. Los balances de materia globales y por componentes en el sumador  $Mx^{out}$  se expresan de la siguiente manera:

$$F^P + NTP \times G^{out} = F^{out} \quad (4.5)$$

$$F^P \times x_i^P + NTP \times G^{out} \times x_{i,G}^{out} = F^{out} \times x_i^{out} \quad (4.6)$$

Donde  $G^{out}$  es el flujo en [mol/s] proveniente de cada tren de captura, siendo  $x_{i,G}^{out}$  la fracción molar del componente  $i$  en esa corriente,  $F^{out}$  es la corriente rica en  $CO_2$  que alimenta al compresor final y  $x_i^{out}$  es su fracción molar.

Como el contenido calorífico de las corrientes provenientes de los trenes de captura es diferente de la proveniente del sistema de membranas, en este caso es necesario hacer también un balance de energía de las corrientes en el sumador.

$$F^P \times H^P + NTP \times G^{out} \times H_{abs}^{out} = F^{out} \times H^{out} \quad (4.7)$$



siendo  $H^P$ ,  $H_{abs}^{out}$  y  $H^{out}$  las entalpías de las corrientes de permeado de la 2<sup>da</sup> etapa de membranas, de la corriente rica en CO<sub>2</sub> proveniente del proceso de absorción y la entalpía de la mezcla de salida, respectivamente, todas ellas expresadas en [J/mol] .

Finalmente, las ecuaciones (4.8) a (4.10) describen la recuperación de CO<sub>2</sub> en el sistema de membranas (Ec. (4.8)), en el sistema de absorción química (Ec.(4.9)) y en el sistema híbrido en su conjunto (Ec.(4.10)) :

$$R_{CO_2,m} = \frac{F^P x_{CO_2}^P}{F^F x_{CO_2}^F} \quad (4.8)$$

$$R_{CO_2,a} = \frac{NTP \times G^{out} x_{CO_2,G}^{out}}{F^{A0} x_{CO_2}^{A0}} \quad (4.9)$$

$$R_{CO_2,hib} = \frac{F^{out} x_{CO_2,F}^{out}}{F^{F0} x_{CO_2}^{F0}} \quad (4.10)$$

#### 4.3.2 MODELO DE COSTO.

Para poder realizar un análisis económico comparativo del sistema híbrido y de las tecnologías individuales, resulta fundamental tomar como base un modelo de costos consistente y extensible a los diferentes sistemas que lo componen. Sin bien esto pareciera ser “trivial”, Zhai y Rubin (Zhai and Rubin, 2013) expresan claramente la falta de consistencia de los métodos de costeo para los sistemas de membranas publicados en numerosos artículos y cómo conllevan generalmente a subestimar el costo total del sistema y en consecuencia a realizar comparaciones y obtener conclusiones erróneas.

Es por esto que a continuación se presenta una descripción detallada de los costos considerados para el cálculo de los costos de inversión de capital y gastos operativos.

Consideraciones generales:

- Las fronteras del sistema están definidas por tecnología mediante el subíndice “*k*”, de modo que se agrupan los costos de capital de inversión y costos de operación y mantenimiento para cada uno de los sistemas que constituyen el proceso híbrido.

- Se supone que la temperatura del agua de enfriamiento es de 298.15 K y presenta un salto térmico mínimo de 25 K.
- Al considerar la presión final de transporte, muchos autores sugieren que la corriente concentrada en CO<sub>2</sub> debe comprimirse hasta 8.6 MPa y luego bombearse hasta 14 MPa (Fisher et al., 2005; Rao and Rubin, 2006, 2002). Otros autores reportaron presiones entre 6 y 8.6 MPa y una presión final de transporte de CO<sub>2</sub> que varía de 11 a 20 MPa (Amrollahi et al., 2011; Bernier et al., 2010; Eslick and Miller, 2011; Lee et al., 2013; Sipöcz and Tobiesen, 2012; Ystad et al., 2012). Los parámetros mencionados pueden tener una influencia significativa no solo en el costo específico sino que a su vez en la eficiencia global del proceso. Por ejemplo, están fuertemente relacionadas con el costo de compra de los compresores y bombas de CO<sub>2</sub> y con el consumo de energía eléctrica de estos aparatos mecánicos. En particular, la presión del producto depende estrictamente de los requerimientos de disposición final (transporte por tuberías y almacenamiento)(Arias et al., 2016). En este capítulo se seleccionan 7.38 y 13.79 MPa como valores fijos de presión para la compresión y bombeo, respectivamente.

A diferencia del modelo de costo presentado anteriormente en el Capítulo 3 para el sistema de membranas, en el presente modelo de costos se introducen algunos cambios en función de proporcionar un modelo más riguroso y que sirva como base de comparación con el sistema de absorción química con aminas. Precisamente se introdujeron dos aspectos, los cuales se describen a continuación:

- Se incluyen los costos de reemplazo de membranas, el costo del agua de enfriamiento así como también el costo de la mano de obra operativa.
  - Se realiza un costeo detallado del sistema de compresión final (se analiza como un proceso separado), incluyendo costos de etapas de inter-enfriamiento, costo de inversión de compresores y bomba, costo de energía eléctrica, agua de enfriamiento y mano de obra.
-

Las Ecuaciones (4.11) a (4.19) conforman el conjunto de restricciones empleadas para la determinación del costo total anual del proceso.

El  $\overline{TAC}$  o costo total específico [M\$\$/tn<sub>CO2</sub>] de todo el sistema híbrido se obtiene a partir de la ecuación (4.11).

$$\overline{TAC} = \frac{\sum_{k=a}^c TAC_k}{m_{CO_2} \times OH} \quad \text{donde } k=a, m, c \quad (4.11)$$

Donde TAC<sub>k</sub> es el costo total anual de cada tecnología, representando el subíndice k: a=Absorción química, m= Membranas, c= Compresión final. Siendo OH el horizonte operativo [hr/año] y m<sub>CO2</sub> la masa de CO<sub>2</sub> capturada [tn/hr].

$$TAC_k = CAPEX_k \times CRF + OPEX_k \quad (4.12)$$

El capital de inversión se obtiene como la relación entre el capital total de inversión CAPEX<sub>k</sub> [M\$] y el factor de recupero de capital (CRF). El factor de recupero de capital CRF [año<sup>-1</sup>] se obtiene para un horizonte (n) de 25 años con un interés (int) del 8% como se indica en la Ec.(4.13). OPEX<sub>k</sub> es el costo operativo anual por tecnología [M\$/año].

$$CRF = \frac{(int + 1)^n - 1}{int \times (int + 1)^n} \quad (4.13)$$

El capital de inversión (CAPEX<sub>k</sub>) depende de los costos directos de fabricación (DC), los costos indirectos de fabricación (IC) y el capital de inversión fijo (FCI). Cada uno de los términos de la Ecuación (4.14) se estima como un porcentaje del costo de adquisición de equipos (PC<sub>k</sub>), pudiendo reformularse de la siguiente manera:

$$CAPEX_k = DC_k + IC_k + FCI_k \quad (4.14)$$

$$CAPEX_k = \delta_3 \times PC_k = \delta_3 \times \sum_{eq} I_{k,eq} \quad (4.15)$$

El coeficiente  $\delta_3$  incluye los costos de instrumentación y control, tuberías, instalaciones (equipos, tendido eléctrico, servicios), adquisición y mejora del terreno, ingeniería y construcción, contingencias, puesta en marcha y capital de trabajo. Los porcentajes correspondientes a cada ítem son también utilizados por (Mores et al., 2014) y se detallan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Coeficientes para la estimación del capital de inversión total ( $CAPEX_k$ ) del sistema híbrido de captura de  $CO_2$

<b>Item</b>	<b>Fracción de <math>PC_k</math></b>
<b>Costos directos de fabricación (<math>DC_k = \delta_1 \times PC_k</math>)</b>	<b>2.688</b>
1 Adquisición de equipos ( $PC_k$ )	1.000
2 Instalación de equipos	0.528
3 Instrumentación y control	0.200
4 Tuberías	0.400
5 Instalación eléctrica	0.110
6 Construcción	0.100
7 Mejoramiento de terreno	0.100
8 Instalación de servicios	0.200
9 Terreno	0.050
<b>Costos indirectos (<math>IC_k = \delta_2 \times DC_k</math>)</b>	<b>0.375</b>
10 Ingeniería	0.100
11 Gastos de construcción	0.100
12 Tarifa del contratista	0.005
13 Contingencia	0.170
<b>Inversión de capital fijo (<math>FCI_k = DC_k + IC_k</math>)</b>	<b>Fracción de <math>FCI_k</math></b>
14 Capital de trabajo	0.250
15 Costo de puesta en marcha + costo de MEA	0.100
<b><math>CAPEX_k</math></b>	<b><math>1.35 \times FCI_k = 4.99 \times PC_k</math></b>

Las correlaciones empleadas para calcular los costos de inversión  $I_{k,eq}$  [M\$] de los equipos del proceso híbrido están basadas en la "Ley de potencia 0.6" Ec. (4.16), siendo esta una suposición comúnmente utilizada en ingeniería para un análisis de costos preliminar. Esta funcionalidad trae aparejada una ventaja económica, el capital de inversión por unidad de capacidad decrece a medida que el tamaño de los equipos aumenta.  $Cap_{eq}$  y  $Cap_{eq}^0$  representan las capacidades del equipo y del equipo de referencia, respectivamente; siendo  $C_{eq}^0$  el costo del equipo de referencia.

$$I_{k,eq} = C_{eq}^0 \left( \frac{Cap_{eq}}{Cap_{eq}^0} \right)^{0.6} \quad (4.16)$$

En la Tabla 4.4 se listan los equipos que conforman cada proceso en particular, sus características, la capacidad del equipo de referencia y su costo en \$, reemplazando con los valores correspondientes en la Ec. (4.16) se pueden estimar los costos de inversión por equipo de cada una de las etapas involucradas en el proceso híbrido de captura.

Con el fin de obtener un modelo de costos uniforme y riguroso para el sistema híbrido, los costos de referencia para todos los equipos excepto los referidos a la membrana, marco de membrana, y bomba de CO<sub>2</sub> fueron adoptados de (Seider et al., 2008). Los referidos a la membrana y marco se toman de (Roussanaly et al., 2016) y el referido a la bomba de CO<sub>2</sub> de (McCollum and Ogden, 2006).

El costo de operación y mantenimiento total en base anual de cada proceso k (costos fijos y variables, OPEX<sub>k</sub>), se estima como fracción del costo de mano de obra operativa (OLC<sub>k</sub>), del costo operativo variable (VOC<sub>k</sub>) y del costo de adquisición de equipos (PC<sub>k</sub>). Los costos adicionales considerados incluyen: impuestos, seguros, supervisión, gastos generales de planta, gastos administrativos, investigación y desarrollo y gastos de laboratorio. Las fracciones correspondientes a cada ítem se listan en Tabla 4.5 (Mores et al., 2014).

$$OPEX_k = \delta_4 \times PC_k + \delta_5 \times VOC_k + \delta_6 \times OL_k \quad (4.17)$$

El costo operativo variable total (VOC<sub>k</sub>) se estima como la suma del costo asociado al consumo de materias primas y servicios auxiliares (VOC<sub>*l,k*</sub>), de acuerdo a la Ecuación (4.18).

$$VOC_k = \sum_l VOC_{l,k} = \sum_l Y_{l,k} \times PSA_l \quad (4.18)$$

donde Y<sub>*l,k*</sub> y PSA<sub>*l*</sub> son, respectivamente, el consumo anual calculado de los balances de materia y energía y el precio unitario del servicio auxiliar (*l*) (electricidad, agua de enfriamiento, vapor de baja presión, reposición de amina, reposición de agua e inhibidores, reposición de membranas).

Tabla 4.4 Características de los equipos usados para la estimación del costo de inversión por equipo (Seider et al., 2008)

Equipo (subíndice, Eq)	Características	Material	Cap <sub>eq</sub>	C <sup>0</sup> (2014)	Cap <sup>0</sup> <sub>eq</sub>
<b>Absorción química con aminas</b>					
Columna (ABS/REG)	Vertical	SS316	Peso (kg)	1.07 x 10 <sup>6</sup>	80079.77
Empaque (ABS/REG)	Monturas Intalox	Cerámica	Volumen (m <sup>3</sup> )	988.1 (\$/m <sup>3</sup> )	-
Bombas de amina rica (RAP)	Centrífuga, HSC, caja divisoria horizontal.	SS316	Caudal (m <sup>3</sup> /s x m <sup>0.5</sup> )	15529.85	0.22
Motor de bomba	Eléctrico, 3600 rpm, cubierta abierta a prueba de goteo	-	Potencia (kW)	6709.50	75
Sopladores (BLO)	Centrífugo, con aspas de aluminio. Incluye motor eléctrico.	SS316	Potencia (kW)	269165.98	750
Intercambiadores (AAE)	Carcaza y tubos, cabeza flotante.	SS-SS316	Área (m <sup>2</sup> )	454171.68	929
Intercambiadores (AWE, IC, CON)	Carcaza y tubos, cabeza flotante.	CS-SS316	Área (m <sup>2</sup> )	357364.96	929
Rehervidores (REB)	Kettle.	SS-SS316	Área (m <sup>2</sup> )	613067.64	929
Tanques de agua y MEA (T1, T2)	De techo flotante.	CS	Volumen (m <sup>3</sup> )	630747.16	4500
<b>Sistema de membranas</b>					
Compresores	Centrífugo, incluye motor eléctrico.	SS316	Potencia (kW)	2.79 x 10 <sup>6</sup>	2000
Expansor	Centrífugo, incluye motor eléctrico.	SS316	Potencia (kW)	2.79 x 10 <sup>6</sup>	2000
Membrana	Polimérica	-	Área (m <sup>2</sup> )	52.34 (\$/m <sup>2</sup> )	-
Marco de membrana	-	-	Área (m <sup>2</sup> )	238000	2000
Intercambiadores	Carcaza y tubos, cabeza flotante.	CS-SS316	Área (m <sup>2</sup> )	357364.96	929
<b>Compresión de CO<sub>2</sub></b>					
Compresores (CMP)	Centrífugo, incluye motor eléctrico.	SS316	Potencia (kW)	2.79 x 10 <sup>6</sup>	2000
Bomba de CO <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> P)	Centrífuga, incluye motor eléctrico.	-	Potencia (kW)	6.53 x 10 <sup>6</sup>	5000
Intercambiadores	Carcaza y tubos, cabeza flotante.	CS-SS316	Área (m <sup>2</sup> )	357364.96	929

El costo actualizado del solvente (monoetanolamina) es 1858.35 \$/tn, y el costo de inhibidores se estima como un 2% del costo de reposición de solvente (Rao and Rubin, 2002).

El costo de la electricidad (COE) se adopta igual a 0.072 \$2014/kWh, reportado por (Zhai and Rubin, 2013) actualizado a 2014.

Tabla 4.5 Coeficientes empleados en el cálculo del costo de operación y mantenimiento (OPEX<sub>k</sub>) del sistema híbrido.

<b>Costos de Producción</b>			<b>Fracción de:</b>
<b>Cargos fijos</b>			
1	Impuestos locales	0.020	FCI <sub>k</sub>
2	Seguro	0.010	FCI <sub>k</sub>
<b>Costo directo de producción</b>			
3	Agua de enfriamiento	-	
4	MEA	-	
5	Energía eléctrica	-	
6	Vapor	-	
7	<b>VOC<sub>k</sub></b>	<b>1.000</b>	<b>VOC<sub>k</sub></b>
8	Mantenimiento (M <sub>k</sub> )	0.040	FCI <sub>k</sub>
9	Mano de obra (OL <sub>k</sub> )	1.000	OL <sub>k</sub>
10	Trabajo de supervisión y soporte (S <sub>k</sub> )	0.300	M <sub>k</sub> + OL <sub>k</sub>
11	Materiales de operación	0.150	M <sub>k</sub>
12	Cargos de laboratorio	0.100	OL <sub>k</sub>
13	<b>Costos generales de planta</b>	0.600	M <sub>k</sub> +OL <sub>k</sub> +S <sub>k</sub>
<b>Gastos generales</b>			
14	Costos administrativos	0.150	OL <sub>k</sub>
15	Costos de marketing y distribución	0.005	Costos de producción
16	Costos R&D	0.050	Costos de producción
$\delta_4 = 1 + 2 + 8 + 10 + 11 + 13 + 15 + 16$		0.465	
$\delta_5 = 7 + 15 + 16$		1.055	
$\delta_6 = 9 + 10 + 12 + 13 + 14 + 15 + 16$		2.450	

El costo de mano de obra operativa ( $OL_k$ ) se estima mediante la expresión (4.19):

$$OL_k = \frac{t_k \sum_{eq} L_{S,eq} \times N_{eq}}{L_{Y,op}} \times S_{op} \quad (4.19)$$

donde  $N_{eq}$  es la cantidad de equipos de un mismo tipo,  $S_{op}$  es el salario anual de un operario [\$/año];  $t_k$  se refiere al número de turnos operativos de la planta por año;  $L_{Y,op}$  es la cantidad de trabajo operativo que un operador realiza durante un año. El número de operadores por turno ( $L_{S,eq}$ ) depende del tipo de equipo. En la literatura pueden encontrarse tablas con valores para este parámetro. Los valores adoptados se toman de (Henaó, 2005) y se listan en la Tabla 4.6.

Se adopta: 1) 821.25 turnos/año; 2) 6570 horas operativas por año; 3) 3 turnos por día; 4) 245 turnos operador/operador año y 5) 50000 \$/operador año.

Tabla 4.6 Número de operadores (Op.) por equipo (Henaó, 2005)

<b>Equipo</b>	<b><math>N_{eq}</math> por tren</b>	<b>Op.</b>
<b>Absorción química con aminas</b>		
Torres separadoras	2	0.35
Sopladores y compresores	1	0.15
Intercambiadores de calor	3	0.1
Recipientes	2	0
Bombas	2	0
Rehervidores	1	0.3
<b>Membranas</b>		
Membranas	2	0
Compresores y expansores	3	0.15
Intercambiadores de calor	2	0.1
<b>Compresión final</b>		
Compresores	5 etapas de compresión	0.15
Intercambiadores de calor		0.1
Bomba		0



---

#### 4.4 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA DE OPTIMIZACIÓN

Matemáticamente, el problema de optimización propuesto se puede expresar de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} & \text{Minimizar } \overline{TAC} \\ & \text{s.a.:} \\ & \begin{cases} \mathbf{h}_m(\mathbf{x}) = 0, \forall m \\ \mathbf{g}_n(\mathbf{x}) \leq 0, \forall n \end{cases} \end{aligned}$$

donde  $\overline{TAC}$  es la función objetivo y representa el costo total anual calculado por la Ec.(4.11),  $\mathbf{x}$  es el vector de las variables de decisión del modelo,  $\mathbf{h}_m(\mathbf{x})$  se refiere a las restricciones de igualdad (balances de materia y energía, especificaciones de diseño, y expresiones de costo) y  $\mathbf{g}_n(\mathbf{x})$  se refiere a las restricciones de desigualdad, las que se utilizan, por ejemplo, para imponer cotas superiores e inferiores en algunas variables de operación críticas.

Es importante mencionar que el modelo está formulado de tal manera que el modelo debe seleccionar el tipo de proceso: 1) membrana incluyendo todas las configuraciones embebidas, 2) absorción química con aminas, 3) híbrido (membranas + abs. qca. con aminas), obteniendo simultáneamente las condiciones de operación óptimas, el número óptimo de etapas de membranas y/o el número óptimo de trenes de absorción química (variable entera), así como el tamaño óptimo de las unidades del proceso que minimizan el costo total anual -función objetivo dada por la Ec.(4.11)- mientras se satisfacen las especificaciones de recuperación y concentración de CO<sub>2</sub> de 90 y 95 %, respectivamente, para todo el rango de concentraciones de CO<sub>2</sub> (0.04 a 0.25 en fracción molar) en la corriente de alimentación fresca.

Como resultado, el problema de optimización provee:

- $\overline{TAC}$  mínimo y su distribución entre CAPEX y OPEX, para cada proceso (k).
- Número óptimo de etapas de membranas.
- Número óptimo de trenes de absorción química.
- Valores óptimos de temperatura, presión, composición y caudales de flujo de todas las corrientes.
- Valor óptimo de área de membrana requerida en cada etapa.

- Altura y diámetro óptimos de las torres absorbedora y desorbedora de cada tren.
- Valor óptimo de potencia requerida por cada unidad de compresión, bombeo y recuperada por el expansor.
- Valor óptimo de área de transferencia de calor (HTA) de todas las unidades de proceso y caudal óptimo necesario de agua de enfriamiento.

#### 4.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En primer lugar, antes de resolver el modelo matemático correspondiente al sistema híbrido, se procedió a resolver el modelo pero para cada proceso por separado con el objetivo de comparar cuantitativamente el costo total asociado a cada uno de los procesos operando en forma desacoplada en todo el rango de composiciones del gas a tratar. Luego, dichos valores de costos serán utilizados para compararlos con aquéllos obtenidos por el proceso híbrido. En todos los casos, la composición de la alimentación varía desde 0.04 hasta 0.25 y se adopta un 90% de recuperación y 95% de concentración en la corriente rica en  $\text{CO}_2$  ( $F^{out}$ ).

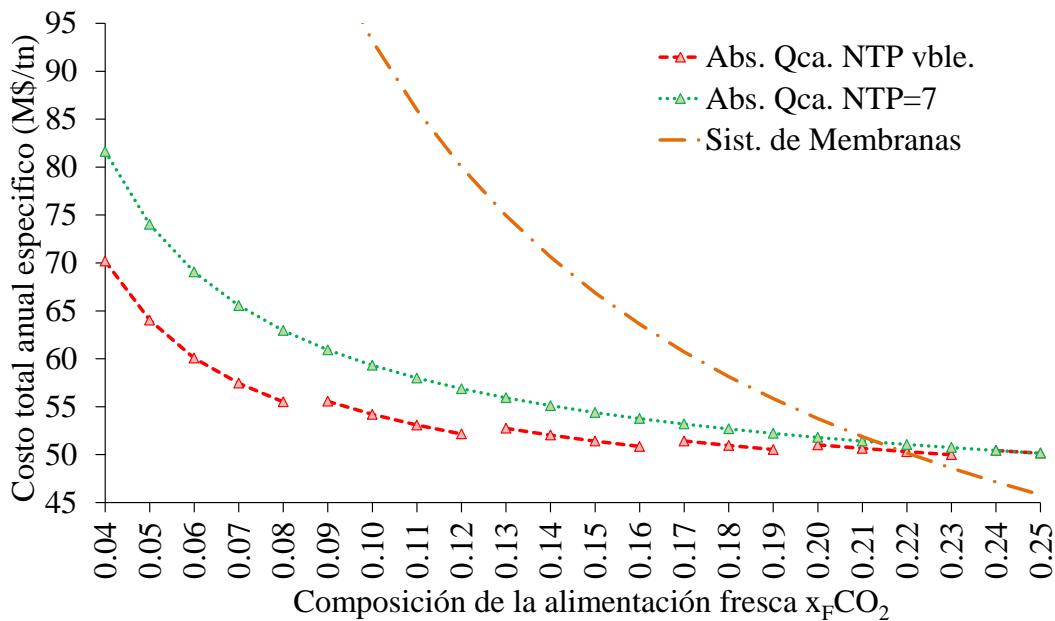


Figura 4.4 Costo total anual específico de los sistemas independientes (absorción química y membranas)

---

La Figura 4.4 presenta los valores óptimos del costo total anual específico  $\overline{TAC}$  en función de la composición de la alimentación fresca para cada una de las tecnologías: a) absorción química considerando una configuración fija con 7 trenes operando en paralelo (NTP=7); b) absorción química considerando el número de trenes como variable entera de optimización y c) sistema de separación por membranas.

Como se puede observar en la Figura 4.4, el costo total anual específico, expresado en millones de dólares por tonelada de CO<sub>2</sub> capturado, disminuye con el aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> en la alimentación fresca (expresada en fracción molar) independientemente de la tecnología. Por otro lado, se puede apreciar que la tecnología de separación depende fuertemente de la composición en la corriente de alimentación. Los resultados de la Figura 4.4 indican claramente que el sistema de absorción química es económicamente más conveniente en el rango de concentraciones de 0.04 a 0.21 mientras que el sistema de membranas es más competitivo para concentraciones superiores a 0.22. Específicamente, con una composición de la alimentación fresca de 15 % de CO<sub>2</sub> el costo total anual específico del sistema de membranas (66.88 M\$/tn) es 30.1 % mayor que el de absorción química con una configuración óptima de 4 trenes (51.41 M\$/tn). Por el contrario, para  $x_F\text{CO}_2=0.23$  el  $\overline{TAC}$  del sistema de membranas (48.59 M\$/tn) es 2.8 % inferior al de absorción (50.00 M\$/tn).

A partir del modelo de la superestructura del proceso de separación por membranas y considerando el modelo de costos implementado en este capítulo se observa que, en todo el rango de concentraciones analizado, para alcanzar una recuperación de 90 % y una concentración de al menos 95 %, la configuración óptima corresponde a un sistema de dos membranas con reciclo. La configuración óptima obtenida en este caso (90 % de recuperación y 95 % de concentración) difiere de la obtenida en el Capítulo 3 (configuración de tres etapas con reciclo) simplemente por las modificaciones incluidas en el modelo de costo en este capítulo con la intención de que las soluciones obtenidas puedan ser comparadas con las obtenidas por el sistema de absorción química con aminas. Por ejemplo, el costo correspondiente al sistema de compresión final en el capítulo anterior se calculaba en forma simplificada -el costo de inversión del sistema de compresión final estaba incluido en el costo de inversión de los compresores del sistema de

---

captura basado en membranas ( $I_C$ ) en la Ec. (3.40), y variaba en forma lineal con la potencia total ( $W_{CO_2C}$ ) requerida para comprimir el caudal de la corriente rica en  $CO_2$  ( $M_{CO_2}$ ) hasta su presión final; mientras que el costo de operación y mantenimiento se calculaba en función de éste, Ec. (3.45)- y fue reemplazado por un cálculo más detallado utilizando la misma ecuación de costo de compresión que en el proceso de absorción. Precisamente, el costo del sistema de compresión final considerado en este capítulo está discriminado en términos de costos de inversión -que incluyen el costo de los intercambiadores de las etapas de inter-enfriamiento, bomba de  $CO_2$  y compresores- y costo de operación y mantenimiento (teniendo en cuenta el costo de mano de obra operativa, costo operativo variable y costo de adquisición de equipos).

Respecto a la absorción química, al considerar el número de trenes como variable de optimización, se observa que cuanto menor es la composición de la alimentación fresca menor es el número óptimo de trenes para alcanzar la recuperación deseada (90 %) a un mínimo costo total. Para los rangos  $0.04 \leq x_F CO_2 \leq 0.08$ ,  $0.09 \leq x_F CO_2 \leq 0.12$ ,  $0.13 \leq x_F CO_2 \leq 0.16$ ,  $0.17 \leq x_F CO_2 \leq 0.19$ ,  $0.20 \leq x_F CO_2 \leq 0.23$  y  $0.24 \leq x_F CO_2 \leq 0.25$  se requieren dos, tres, cuatro, cinco, seis y siete trenes de absorción en paralelo, respectivamente.

En la Figura 4.5 se indica, además de los costos de los sistemas independientes, el costo total anual específico del sistema híbrido (sistema de membranas seguido de absorción química, Figura 4.1). Se observa claramente que el modelo selecciona la separación por absorción química en el rango de concentraciones de  $CO_2$  ( $x_F CO_2$ ) de 0.04 hasta 0.18 mientras que a partir de  $x_F CO_2 = 0.19$  el sistema híbrido es económicamente el más competitivo. En este último rango de concentraciones, la configuración óptima del sistema híbrido es de dos membranas con recirculación acoplada a tres trenes en paralelo de absorción química. A medida que se incrementa la fracción molar de  $CO_2$  en la alimentación fresca, aumentan las diferencias de costos entre el híbrido y los sistemas desacoplados. Por ejemplo, para  $x_F CO_2 = 0.19$  el  $\overline{TAC}$  del sistema híbrido (50.06 M\$/tn) es 0.94% menor que el de absorción (50.53 M\$/tn) y 11.53% menor que el de membranas (55.84 M\$/tn) mientras que para  $x_F CO_2 = 0.23$ , estas diferencias se incrementan a 13.41% y 10.23% respectivamente.

---

Según lo presentado en la sección 4.3.2 -Ecuación (4.12)-, el costo total anual se obtiene de sumar el costo total anual del sistema de membranas ( $TAC_m$ ), el de absorción química ( $TAC_a$ ) y el de compresión final ( $TAC_c$ ). En las Fig. 4.5 a 4.7 se muestran, respectivamente, las distribuciones de costos totales, de inversión y de operación para composiciones de  $CO_2$  mayores a 0.15.

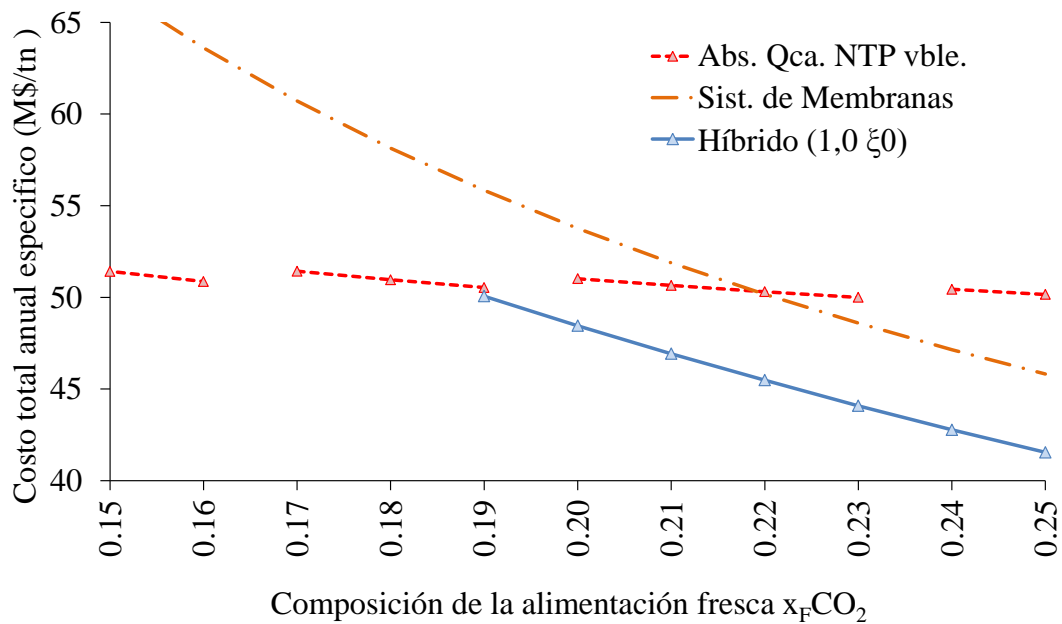


Figura 4.5. Comparación del costo total anual específico del sistema híbrido y los sistemas independientes.

En las Tabla 4.7 y Tabla 4.8 se detallan los costos de servicios auxiliares (agua de enfriamiento, solvente, vapor y energía eléctrica) y los costos de inversión por equipo y por proceso para distintas composiciones de alimentación fresca. En la absorción química el ítem “columnas” incluye los costos de inversión de empaques y recipientes de las columnas de absorción (ABS) y regeneración (REG), rehervidores (REB) y condensadores (CON); “intercambiadores” se refiere al costo de economizadores (AAE) y enfriadores de amina (AWE) y el ítem “otros” incluye los costos de sopladores (BLO), bombas de solvente (RAP) y tanques de reposición de agua y solvente (T1 y T2). En lo referente a los costos de servicios auxiliares (Tabla 4.7), los más representativos son el del vapor en el sistema de aminas y el de energía eléctrica en la separación por membranas y la compresión.

Para una mayor claridad, se analizarán en una primera instancia los resultados óptimos para concentraciones de  $\text{CO}_2$  inferiores al 19% en las que la configuración óptima excluye el sistema híbrido ( $\text{TAC}_m = 0$ ), es decir la absorción química como sistema independiente resulta en costos totales específicos más bajos que el sistema híbrido.

En la Figura 4.6 se observa que para  $0.15 \leq x_{\text{F}}\text{CO}_2 \leq 0.18$ , el costo anual total (TAC) está conformado por el costo del sistema de absorción ( $\text{TAC}_a$ ) y el de compresión ( $\text{TAC}_c$ ), los cuales representan alrededor del 73 y 21% del TAC, respectivamente. Aquí el número óptimo de trenes de absorción es 5 para  $x_{\text{F}}\text{CO}_2 = 0.17$  y  $0.18$  y 4 para  $x_{\text{F}}\text{CO}_2 = 0.15$  y  $0.16$ . Se observa además que, si se siguiera la tendencia del costo total del proceso de absorción química + compresión, los costos totales se incrementarían considerablemente. De las Figura 4.7 y Figura 4.8 se desprende que el costo operativo variable es notablemente mayor que el costo de adquisición de equipos (anualizado).

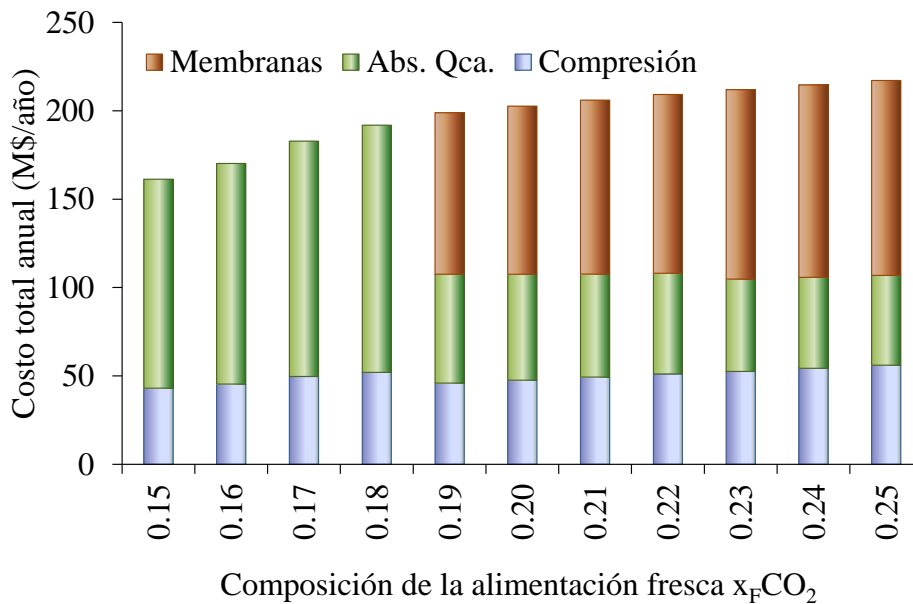


Figura 4.6. Distribución del costo total anual en función de la composición de la alimentación fresca.

Por su parte, a partir de los valores listados en Tabla 4.7 se puede observar que el vapor representa en promedio el 61.82 % del costo de operación variable y 19.07 % corresponde al costo de la energía eléctrica en la etapa de compresión. Con excepción del costo de energía eléctrica en

---

la absorción química, el costo de los demás servicios auxiliares se incrementa con el incremento de la composición de CO<sub>2</sub> en la alimentación.

Los valores presentados en la Tabla 4.8 indican que las columnas de absorción y regeneración representan alrededor del 33 % del costo de adquisición de equipos mientras que los compresores el 38.55 %. El costo de adquisición de todos los equipos se incrementa con el incremento de CO<sub>2</sub> en la alimentación.

En la Figura 4.9 se observa claramente que para la recuperación deseada (90 %) y con el objeto de disminuir el costo total específico, el proceso de absorción química tiende a alcanzar el valor mínimo de concentración definido como restricción (95 %).

De aquí en adelante se describirán los resultados en el rango de concentraciones en el que es económicamente más conveniente el sistema híbrido ( $0.19 \leq x_F \text{CO}_2 \leq 0.25$ ).

En la Figura 4.6 se observa que el costo total anual se incrementa de 198.87 M\$/año para  $x_F \text{CO}_2 = 0.19$  a 217.12 M\$/año para  $x_F \text{CO}_2 = 0.25$ . En promedio, 48.7 % corresponde al costo total del sistema de membranas, 26.9 % al de absorción química y 24.4 % al de compresión.

Por otro lado, tanto el costo de adquisición de equipos (anualizado) como el costo operativo variable se incrementan con el aumento de concentración de CO<sub>2</sub> en la alimentación (Figura 4.7 y Figura 4.8). Específicamente el incremento del costo de inversión es de 11.3 % (de 15.3 a 17.1 M\$/año) y el del costo operativo variables es de 7.7 % (108.1 M\$/año a 116.4 M\$/año).

Se observa claramente que el costo operativo variable es alrededor de 7 veces el costo de adquisición de equipos. De esta manera, si bien el costo de inversión del sistema híbrido se incrementa en al menos 70% ( $x_F \text{CO}_2 = 0.19$ ) respecto al costo de inversión del sistema de absorción química ( $x_F \text{CO}_2 = 0.18$ ), el costo de operación, que es el más representativo, disminuye 19.5 % (de 134.2 a 108.1 M\$/año para  $x_F \text{CO}_2 = 0.19$  y  $x_F \text{CO}_2 = 0.18$ , respectivamente).

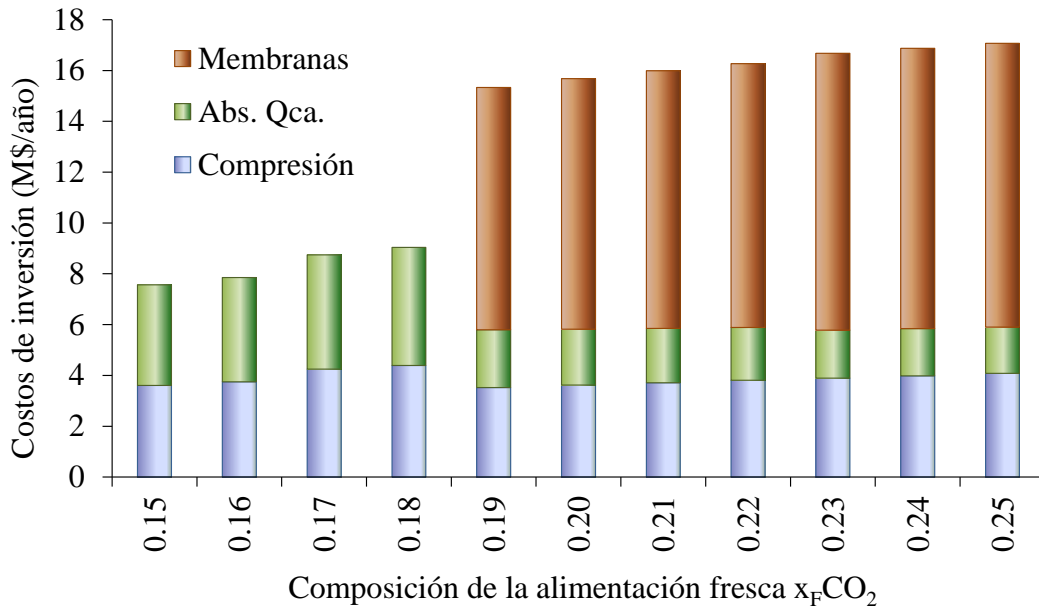


Figura 4.7. Distribución de los costos de inversión ( $I_{k,eq}$ ) en función de la composición de la alimentación fresca.

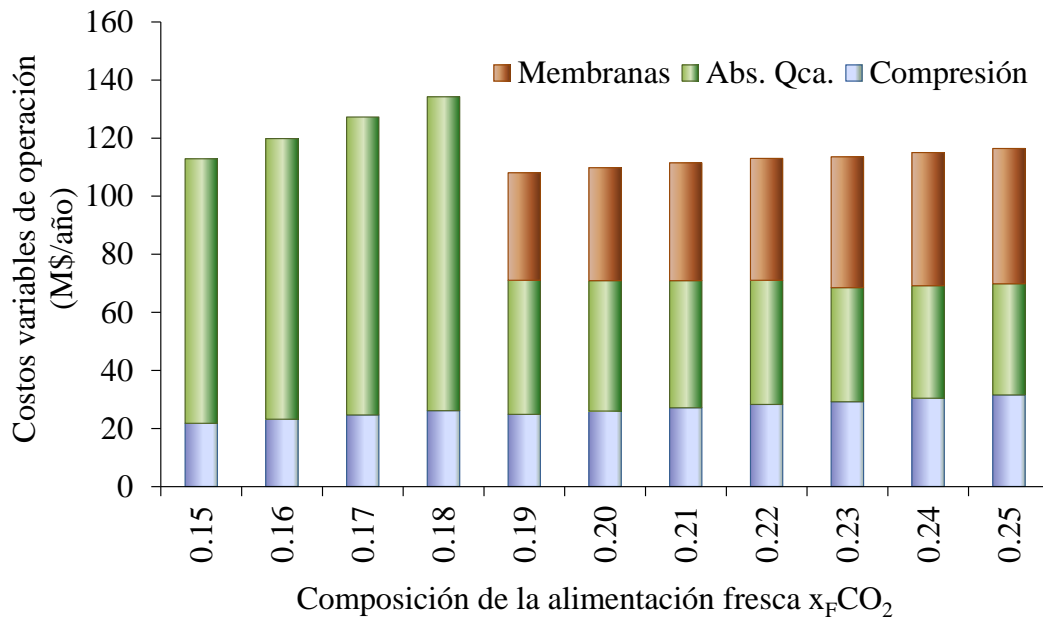


Figura 4.8. Distribución del costo operativo variable (VOC) en función de la composición de la alimentación fresca.



En la Figura 4.9 se grafican, para cada composición de la alimentación fresca, la concentración y recuperación óptimas de cada sistema y se observa que, para alcanzar el 95% de concentración final, el sistema tiende a incrementar la concentración del permeado y disminuir la de la corriente a la salida del condensador (absorción química). Por otro lado, para lograr un 90% de recuperación final, las recuperaciones por proceso disminuyen a medida que se incrementa la composición de la alimentación.

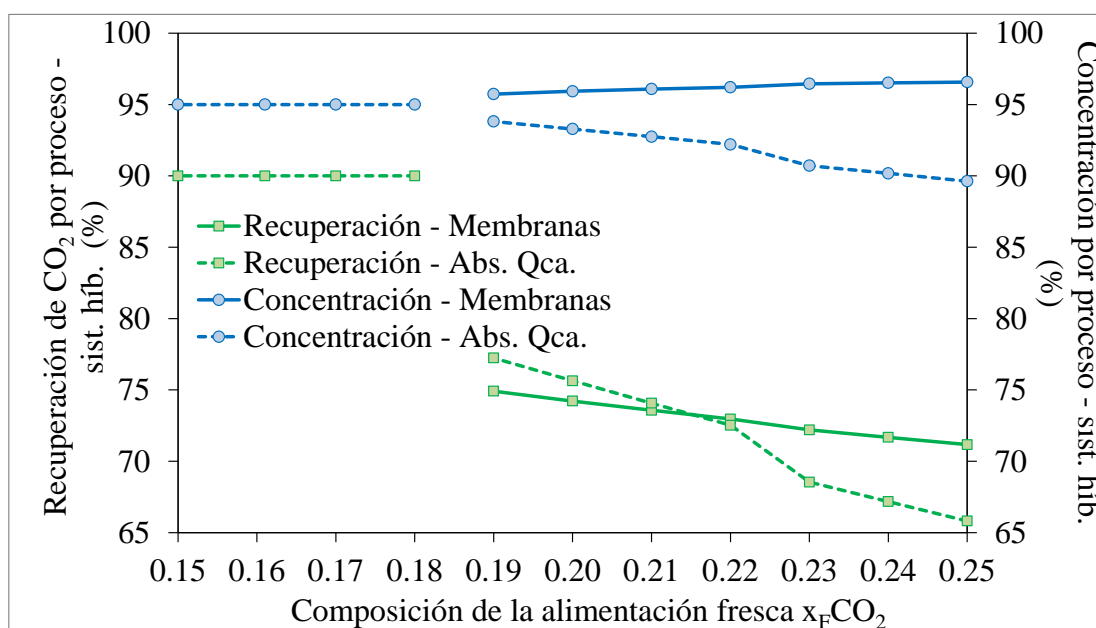


Figura 4.9. Recuperación y concentración de los componentes del sistema híbrido

El incremento de la concentración del permeado con el aumento de la cantidad de  $\text{CO}_2$  en la alimentación, trae aparejado un incremento en los tamaños de los equipos y consecuentemente en el capital de inversión del sistema de membranas (aumenta desde 9.5 hasta 11.2 M\$/año). Exactamente lo opuesto se observa en el proceso de absorción química ya que al disminuir la concentración y la recuperación disminuye la inversión desde 2.3 hasta 1.8 M\$/año. De manera similar, el costo operativo variable asociado a la operación de la separación por membranas ( $\text{VOC}_m$ ) se incrementa un 25.8% (desde 37.0 hasta 46.6 M\$/año) ya que se incrementa el consumo de servicios auxiliares mientras que en la absorción química el costo operativo variable ( $\text{VOC}_a$ ) disminuye un 17.2% (desde 46.2 hasta 38.3 M\$/año).

Por su parte, los valores de costos asociados a los consumos de vapor para la regeneración de la amina, energía eléctrica requerida por el sistema de membranas y por la sección de compresión representan, respectivamente, alrededor del 28.08%, 35.79% y 24.64% del costo operativo variable total (VOC). El costo de servicios auxiliares en la etapa de compresión y en la separación por membranas se incrementa con el aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> en la alimentación mientras que en la absorción química, en general, disminuye.

Los costos de adquisición de equipos más importantes son los de las columnas (absorción química), los compresores finales (compresión) y los de las membranas y los expansores y compresores (separación por membranas).

Tabla 4.7. Costos de servicios auxiliares (M\$/año) para distintas composiciones de la alimentación fresca.

$x_F\text{CO}_2 \rightarrow$	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,2	0,21	0,22	0,23	0,24	0,25
<b>Absorción química</b>											
Agua de enfriamiento	3,373	3,553	3,763	3,940	1,835	1,827	1,822	1,820	1,647	1,656	1,665
Solvente	14,651	15,628	16,605	17,582	7,004	6,749	6,524	6,321	5,464	5,359	5,256
Energía eléctrica	3,506	3,479	3,442	3,432	2,513	2,299	2,119	1,962	3,393	3,192	3,006
Vapor	69,590	73,979	78,765	83,166	34,865	34,017	33,306	32,699	28,732	28,535	28,339
<b>Membranas</b>											
Energía eléctrica	-	-	-	-	35,282	37,116	38,662	39,980	42,983	43,701	44,347
Agua de enfriamiento	-	-	-	-	0,742	0,778	0,809	0,835	0,895	0,909	0,921
Membranas	-	-	-	-	0,980	1,036	1,087	1,134	1,215	1,253	1,290
<b>Compresión</b>											
Energía eléctrica	21,424	22,852	24,279	25,707	24,447	25,560	26,681	27,807	28,754	29,906	31,058
Agua de enfriamiento	0,313	0,333	0,357	0,377	0,385	0,405	0,424	0,444	0,464	0,483	0,503

Por su parte, el costo de las columnas representa, en promedio, un 7.49 % del costo de adquisición de equipos mientras que el costo de membranas un 17.35 %. El mayor aporte está dado

por los compresores finales (18.37 %) y los expansores y compresores en la separación por membranas (44.90 %). El costo de adquisición de todos los equipos en la separación por membranas y en la compresión se incrementa con el incremento de CO<sub>2</sub> en la alimentación.

Finalmente, la Figura 4.10 presenta un diagrama de flujo correspondiente a la solución óptima obtenida para  $x_{F\text{CO}_2} = 0.19$  detallando flujos, temperaturas, presiones y composiciones de todas las corrientes, así como los valores de las variables de diseño tales como áreas de transferencia de calor, capacidades de los compresores, bombas, diámetro y altura de las columnas de absorción y regeneración, entre otras.

Tabla 4.8. Costos de inversión (M\$/año) para distintas composiciones de la alimentación fresca.

	0.15	0.16	0.17	0.18	0.19	0.2	0.21	0.22	0.23	0.24	0.25
<b>Absorción química</b>											
Columnas	2,531	2,617	2,851	2,944	1,429	1,357	1,297	1,245	1,079	1,048	1,019
Intercambia- dores	1,071	1,119	1,234	1,282	0,615	0,616	0,617	0,618	0,564	0,567	0,570
Otros	0,363	0,370	0,411	0,418	0,235	0,227	0,219	0,211	0,246	0,239	0,233
<b>Membranas</b>											
Membranas	-	-	-	-	2,428	2,565	2,691	2,809	3,009	3,103	3,194
Intercambia- dores	-	-	-	-	0,270	0,280	0,289	0,297	0,312	0,317	0,322
Compresores y expansores	-	-	-	-	6,836	7,018	7,162	7,278	7,573	7,616	7,651
<b>Compresión</b>											
Compresores	2,885	2,999	3,400	3,519	2,774	2,849	2,923	2,996	3,056	3,128	3,200
Bombas de CO <sub>2</sub>	0,576	0,599	0,679	0,703	0,598	0,617	0,635	0,653	0,670	0,688	0,705
Intercambia- dores	0,139	0,145	0,164	0,170	0,145	0,149	0,154	0,159	0,163	0,167	0,172

En el diagrama de flujo se observa que una parte de la alimentación (5.62 kmol/s) se envía directamente hacia el mezclador  $Mx^F$  mientras que el resto alimenta al sistema de membranas (16.71 kmol/s), el cual opera a una presión máxima de 0.6320 MPa con una recirculación total del retenido de la segunda membrana hacia la primera. Similarmente a los resultados obtenidos en el Capítulo 3, el área de la primera membrana (4470.50  $\text{dam}^2$ ) es superior a la de la segunda (431.88  $\text{dam}^2$ ). La primera alcanza una recuperación del 77.29 % mientras que la segunda es de 87.74 %. De esta manera, el sistema de separación con membranas con recirculación alcanza una recuperación neta de 74.91 %.

Por su parte, cada tren de absorción alcanza una recuperación de 77.24% de  $\text{CO}_2$ . Las columnas de absorción y desorción presentan, respectivamente, un diámetro óptimo de 10.85 m y 4.32 m y una altura óptima de 18.41 m y 11.59 m .

El flujo que alimenta el sistema de aminas (19.84 kmol/s, 9.39% de  $\text{CO}_2$ ) se divide para alimentar tres trenes idénticos de absorción+compresión dispuestos en paralelo. Cada tren de compresión (5 etapas con interenfriamiento) es alimentado por una fracción (tercera parte) del permeado de la segunda membrana (2.48 kmol/s, 95.73% de  $\text{CO}_2$ ) y el flujo de salida del condensador del sistema de aminas (0.51 kmol/s; 93.81%  $\text{CO}_2$ ) alcanzando de esta manera el 95% de concentración impuesto como cota inferior en el modelo (indicado con dos asteriscos en la Figura 4.10).

Finalmente, la corriente concentrada de  $\text{CO}_2$  con una concentración de 97.17 % y una presión de 13.79 MPa se envía para su posterior transporte y/o almacenamiento.

A continuación, la Tabla 4.9 reporta la distribución de los costos correspondientes al diagrama de flujo presentado en la Figura 4.10. Como se puede observar, el OPEX representa el 61.35% del TAC; 50.29 M\$/año se consumen en el sistema de absorción química, 43.74 M\$/año en el sistema de separación por membranas y 28.35 M\$/año en la compresión final. El CAPEX (76.50 M\$/año) está conformado por 14.86% (11.37 M\$/año), 22.94% (17.55 M\$/año) y 62.18 % (47.57 M\$/año) del CAPEX del sistema de aminas, membranas y compresión, respectivamente.

---

Tabla 4.9. Distribución de costos para una alimentación con 19% de CO<sub>2</sub>

<b>Costo anual total específico</b>	<b>50.06</b>	<b>M\$/tn</b>
<b>TAC (costo total anual)</b>	<b>198.87</b>	<b>M\$/año</b>
<b>CAPEX</b>	<b>76.50</b>	<b>M\$/año</b>
<i>Costos directos de fabricación</i>	<i>41.21</i>	<i>M\$/año</i>
Costo de adquisición de equipos	15.33	M\$/año
Instalación de equipos	8.09	M\$/año
Instrumentación y control	3.07	M\$/año
Tuberías	6.13	M\$/año
Instalación eléctrica	1.69	M\$/año
Construcción	1.53	M\$/año
Mejoramiento del terreno	1.53	M\$/año
Instalación de servicios	3.07	M\$/año
Terreno	0.77	M\$/año
<i>Costos indirectos de fabricación</i>	<i>15.45</i>	<i>M\$/año</i>
Ingeniería	4.12	M\$/año
Gastos de construcción	4.12	M\$/año
Tarifa del contratista	0.21	M\$/año
Contingencia	7.01	M\$/año
<i>Inversión de capital fijo</i>	<i>56.66</i>	<i>M\$/año</i>
Capital de trabajo	14,16	M\$/año
Costo de puesta en marcha + costo de MEA	5,67	M\$/año
<b>OPEX</b>	<b>122.37</b>	<b>M\$/año</b>
<i>Cargos fijos</i>	<i>1.70</i>	<i>M\$/año</i>
Impuestos locales	1.13	M\$/año
Seguro	0.57	M\$/año
<i>Costos directos de producción</i>	<i>112.05</i>	<i>M\$/año</i>
Costo de operación variable (VOC)	108.05	M\$/año
Mantenimiento	2.27	M\$/año
Costo de mano de obra operativa (OL)	0.51	M\$/año
Trabajo de supervisión y soporte	0.83	M\$/año
Materiales de operación	0.34	M\$/año
Cargos de laboratorio	0.05	M\$/año
<i>Costos generales de planta</i>	<i>2.17</i>	<i>M\$/año</i>
<i>Gastos generales</i>	<i>6.45</i>	<i>M\$/año</i>
Costos administrativos	0.08	M\$/año
Costos de marketing y distribución	0.58	M\$/año
Costos R&D	5.80	M\$/año

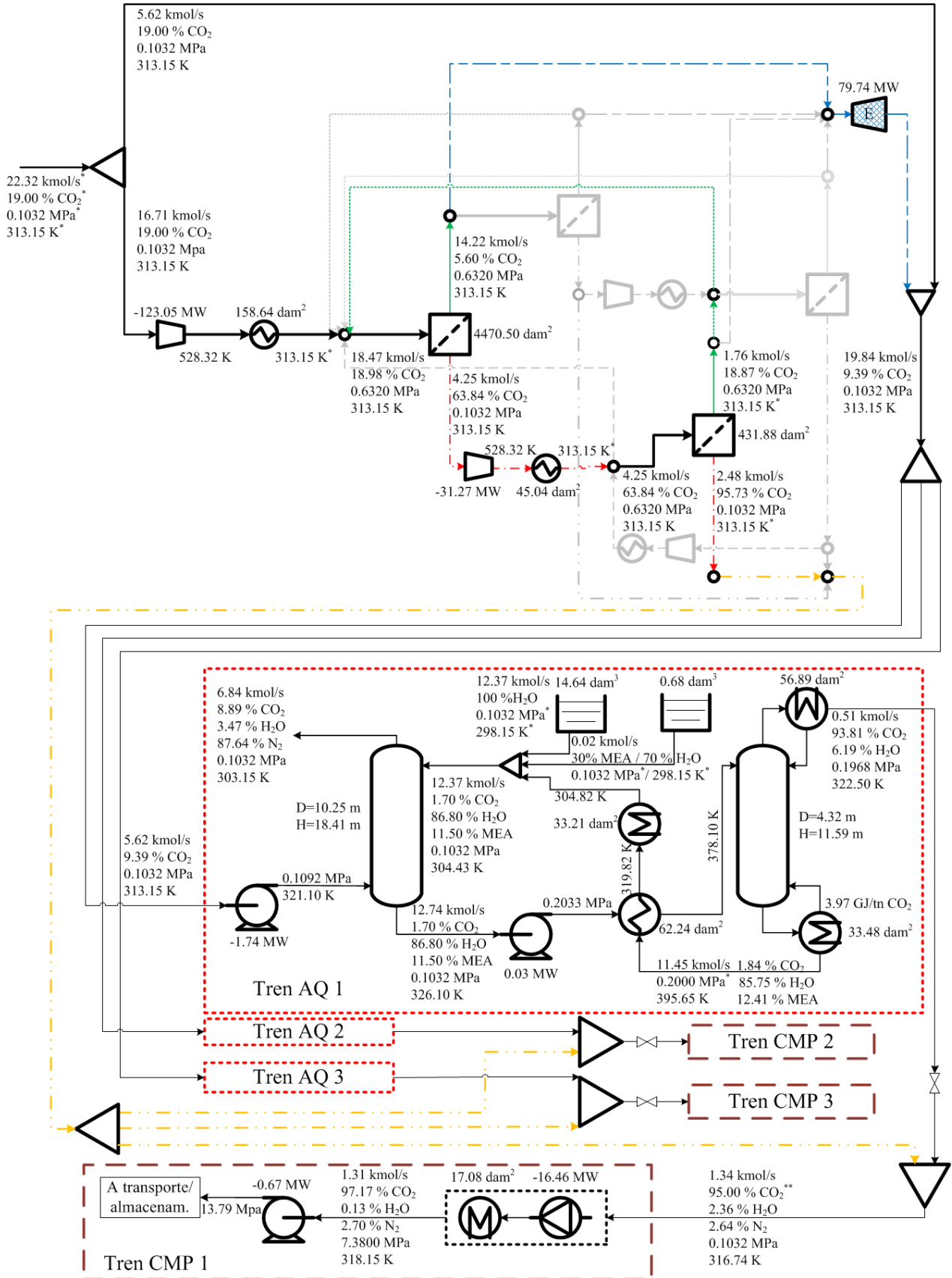


Figura 4.10. Flujos y dimensiones del sistema híbrido óptimo para una alimentación fresca con 19% de CO<sub>2</sub>

---

## 4.6 CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

En este capítulo se presentó un modelo matemático MINLP correspondiente a una superestructura que embebe diferentes configuraciones alternativas para el sistema de membrana y que además considera la posibilidad de seleccionar: a) el proceso de membrana o b) el proceso de absorción o c) un proceso híbrido que resulte de la combinación de los anteriores. A su vez en caso de seleccionar el proceso de absorción el modelo también debe indicar el número de trenes de absorción/desorción requerido para alcanzar las metas de recuperación y concentración establecidas. Los modelos utilizados para describir cada uno de los equipos componentes son lo suficientemente detallados para obtener un diseño preliminar de sistemas híbridos para la captura de CO<sub>2</sub> presentes en gases de combustión.

El modelo fue resuelto variando en forma sistemática la composición de ingreso del gas a tratar y así poder obtener las configuraciones óptimas correspondientes, además de los tamaños de equipos y sus condiciones de operación. Para un nivel de recuperación 90 % de CO<sub>2</sub> con una concentración 95 % de CO<sub>2</sub> los resultados obtenidos indicaron que para tratar un caudal de 22.32 kmol/s el sistema óptimo de captura de CO<sub>2</sub> depende del rango de concentración del gas a tratar. Precisamente los resultados obtenidos indicaron que para el rango comprendido entre 0.04 y 0.18 el sistema óptimo de captura de CO<sub>2</sub> resulto ser el proceso de absorción química mientras que para el rango comprendido entre 0.19 y 0.25 la configuración óptima resulto ser el sistema híbrido conformado por dos membranas en serie y con recirculación del retenido de la segunda etapa a la primera acopladas a tres trenes en paralelo de absorción química.

En resumen el modelo matemático propuesto permite determinar sistemáticamente las configuraciones óptimas del sistema híbrido (membrana + absorción) en función de la concentración de CO<sub>2</sub> de la corriente de gas a tratar, además de obtener los tamaños de todas las unidades de proceso y sus condiciones óptimas de operación, lo cual constituye un avance significativo en el área de captura de CO<sub>2</sub>.

---

## NOMENCLATURA

La nomenclatura correspondiente al sistema de membranas es idéntica a la presentada en el capítulo anterior (Capítulo 3). Es por este motivo que a continuación solo se detalla la nomenclatura correspondiente a las variables y equipos introducidos en el presente capítulo.

$C_{eq}^0$	Costo del equipo $eq$ de referencia
$Cap_{eq}$	Capacidad del equipo $eq$
$Cap_{eq}^0$	Capacidad del equipo $eq$ de referencia
$CAPEX_k$	Capital total de inversión de la tecnología $k$ [M\$]
$CRF$	Factor de recupero de capital [ $\text{año}^{-1}$ ]
D	Divisor de flujo
$DC_k$	Costos directos de fabricación correspondiente a la tecnología $k$ [M\$]
F	Flujo de gas [ $\text{mol s}^{-1}$ ]
$FCI_k$	Capital de inversión fijo correspondiente a la tecnología $k$ [M\$]
G	Flujo de gas [ $\text{mol s}^{-1}$ ]
H	Entalpía [ $\text{J mol}^{-1}$ ]
$IC_k$	Costos indirectos de fabricación correspondiente a la tecnología $k$ [M\$]
$I_{k,eq}$	Costos de inversión por equipo $eq$ correspondiente a la tecnología $k$ [M\$]
$int$	Interés anual [ $\text{año}^{-1}$ ]
L	Flujo [ $\text{mol s}^{-1}$ ]
$L_{S,eq}$	Número de operadores por turno S por equipo $eq$
$L_{Y,op}$	Cantidad de trabajo operativo que un operador realiza durante un año
$m_{CO_2}$	Cantidad de $CO_2$ capturada [ $\text{tn hr}^{-1}$ ]

---



---

$M_k$	Mantenimiento correspondiente a la tecnología $k$
$M_x$	Mezclador de flujos
$n$	Tiempo de vida útil de la planta [años]
$N_{eq}$	Cantidad de equipos $eq$ de un mismo tipo [adimensional]
$OH$	Tiempo de operación de la planta [ $\text{hr año}^{-1}$ ]
$OL_k$	Costo de mano de obra operativa correspondiente a la tecnología $k$ [ $\text{\$ año}^{-1}$ ]
$OPEX_k$	Costo de operación y mantenimiento total en base anual correspondiente a la tecnología $k$
$PC_k$	Costo de adquisición de equipos correspondiente a la tecnología $k$ [M\\$]
$PSA_l$	Precio unitario del servicio auxiliar $l$
$R_{CO_2}$	Recuperación de $CO_2$ del sistema [adimensional]
$S_{op}$	Salario anual de un operario [ $\text{\$ año}^{-1}$ ]
$S_k$	Trabajo de supervisión y soporte correspondiente a la tecnología $k$
$\overline{TAC}$	Costo total anual específico [ $\text{M\$ (tnCO}_2\text{)}^{-1}$ ]
$TAC_k$	Costo total anual de cada tecnología $k$ [ $\text{M\$ año}^{-1}$ ]
$t_k$	Número de turnos operativos de la planta por año requerido por la tecnología $k$
$VOC_k$	Costo operativo variable por tecnología $k$
$Y_{l,k}$	Cosumo anual del servicio auxiliar $l$ correspondiente a la tecnología $k$

### **Subíndices**

0	Alimentación/Entrada
1	Etapas inferior de la columna de absorción/regeneración (fondo)
$eq$	Equipo
G	Referido al flujo gaseoso

---

<i>i</i>	Componentes de la corriente: CO <sub>2</sub> , MEA, H <sub>2</sub> O, MEAH <sup>+</sup> , MEACOO <sup>-</sup> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup>
<i>k</i>	Sistema bajo estudio: <i>a</i> =Absorción química, <i>m</i> = sistema de membranas, <i>c</i> =sistema de compresión final de CO <sub>2</sub>
L	Referido al flujo líquido
<i>l</i>	Servicios auxiliares: electricidad, agua de enfriamiento, vapor de baja presión, reposición de amina, reposición de agua e inhibidores, reposición de membranas.
NTP	Número de trenes
<i>op</i>	Referido a los operadores/operarios
out	Salida
S	Referido al turno
Y	Referido al año
Z	Etapas superior de la columna de absorción/regeneración (tope)

### ***Superíndices***

0	Entrada
A	Torre de absorción
A0	Alimentación del sistema de absorción química con aminas
AAE	Intercambiador amina-amina
AWE	Enfriador amina pobre
CON	Condensador
E	Expansor
F	Alimentación
F0	Alimentación fresca al sistema de captura, gases efluentes de la planta de generación

---

---

F1	Alimentación fresca al sistema de absorción química con MEA
H <sub>2</sub> O	Flujo de agua
hib	Referente al sistema híbrido de captura
MEA	Flujo de monoetanol amina
out	Salida
P	Referente al permeado
REB	Rehervidor
REG	Torre de regeneración

### ***Letras griegas***

$\delta$	Coefficiente de costos [adimensional]
----------	---------------------------------------

### ***Equipos***

[AAE]	Intercambiadores amina amina
[ABS]	Torres de absorción
[AWE]	Enfriadores de la corriente de amina pobre
[BLO]	Sopladores
[CMP]	Compresores
[CND]	Condensadores
[CO <sub>2</sub> E]	Conjunto de inter-enfriadores de la etapa de compresión
[CO <sub>2</sub> P]	Bombas de CO <sub>2</sub>
[RAP]	Bombas de amina rica
[REB]	Rehervidores

[REG]	Torres de regeneración
[T1]	Tanques de reposición de agua
[T2]	Tanques de reposición de amina

---

# Capítulo 5

## Conclusiones y trabajos futuros

### 5.1 CONCLUSIONES

Este capítulo tiene por objetivo resumir las conclusiones y exponer las nuevas líneas de investigación que surgen a partir de los resultados presentados en esta tesis.

El desarrollo e implementación de modelos matemáticos para abordar la tarea de síntesis y diseño óptimo de procesos de captura de gases de efecto invernadero es una tarea compleja por la cantidad de ecuaciones y variables que deben considerarse; involucrando varias relaciones de compromiso, algunas de mayor peso que otras dependiendo del criterio de optimización empleado.

En cada capítulo de la tesis se estudió un proceso distinto de captura de CO<sub>2</sub>, abarcando procesos basados en adsorción, en especial con cambio de presión, procesos de separación basados en membranas, absorción química utilizando aminas y procesos híbridos. Estos últimos pueden estar conformados por dos o más de los procesos mencionados anteriormente, dependiendo de los valores de performance requeridos, como por ejemplo concentración y recuperación de CO<sub>2</sub>. El objetivo principal de la tesis es determinar sistemáticamente qué proceso de captura CO<sub>2</sub> es el óptimo para tratar corrientes de gases exhaustos derivadas de plantas de generación de energía a partir de combustibles fósiles, permitiendo obtener altas recuperaciones y concentraciones de CO<sub>2</sub> aptas para su posterior transporte y/o almacenamiento.

A continuación se resumen las principales conclusiones obtenidas en cada uno de los capítulos.

### 5.1.1 CAPÍTULO 2

Con el objeto de investigar la posible aplicación de los sistemas de adsorción utilizando zeolitas comerciales para la captura de  $\text{CO}_2$  en este capítulo se desarrolló un modelo matemático de simulación del proceso RPSA, basado en los primeros principios. Cabe destacarse que el proceso RPSA es un caso especial del proceso PSA. La principal diferencia es que los procesos RPSA requieren sólo una columna para ventear una corriente limpia a la atmósfera de manera continua (no constante), mientras que los procesos PSA convencionales requieren al menos dos columnas para asegurar un flujo continuo. Como consecuencia, el proceso RPSA es generalmente más intensivo desde el punto de vista energético que un PSA convencional; sin embargo, su operación es mucho más sencilla existiendo la posibilidad de lograrse importantes ahorros en costos de capital utilizando ciclos RPSA. Por ejemplo, la aplicación del proceso RPSA para la separación del oxígeno del aire resulta más atractivo que los procesos PSA. En este sentido, se propuso evaluar el potencial del proceso RPSA para la captura de  $\text{CO}_2$  a partir de una corriente compuesta por  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  utilizando una zeolita comercial 13X como adsorbente. Para esto, se realizaron diferentes simulaciones variando sistemáticamente el tiempo total de ciclo y la duración de cada etapa, la presión y temperatura de la corriente de alimentación, y la longitud de las columnas para predecir el rango alcanzable de concentración y recuperación de  $\text{CO}_2$  promediado en el ciclo, la productividad y la energía total requerida por el proceso RPSA considerando distintos arreglos de columnas de adsorción (serie, paralelo-serie).

La comparación de los resultados obtenidos de la simulación entre RPSA y los de PSA publicados por otros autores, arroja diferentes conclusiones. Para algunos resultados simulados, se observó que el proceso RPSA con zeolita 13X fueron similares a los reportados en la literatura utilizando ciclos convencionales de PSA. En particular, para tratar una corriente gaseosa con características similares, los resultados de la simulación del proceso RPSA considerando una única columna con tres etapas (presurización, enjuague y despresurización) y una duración total de ciclo de 12 s fueron análogos a los del proceso PSA utilizando una columna con cuatro etapas (alimentación, presurización, despresurización y purga) y una duración total de 260 s reportados por (Dantas et al., 2011).

---

---

Por otra parte, la performance del proceso RPSA usando zeolita 13X resultó inferior, en términos de concentración y recuperación de CO<sub>2</sub> alcanzable y potencia total requerida, a las obtenidas por un proceso de dos trenes PSA considerando vacío (VPSA).

Además se observó que, para una concentración no menor al 90 % de N<sub>2</sub> en la corriente de gas efluente "limpio" (producto) y con una sola columna RPSA, no se alcanzan valores altos de concentración y recuperación de CO<sub>2</sub> simultáneamente cuando se trata una alimentación de 15 % de CO<sub>2</sub>. En particular, para recuperaciones superiores al 75 % la concentración ronda en el 30 % de CO<sub>2</sub>. Luego se incorporó una segunda columna con el objetivo de mejorar la performance del proceso. Cabe resaltar aquí, que la corriente rica en CO<sub>2</sub> (desecho) debería llegar a tener concentraciones superiores al 75 % para el posterior transporte y/o almacenamiento. Sin embargo, para la nueva configuración, aun cuando la concentración alcanza valores cercanos al 60 %, la recuperación global disminuye hasta aproximadamente el 50 %. Es decir, que no se han encontrado resultados que cumplan los requerimientos mínimos de la corriente rica en CO<sub>2</sub>.

Los resultados presentados en este capítulo son útiles como punto de partida para comparar la performance del proceso RPSA con procesos basados en membranas (Capítulo 3) y en función de la comparación establecer los procesos candidatos para ser propuestos en sistemas híbridos (Capítulo 4).

### 5.1.2 CAPÍTULO 3

En este capítulo se abordó la optimización del proceso de captura de CO<sub>2</sub> generado en una planta de potencia de carbón mediante el empleo de membranas, considerando configuraciones multi-etapas.

Se propuso un modelo NLP para determinar sistemáticamente el número óptimo de etapas de membranas con sus correspondientes áreas, requerimientos de potencia, ubicación de corrientes de reciclo, y condiciones de operación para tratar una corriente de gas con un valor mínimo de costo total anual o máximo valor de eficiencia.

Para esto, se propuso una superestructura embebiendo numerosas configuraciones alternativas a partir de la cual debe seleccionarse la configuración óptima. El modelo resultante, que es de naturaleza combinatoria, es lo suficientemente robusto para investigar rangos amplios de

valores de recuperación y composición de CO<sub>2</sub>, considerar distintas funciones objetivo y diferentes especificaciones de la corriente a tratar (temperatura, composición y caudal).

Desde el punto de vista del modelado matemático, resulta interesante mencionar que el modelo NLP propuesto ha resultado ser lo suficientemente robusto para seleccionar el número óptimo de etapas (decisiones discretas) y para resolver todas las optimizaciones propuestas sin la necesidad de incluir variables binarias, las que llevarían a una formulación MINLP del modelo.

Los distintos casos de estudio incluyeron los caudales y composiciones considerados en el capítulo anterior. Los resultados indican que el número óptimo de etapas depende fuertemente de la concentración de CO<sub>2</sub> especificada. Para concentraciones de CO<sub>2</sub> comprendidas en el rango 90-93 %, la configuración óptima involucró dos etapas y una corriente de reciclo, para el rango 94-96 % involucra tres etapas y dos corrientes de reciclo y finalmente, para el rango 97-98 % de concentración, involucra las cuatro etapas propuestas en la superestructura manteniendo las dos corrientes de reciclo.

Los resultados de optimización fueron comparados con soluciones reportadas por otros autores (Zhai and Rubin, 2013) concluyendo que, para las mismas especificaciones de diseño, el costo total obtenido resultó ser menor que el asociado al caso tomado como de referencia en alrededor de 12 % (40.1 vs. 45.6 \$/tn<sub>CO2</sub>).

Además se concluyó que para las características de membrana consideradas (parámetros del modelo), no sólo es competitivo con el sistema de absorción química con aminas, sino que las configuraciones multi-etapas de membranas obtenidas resultaron ser mucho más eficientes que el proceso RPSA investigado en el Capítulo 2. Ciertamente para un mismo caudal a tratar (3700 mol/s) con una concentración de 15 % de CO<sub>2</sub> no fue posible alcanzar con el proceso RPSA concentraciones “relativamente” altas de recuperación y concentración de CO<sub>2</sub> en forma simultánea, como se pudo obtener mediante el proceso basado en membranas. Esta misma conclusión cualitativa se obtuvo para un caudal de gas a tratar mayor característico de plantas de 588MWg (22321.43 mol/s).

De acuerdo a nuestra experiencia y el comportamiento observado, se puede concluir que si bien el proceso RPSA podría llegar a “mejorar” los valores de recuperación y concentración mediante un diseño que se base en una optimización simultánea, dichas “mejoras” no serían significativas como para que dicho proceso se torne competitivo respecto al de membranas; y menos aún con el proceso de absorción química. Esta conclusión se soporta fuertemente en la comparación de la potencia eléctrica requerida por el(los) compresores en el proceso RPSA y

---



---

membranas, y la potencia equivalente del vapor usado para la regeneración del absorbente en el proceso de captura de CO<sub>2</sub> con absorción química.

En base a la comparación de resultados, se concluye que los procesos más atractivos para conformar procesos híbridos son el de membrana y el de absorción química, los cuales han sido abordados en el Capítulo 4.

### 5.1.3 CAPÍTULO 4

En primer lugar se realizó una revisión bibliográfica para conocer los últimos avances alcanzados sobre el estudio de procesos híbridos aplicados a la captura de CO<sub>2</sub>. Como resultado se pudo concluir que prácticamente no existen trabajos que traten sobre la optimización simultánea de sistemas híbridos mediante modelos matemáticos detallados y menos aun planteando modelos basados en superestructura.

En base a la comparación de los valores de performance obtenidos por los procesos RPSA (Capítulo 2) y membranas (Capítulo 3) y teniendo en cuenta que el proceso de absorción química con aminas es considerado uno de los más eficientes para la captura de CO<sub>2</sub>; se propuso investigar en este capítulo sistemas híbridos integrando membranas y el proceso de absorción química.

Desde el punto de vista del modelado matemático, este capítulo representa un avance importante respecto a lo que indica el estado del arte acerca de los sistemas híbridos para captura de CO<sub>2</sub>, ya que se desarrolló una herramienta computacional que permite determinar sistemáticamente las configuraciones y condiciones de operación económicamente óptimas en función de las condiciones de la corriente del gas a tratar (concentración, temperatura y caudal). Las configuraciones candidatas que se encuentran embebidas en el modelo matemático son numerosas, algunas de las cuales se listan a continuación:

1) *Proceso por membrana incluyendo múltiple-etapas operando en forma desacoplada.*

En nuestro caso, las configuraciones candidatas resultan de la combinación de 4 etapas conectadas de diferentes maneras a través de reciclos propuestos para las corrientes de retenido y permeado de una etapa hacia las restantes. Este proceso, en sí mismo, involucra numerosas configuraciones posibles.

- 2) *Proceso por absorción química utilizando monoetanolamina (MEA) como solvente operando en forma desacoplada.* Aquí, la decisión discreta está relacionada con la determinación del número de trenes de captura.
- 3) Sistema híbridos constituidos por la combinación de 1) y 2).

Aplicando el modelo propuesto para un caudal de gas a tratar de 22321.43 mol/s que se corresponde con una planta de 588 MWg; una recuperación de CO<sub>2</sub> del 90 % y una concentración deseada de CO<sub>2</sub> en la corriente rica de 95 %, se obtuvieron las configuraciones óptimas correspondientes a distintas concentraciones de CO<sub>2</sub> en la corriente de entrada, además de los tamaños óptimos de las unidades de proceso y condiciones de operación. Para el rango de concentraciones comprendidas entre 0.04 y 0.18 el proceso de absorción química resultó ser el óptimo desde el punto de vista económico (costo total anual específico mínimo) involucrando diferente número de trenes de absorción/desorción operando en paralelo dependiendo de la concentración (dos trenes para  $0.04 \leq x_{F\text{CO}_2} \leq 0.08$ , tres trenes para  $0.09 \leq x_{F\text{CO}_2} \leq 0.12$ , cuatro para  $0.13 \leq x_{F\text{CO}_2} \leq 0.16$  y cinco para  $0.17 \leq x_{F\text{CO}_2} \leq 0.18$ ). Por otra parte, en el rango de concentración comprendido entre 0.19 y 0.25 la configuración económicamente óptima resultó ser el sistema híbrido conformado por dos etapas de membranas conectadas en serie y con recirculación de retenido de la segunda etapa a la primera acopladas al proceso de absorción química conformado por tres trenes idénticos dispuestos en paralelo.

La contribución del costo de cada uno de los equipos al costo total de inversión y la contribución de los servicios auxiliares de calefacción y enfriamiento al costo total de operación fueron identificados en cada solución obtenida.

## 5.2 TRABAJOS FUTUROS

Los puntos específicos para considerar en el futuro básicamente responden a cuestiones de modelado matemático y cuestiones metodológicas de resolución, las cuales se describen brevemente a continuación.

---

---

Desde el punto de vista del modelado matemático se propone incorporar mayor nivel de detalle para el sistema de membrana. A continuación se mencionan algunas propuestas respecto a la rigurosidad del modelado.

- Relajar las hipótesis adoptadas para derivar los modelos matemáticos. Por ejemplo, el comportamiento ideal de los gases se extenderá a gases no ideales, considerando cambios en las funcionalidades de las fuerzas impulsoras respectivas a cada proceso, utilizando fugacidades en lugar de presiones parciales. Además, la inclusión de más componentes en la mezcla gaseosa, como ser  $O_2$  y  $H_2O$  permitirá evaluar cómo afectan los resultados presentados. En esta línea y para mayor rigurosidad, también se considerará la caída de presión a lo largo de las membranas así como la posibilidad de operar en vacío.
- Considerar la integración energética en cada uno de los procesos desacoplados y en el sistema híbrido. Por ejemplo, en el sistema por membranas, investigar si es conveniente que el retenido sea calentado con las corrientes que abandonan los compresores con el objetivo de lograr su expansión desde una mayor temperatura (mayor recuperación de potencia y en consecuencia menor requerimiento de potencia total neta) y las corrientes que abandonan los compresores demanden menores cantidades de agua de enfriamiento. La decisión final debiera incluir los costos de electricidad, área de transferencia de calor y de agua de enfriamiento.
- Extender apropiadamente la superestructura propuesta para el proceso de membranas, incluyendo mayor cantidad de etapas candidatas para aumentar el número de combinaciones posibles y así poder determinar si existen nuevas configuraciones óptimas.

En cuanto a los aspectos metodológicos, resultará interesante resolver las superestructuras planteadas para el sistema de membranas y proceso híbrido empleando un algoritmo de optimización global para garantizar la obtención de soluciones óptimas globales.

Por último, también resulta interesante aumentar las relaciones de compromiso entre las variables del modelo introduciendo en el problema de optimización otros aspectos no considerados, tales como operabilidad/disponibilidad.

La inclusión de análisis de ciclo de vida a los procesos estudiados también será un aspecto a tener en cuenta.

---



( $z=1, \dots, Z$ ) denota cada etapa, “ $x$ ” denota la fracción molar de los componentes “ $i$ ” presentes en las corrientes líquida (L) y gaseosa (G). El vapor circula en sentido ascendente desde la etapa  $z$  hacia la etapa  $z+1$ , mientras que el líquido desciende desde la etapa  $z$  a la etapa  $z-1$ . Las entalpías de las corrientes líquida y vapor se denotan por  $H_z^L$  y  $H_z^G$ , respectivamente.

Las ecuaciones (A.1) a (A.6) describen los balances de masa y energía en cada etapa genérica  $z$ . Las ecuaciones (A.7) hasta (A.14) representan el equilibrio de fases para el sistema reaccionante (reacciones R1 a R7; E1 a E3).

Finalmente, las restricciones Ecs. (A.15) a (A.27) se refieren al diseño de las columnas empacadas (diámetro, altura y caída de presión).

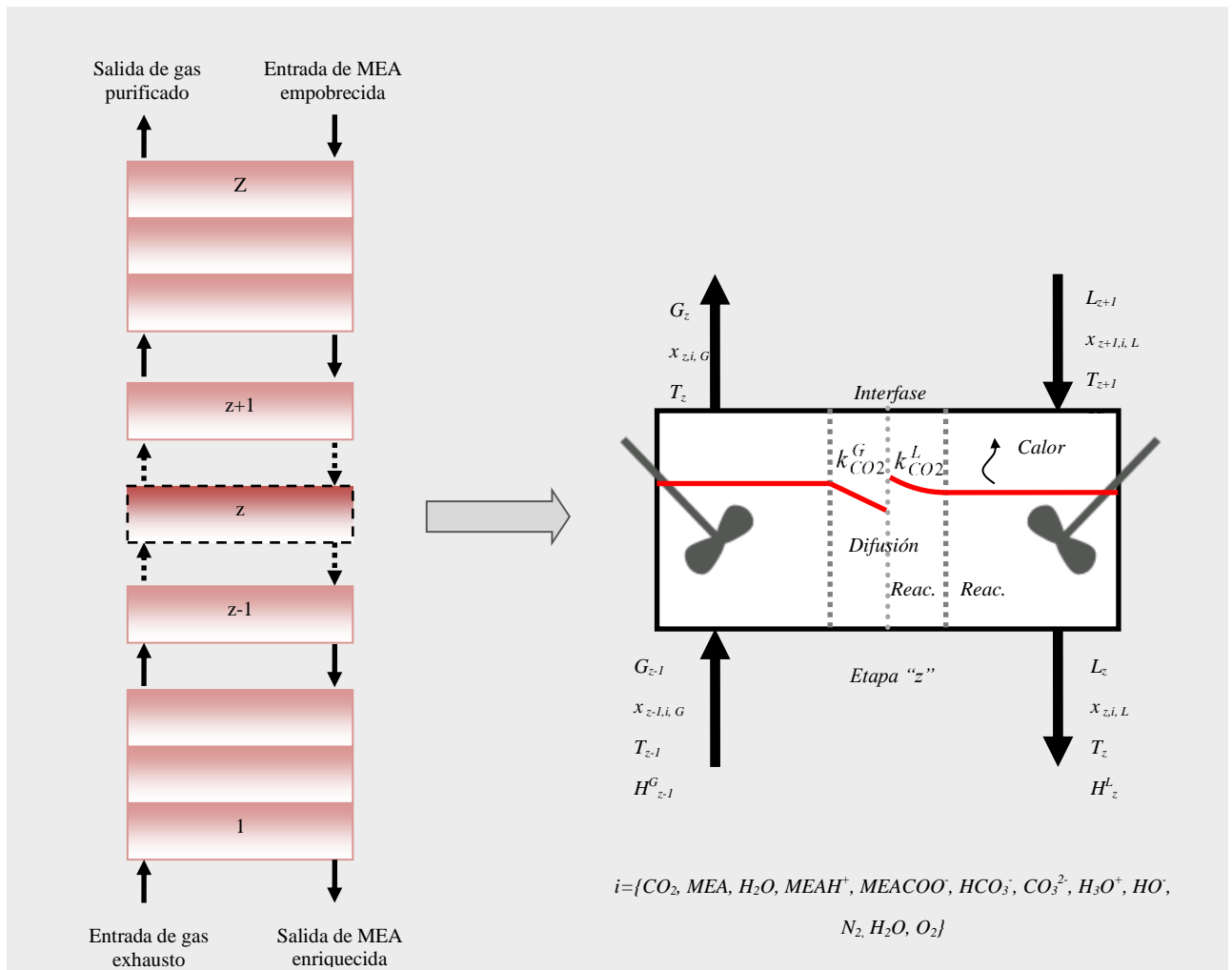


Figura A.2 Esquema de una etapa genérica.

Balances de materia y energía:

$$L_{z+1} - L_z + G_{z-1} - G_z = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$L_{z+1} x_{z+1,i,L} - L_z x_{z,i,L} + G_{z-1} x_{z-1,i,G} - G_z x_{z,i,G} = 0; \text{ donde } i = \text{MEA}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{O}_2 \quad (\text{A.2})$$

$$L_{z+1} H_{z+1}^L - L_z H_z^L + G_{z-1} H_{z-1}^G - G_z H_z^G + (\Delta H_R)_z - (\Delta H_{\text{H}_2\text{O}})_z = 0 \quad (\text{A.3})$$

Donde  $\Delta H_R$  denota el calor de reacción entre el  $\text{CO}_2$  y el solvente y  $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$  denota el calor de vaporización del agua; las correlaciones correspondientes se adoptaron de (Oyenekan, 2007) y (Hilliard, 2008).

Balace de electroneutralidad en la etapa z:

$$\begin{aligned} [\text{MEAH}^+]_z + [\text{H}_3\text{O}^+]_z = \\ [\text{MEACOO}^-]_z + [\text{HCO}_3^-]_z + 2 [\text{CO}_3^{2-}]_z + [\text{OH}^-]_z \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

donde  $[i]$  corresponde a la composición de la especie iónica “i” expresada en [mol/l].

Restricciones de composición:

$$\sum x_{z,i,L} = 1 \quad (\text{A.5})$$

$$\sum x_{z,i,G} = 1 \quad (\text{A.6})$$

La reacción de  $\text{CO}_2$  con una solución de MEA, implica un complejo sistema de reacciones paralelas y consecutivas en la fase líquida (Kucka et al., 2002). Precisamente, las reacciones [R1] a [R5] son reacciones reversibles instantáneas, mientras que las reacciones [R6] y [R7] corresponden a reacciones reversibles cinéticamente controladas.



Para calcular la concentración de las especies iónicas y moleculares en la solución, las constantes de equilibrio químico se expresan en función de sus actividades de acuerdo a la Ecuación (A.7). Además, la actividad de las especies químicas presentes en la fase líquida es función de la temperatura de la solución, según se presenta en la Ecuación (A.8).

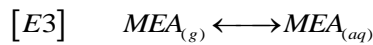
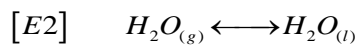
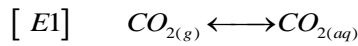
$$K_{mz} = \prod_i (a_{iz})^{v_i} = \prod_i (x_{z,i,L} \gamma_{iz})^{v_i} \quad \forall m, \quad m = R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 \quad (\text{A.7})$$

Si bien en todo sistema de reacción real la fase líquida tiene comportamiento no ideal, se supone aquí como primera aproximación que dicha fase tiene un comportamiento ideal, de manera tal que los coeficientes de actividad adoptan valores unitarios.

$$K_{mz} = \exp \left( A + \left( \frac{B}{T_z} \right) + C \ln (T_z) \right) \quad \forall m, \quad m = R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 \quad (\text{A.8})$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta [K] mientras que  $a_{iz}$ ,  $\gamma_{iz}$  y  $v_i$  corresponden a la actividad, coeficiente de actividad y coeficiente estequiométrico del componente “ $i$ ” en la reacción “ $m$ ” respectivamente.

El equilibrio de fases para los componentes volátiles está dado por las reacciones [E1] a [E3] y se representa matemáticamente según las Ecuaciones (A.9) a (A.11):



$$x_{z,CO_2,G} \phi_{CO_2,z} P_z = H_{CO_2,z} [CO_2]_z \quad (\text{A.9})$$

$$x_{z,H_2O,G} \phi_{H_2O,z} P_z = p_{H_2O,z} x_{z,H_2O,L} \quad (\text{A.10})$$

$$x_{z,MEA,G} \phi_{MEA,z} P_z = p_{MEA,z} x_{z,MEA,L} \quad (\text{A.11})$$

donde:

$H_{CO_2,z}$  es la solubilidad de  $CO_2$  en la solución de amina [kPa l/mol].

$[CO_2]_z$  es la concentración molar de  $CO_2$  [mol/l].



$\phi$  es el coeficiente de fugacidad del componente, determinado a partir de la ecuación de estado para mezclas gaseosas de (Peng and Robinson, 1976).

$P_z$  es la presión total en la etapa  $z$  [kPa].

$P_{H_2O}$  y  $P_{MEA_z}$  corresponden a la presión parcial del agua y la monoetanolamina en la etapa  $z$ , respectivamente, determinadas mediante la ecuación de Antoine y expresadas en [kPa].

La solubilidad de  $CO_2$  en la solución de amina ( $H_{CO_2,z}$ ), se determina a partir de la solubilidad de  $CO_2$  en  $H_2O$  y en MEA ( $H_{CO_2,iz}$ ); y se corrige por el efecto de la fuerza iónica (Greer, 2008).

$$H_{CO_2,z} = (10^{0.152 I_z}) \left[ \frac{x_{H_2O,z} H_{CO_2,MEA,z} + x_{CO_2,z} H_{CO_2,H_2O,z}}{\rho_z^L} \right] \quad (A.12)$$

$$H_{CO_2-iz} = \exp \left( A + \left( \frac{B}{T_z} \right) + C \ln(T_z) + D T_z \right) \forall i, i = MEA, H_2O \quad (A.13)$$

La fuerza iónica de la solución ( $I$ , [l/mol]), se estima a partir de la carga iónica ( $\psi_k$ ) de cada ión “k” según se indica en la siguiente expresión:

$$I_z = \frac{1}{2} \sum_i \psi_i [i]_z \quad (A.14)$$

$\forall k, k = MEAH^+, MEACOO^-, H_3O^+, OH^-, CO_3^{2-}, HCO_3^-$

El coeficiente de fugacidad ( $\phi$ ) de un componente “k” en una mezcla líquida se determina mediante una correlación basada en la ecuación de estado para mezclas de (Peng and Robinson, 1976).

La caída de presión total a través de la columna ( $\Delta P$ ) se obtiene al multiplicar la caída de presión por unidad de altura de empaque en cada etapa ( $\Delta P_z$ ) con la altura de la etapa ( $h_z$ ), según se indica en la siguiente ecuación:

$$\Delta P = \sum_z \Delta P_z h_z \quad (A.15)$$

A su vez, la caída de presión por unidad de altura de empaque en cada etapa ( $z$ ) expresada en [kPa/m], se estima a partir de la siguiente correlación, desarrollada por (Robbins, 1991):

$$\Delta P_z = 0.8160 \left( \chi_z + 0.4 \left( \frac{L_{fz}}{20000} \right)^{0.1} \chi_z^4 \right) \quad (A.16)$$

$$\chi_z = 7.4 \times 10^{-8} G_{fz}^2 10^{2.7 \times 10^{-5}}$$

El primer sumando tiene en cuenta la caída de presión en el empaque seco mientras que el segundo corresponde a la caída de presión debido a la presencia de líquido. Los factores de carga de líquido ( $L_{fz}$ ) y de gas ( $G_{fz}$ ) expresadas en [lb/h ft<sup>2</sup>] se estiman mediante diferentes expresiones, dependiendo de la presión operativa ( $P_{op}$ ) y las características del empaque, específicamente el factor de empaque seco ( $Fpd$ ). Dichas expresiones pueden ser extraídas de (Robbins, 1991).

Para asegurar un buen funcionamiento de la columna se adoptan valores máximos y mínimos de la caída de presión según Ecuación (A.17).

$$0.0817 \frac{kPa}{m} \leq \Delta P_z \leq 1.0212 \frac{kPa}{m} \quad (A.17)$$

La altura de una columna empacada depende de los requerimientos de separación y de la eficiencia del empaque. Se emplea el concepto de unidad de transferencia, basado en modelos de transferencia de masa en contacto continuo, para la determinación de la eficiencia de las etapas y de la altura de la torre. La altura de un segmento de la columna ( $h_z$ ) se define en función del número de unidades de transferencia ( $NTU$ ) y la altura de la unidad de transferencia ( $HTU$ ), según se indica a continuación:

$$h_z = HTU_z \times NTU_z \quad (A.18)$$

La altura de la unidad de transferencia se calcula mediante la Ecuación (A.19) y, según se observa, es función de las propiedades de las corrientes, los coeficientes individuales de transferencia de materia ( $k^L$  y  $k^G$ ), el área superficial específica ( $a$ ) y el factor de Enhancement ( $E$ ).

$$HTU_z = \left( \frac{G'_z}{RT_z k_z^G a_z \rho_z^G} \right) + \lambda_z \left( \frac{L'_z}{k_z^L a_z \rho_z^L E_z} \right) \quad (A.19)$$

Donde:

---

$L'$  y  $G'$  son las velocidades másicas del líquido y el vapor, respectivamente [ $\text{kg}/\text{m}^2 \text{ s}$ ]

$T$  es la temperatura absoluta [K]

$g$  es la constante gravitacional [ $\text{m}/\text{s}^2$ ]

$R$  es la constante universal de los gases [ $\text{Pa m}^3/\text{mol K}$ ]

$\rho^L$  y  $\rho^G$  son las densidades másicas [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]

$\lambda_z$  es el coeficiente de desorción ( $\lambda_z = m_z G_z / L_z$ )

$k^L$ ,  $k^G$  y  $a$  están expresadas en [ $\text{m}/\text{s}$ ], [ $\text{kmol}/\text{Pa s m}^2$ ] y [ $\text{m}^2/\text{m}^3$ ] respectivamente.

Para determinar los coeficientes de transferencia de materia en la fase líquida ( $k^L$ ) y gaseosa ( $k^G$ ) y el área superficial específica ( $a$ ) se implementan las correlaciones presentadas por (Onda et al., 1968). El factor de enhancement se calcula en base a la teoría de la doble película (Whitman, 1923) considerando una cinética de pseudo primer orden según se indica en la ecuación (A.20).

$$E_z = Ha_z = \sqrt{\frac{D_{CO_2z}^L (k_{CO_2-MEAz} [MEA]_z + k_{CO_2-OHz} [CO_2]_z)}{k_z^L}} \quad (\text{A.20})$$

Las constantes cinéticas ( $k_{CO_2-MEA}$  y  $k_{CO_2-OH}$ ) de las reacciones paralelas [R6] y [R7], se adoptan de (Aboudheir et al., 2003) y (Kucka et al., 2002).

La velocidad de absorción está determinada por las condiciones hidrodinámicas (velocidad de flujo, geometría del relleno, propiedades físicas del líquido), y por las propiedades físico-químicas del sistema (solubilidad, densidad, viscosidad, etc.). Estas últimas se estiman en función de las composiciones y temperaturas del sistema de acuerdo a correlaciones publicadas en la bibliografía, algunas de ellas (Greer, 2008; Oyekan, 2007; Poling et al., 2000).

Por otra parte, considerando que se supone mezcla perfecta en cada una de las etapas, la eficiencia puntual es igual a la eficiencia Murphree y, de esta manera, el número de unidades de transferencia, según lo sugirieron (Molinari and Sala, 2002), puede determinarse mediante la Ecuación (A.21).

$$NTU_z = -\ln(1 - \eta_z) \quad (\text{A.21})$$

$$\eta_z = \frac{G_z x_{z,i,G} - G_{z-1} x_{z-1,i,G}}{G_z x_{z,i,G}^* - G_{z-1} x_{z-1,i,G}} \quad (\text{A.22})$$

donde  $\eta_z$  (Ec.(A.22)) es la eficiencia de Murphree e  $x_{z,i,G}^*$  se refiere a la composición de equilibrio de la especie “i” que abandona la etapa “z”.

El área transversal de la columna se calcula según las restricciones (A.23) y (A.24) y según se puede observar, depende de la velocidad de inundación ( $u_{fz}$ ) y el flujo másico ( $G_z$ ) y la densidad ( $\rho_z^G$ ) másica del gas. Es una práctica habitual diseñar las columnas empacadas por debajo del punto de inundación de las mismas. Para ello, se define un factor de inundación ( $f_z$ ), el cual afecta a la velocidad del gas que corresponde al punto de inundación ( $f_z$ ). Normalmente el valor de dicho factor ( $f_z$ ) varía entre 0.70 y 0.80.

La restricción respecto al factor de inundación se incluye en la Ecuación (A.25). Por otro lado, en la bibliografía se recomienda que el diámetro mínimo sea 10 veces el diámetro nominal del empaque ( $d_p$ ) (Seider et al., 2009), y el diámetro (económico) máximo sea de 12.8 m (Chapel et al., 1999). Estas restricciones se tienen en cuenta mediante la Ecuación (A.26).

$$DT_z = \sqrt{\frac{4G_z}{(0.3048 u_{fz}) f_z \pi \rho_z^G}} \quad (\text{A.23})$$

$$A_z = \pi \frac{DT_z^2}{4} \quad (\text{A.24})$$

$$0.7 \leq f_z \leq 0.8 \quad (\text{A.25})$$

$$10d_p \leq DT_z \leq 12.8 \text{ m} \quad (\text{A.26})$$

Donde  $DT_z$  es el diámetro de la torre [m],  $G_z$  es el flujo másico del gas [kg/s],  $u_{fz}$  es la velocidad de inundación [ft/s],  $f_z$  es el factor de inundación [adimensional] y  $\rho_z^G$  es la densidad másica de la corriente gaseosa [kg/m<sup>3</sup>].

La velocidad de inundación ( $u_{fz}$ ) para empaques dispuestos al azar se determina de acuerdo a la correlación de (Leva, 1992).

El volumen del empaque se determina de acuerdo a la Ecuación (A.27). El peso de la columna se estima según la correlación de (Seider et al., 2008).

$$VT = \sum_{z=1}^Z \pi \left( \frac{DT_z}{2} \right)^2 h_z \quad (\text{A.27})$$

Tanto el volumen del empaque como el peso de la columna son variables fundamentales para determinar el costo total de inversión, según se detalla en el capítulo 4.

La potencia de bombeo ( $W_{Bi}$ ; [kW]) se determina mediante la Ecuación (A.28), basada en las siguientes suposiciones: 1) estado estacionario; 2) proceso adiabático y 3) fluido incompresible.

$$W_{Bi} = \frac{1}{\eta_{Bi}} \left( \frac{L}{\rho^L} \right) (P_{in} - P_{out}) \quad (\text{A.28})$$

Donde  $\eta_B$  es la eficiencia isentrópica, cuyo valor se fija en 75%.

La densidad molar ( $\rho_z^L$ ), el flujo molar ( $L_z$ ) y las presiones (P) están expresadas en kmol/m<sup>3</sup>, kmol/s y Pa, respectivamente.

## A.2 DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO DE LA COLUMNA DE REGENERACIÓN.

La columna regeneradora se modela considerando restricciones similares a las presentadas en la sección anterior (Ec. (A.1) hasta (A.28)), y las expresiones de balance de materia y energía que se desarrollan a continuación correspondientes al reboiler y al condensador, equipos que se adicionan a la columna para la regeneración del solvente.

Los balances de materia (Ecs.(A.29) y (A.30)), balances de energía (Ecs. (A.31) y (A.32)) y equilibrio de fases (Ecs. (A.33) hasta (A.37)) correspondientes al reboiler y al condensador se detallan a continuación, los demás equipos de transferencia de energía (enfriadores y economizadores) y las áreas de transferencia de calor se definen de manera análoga a lo presentado en el Capítulo 3 (Ecs. (3.12) a (3.16) y (3.27) a (3.29)) para los intercambiadores de calor.

$$L_1^{REG} x_{1,i,L}^{REG} - L^{REB} x_{i,L}^{REB} + G^{REB} x_{i,G}^{REB} = 0 \quad (\text{A.29})$$

$$G_Z^{REG} x_{Z,i,G}^{REG} - L^{CON} x_{i,L}^{CON} - G^{out} x_{i,G}^{out} = 0 \quad (\text{A.30})$$

$$L_1^{REG} H_1^{REG,L} + Q^{REB} - L^{REB} H^{REB,L} - G^{REB} \left( H^{REB,G} + (\Delta H_R)^{REB} + (\Delta H_{H_2O})^{REB} \right) = 0 \quad (\text{A.31})$$

---


$$G_Z^{REG} \left( H_Z^{REG,G} + (\Delta H_R)_Z^{REG} + (\Delta H_{H_2O})_Z^{REG} \right) - L^{CON} H^{CON,L} - G^{CON} \left( H^{CON,G} + \Delta H_{H_2O}^{CON} \right) - Q^{CON} = 0 \quad (A.32)$$

$$x_{CO_2,G}^{REB} \phi_{CO_2}^{REB} P^{REB} = H_{CO_2}^{REB} [CO_2]^{REB} \quad (A.33)$$

$$x_{H_2O,G}^{REB} \phi_{H_2O}^{REB} P^{REB} = p_{H_2O}^{REB} x_{H_2O}^{REB} \quad (A.34)$$

$$x_{MEA,G}^{REB} \phi_{MEA}^{REB} P^{REB} = p_{MEA}^{REB} x_{MEA,L}^{REB} \quad (A.35)$$

$$x_{i,G}^{CON} \phi_j^{CON} P^{CON} = p_i x_{i,L}^{CON} \quad (A.36)$$

$$x_{i,G}^{CON} = x_{i,G}^{CON*} \quad \forall i \quad i = MEA, CO_2, H_2O \quad (A.37)$$

Se supone que la presión en el condensador es igual a la presión en el tope de la columna regeneradora.

$$P^{CON} = P_Z^{REG} \quad (A.38)$$

---

## NOMENCLATURA

<i>a</i>	Actividad
<i>a</i>	Área superficial específica de transferencia de materia [ $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ ]
<i>A</i>	Área transversal de la torre [ $\text{m}^2$ ]
<i>AS</i>	Área superficial del recipiente [ $\text{m}^2$ ]
$D_{CO_2}^L$	Difusividad de $CO_2$ en la solución de amina [ $\text{m}^2 \text{s}^{-2}$ ]
$d_p$	Diámetro nominal del empaque [m]
<i>DT</i>	Diámetro de la columna [m]
$\Delta h_{STLP}$	Entalpía específica del vapor de baja presión extraído [ $\text{kJ kmol}^{-1}$ ]
$\Delta P$	Caída de presión total [kPa]
$\Delta P_z$	Caída de presión por unidad de altura de empaque en la etapa <i>z</i> [kPa/m]
<i>E</i>	Factor de Enhancement [adimensional]
<i>f</i>	Factor de inundación [%]
$f_c$	Factor de compresibilidad [adimensional]
$F_p$	Factor de empaque [ $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ ]
<i>Fpd</i>	Factor de empaque seco [ $\text{ft}^2 \text{ft}^{-3}$ ]
<i>g</i>	Constante gravitacional [ $\text{m s}^{-2}$ ]
<i>G</i>	Flujo molar de gas [ $\text{mol s}^{-1}$ ]
<i>G'</i>	Flujo másico de gas [ $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]
<i>G''</i>	Velocidad másica de gas [ $\text{kg s}^{-1}$ ]
$G_f$	Factor de carga de gas [ $\text{lb h}^{-1} \text{ft}^{-2}$ ]
<i>h</i>	Altura de cada etapa [m]
<i>H</i>	Entalpía específica [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]
$H_{CO_2}$	Constante de Henry. Solubilidad de $CO_2$ en la solución de amina [ $\text{kPa m}^3 \text{mol}^{-1}$ ]
<i>Ha</i>	Número de Hatta [adimensional]

---

HT	Altura total de la columna [m]
HTU	Altura de la unidad de transferencia [m]
$\Delta H_R$	Calor de reacción por unidad de CO <sub>2</sub> absorbida [kJ mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta H_{H_2O}$	Calor latente de vaporización de agua [kJ mol <sup>-1</sup> ]
I	Fuerza iónica de la solución [mol l <sup>-1</sup> ]
$k^L$	Coefficiente de transferencia de materia en la fase líquida [m s <sup>-1</sup> ]
$k^G$	Coefficiente de transferencia de materia en la fase gaseosa [kmol Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]
k	Constante cinética de reacción [l (mol s) <sup>-1</sup> ]
K	Constante de equilibrio químico [mol s <sup>-1</sup> ]
L	Flujo molar de líquido [mol s <sup>-1</sup> ]
L'	Flujo másico de líquido [kg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
L''	Velocidad másica de líquido [kg s <sup>-1</sup> ]
$L_f$	Factor de carga de líquido [lb h <sup>-1</sup> ft <sup>-2</sup> ]
NTU	Número de unidades de transferencia [adimensional]
P	Presión [kPa]
p	Presión de vapor [kPa]
$P_{op}$	Presión operativa [kPa]
$Q^{CON}$	Calor intercambiado en el condensador [kJ s <sup>-1</sup> ]
$Q^{REB}$	Calor intercambiado en el rehervidor [kJ s <sup>-1</sup> ]
R	Constante universal de los gases [Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
T	Temperatura [K]
U	Coefficiente global de transferencia de energía [kW m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ]
$u_f$	Velocidad de inundación [ft s <sup>-1</sup> ]
$u^G$	Velocidad superficial del gas [m s <sup>-1</sup> ]
VT	Volumen total del empaque [m <sup>-3</sup> ]
$V_T$	Volumen de tanque [m <sup>-3</sup> ]

---



---

x Composición de los flujos. Fracción molar [adimensional]

### ***Subíndices***

z Etapa de referencia de la columna de absorción

z+1 Etapa superior a la de referencia en la columna de absorción

z-1 Etapa inferior a la de referencia en la columna de absorción

Z Etapa superior de la columna de absorción (tope)

i Componentes de las corrientes: CO<sub>2</sub>, MEA, H<sub>2</sub>O, MEAH<sup>+</sup>, MEACOO<sup>-</sup>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup>

REG Torre de regeneración

REB Rehervidor

CON Condensador

in Entrada

out Salida

m Reacciones químicas

### ***Supraíndices***

L Líquido

G Gas

\* Condición de equilibrio de fases

### ***Letras griegas***

$\alpha$  Carga de CO<sub>2</sub> [mol de CO<sub>2</sub>/ mol de MEA]

$\gamma$  Coeficiente de actividad

$\gamma_c$  Relación entre la capacidad calorífica a presión y volumen constantes

$\nu$  Coeficiente estequiométrico [-]

$\phi$  Coeficiente de fugacidad del gas [-]

$\mu$  Viscosidad [kg (m s)<sup>-1</sup>]

$\rho$  Densidad molar [mol m<sup>-3</sup>]

$\rho'$  Densidad másica [kg m<sup>-3</sup>]

$\lambda$  Coeficiente de desorción [-]

---

$\eta$	Eficiencia de Murprhee [-]
$\eta_B$	Eficiencia isentrópica de la bomba de amina rica
$\eta_c$	Eficiencia isentrópica de sopladores y compresores
$\eta^{gen}$	Eficiencia térmica del sistema de generación
$\eta_{CO_2}$	Eficiencia de captura global
$\eta_T^{cap}$	Eficiencia de captura inherente a cada tren
$\sigma$	Tensión superficial del líquido [ $N m^{-1}$ ]
$\psi$	Carga iónica

### ***Equipos***

[AAE]	Intercambiadores amina-amina
[ABS]	Torres de absorción
[CON]	Condensadores
[CO <sub>2</sub> E]	Conjunto de inter-enfriadores de la etapa de compresión
[CO <sub>2</sub> P]	Bombas de CO <sub>2</sub>
[CMP]	Compresores
[RAP]	Bombas asociadas a la solución rica en amina
[REB]	Rehervidores
[REG]	Torres de regeneración
[T1]	Tanques de reposición de agua
[T2]	Tanques de reposición de amina

# Apéndice B

Configuraciones óptimas obtenidas con el sistema de membranas y de absorción química por separado.

## B.1 CONFIGURACIONES ÓPTIMAS OBTENIDAS CON LAS TECNOLOGÍAS INDIVIDUALES.

A continuación se presentan las configuraciones y costos óptimos obtenidos para cada tecnología operando por separado, para el tratamiento de los gases efluentes de una planta de 588 MWg con una composición de 19% de CO<sub>2</sub> que fue analizada en el capítulo 4 para los sistemas híbridos (Tabla 4.9 y Figura 4.10). En particular, para el sistema de membranas en la Tabla B.1 se detallan los costos mínimos obtenidos y en la Figura B.1 se presenta la configuración óptima, incluyendo los flujos, condiciones de operación y dimensiones de los equipos; del mismo modo en la Tabla B.2 y y la Figura B.2 se presentan los resultados obtenidos para el sistema de absorción química con aminas.

Tabla B.1 Distribución de costos del sistema de membranas para una alimentación con 19% de CO<sub>2</sub>

<b>Costo anual total específico</b>	<b>55.83</b>	<b>M\$/tn</b>
<b>TAC (costo total anual)</b>	<b>221.81</b>	<b>M\$/año</b>
<b>CAPEX</b>	<b>80.78</b>	<b>M\$/año</b>
<i>Costos directos de fabricación</i>	<i>43.51</i>	<i>M\$/año</i>
Costo de adquisición de equipos	16.19	M\$/año
Instalación de equipos	8.54	M\$/año
Instrumentación y control	3.24	M\$/año
Tuberías	6.48	M\$/año
Instalación eléctrica	1.78	M\$/año
Construcción	1.62	M\$/año
Mejoramiento del terreno	1.62	M\$/año
Instalación de servicios	3.24	M\$/año
Terreno	0.81	M\$/año
<i>Costos indirectos de fabricación</i>	<i>16.32</i>	<i>M\$/año</i>
Ingeniería	4.35	M\$/año
Gastos de construcción	4.35	M\$/año
Tarifa del contratista	0.22	M\$/año
Contingencia	7.39	M\$/año
<i>Inversión de capital fijo</i>	<i>59.83</i>	<i>M\$/año</i>
Capital de trabajo	14.95	M\$/año
Costo de puesta en marcha + costo de MEA	5.98	M\$/año
<b>OPEX</b>	<b>141.03</b>	<b>M\$/año</b>
<i>Cargos fijos</i>	<i>1.80</i>	<i>M\$/año</i>
Impuestos locales	1.20	M\$/año
Seguro	0.60	M\$/año
<i>Costos directos de producción</i>	<i>129.72</i>	<i>M\$/año</i>
Costo de operación variable (VOC)	125.81	M\$/año
Mantenimiento	2.39	M\$/año
Costo de mano de obra operativa (OL)	0.32	M\$/año
Trabajo de supervisión y soporte	0.81	M\$/año
Materiales de operación	0.36	M\$/año
Cargos de laboratorio	0.03	M\$/año
<i>Costos generales de planta</i>	<i>2.12</i>	<i>M\$/año</i>
<i>Gastos generales</i>	<i>7.40</i>	<i>M\$/año</i>
Costos administrativos	0.05	M\$/año
Costos de marketing y distribución	0.67	M\$/año
Costos R&D	6.68	M\$/año

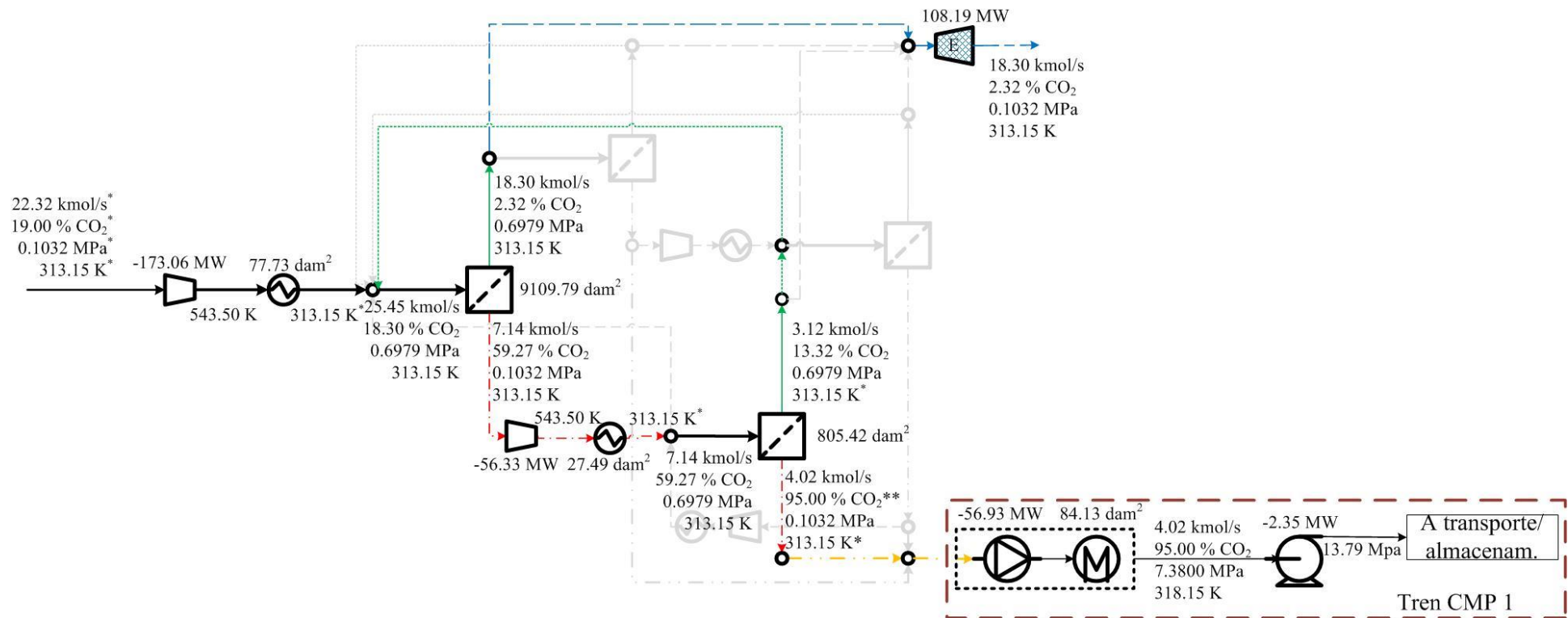


Figura B.1 Flujos y dimensiones del sistema de membranas óptimo para una alimentación fresca con 19% de CO<sub>2</sub>

Tabla B.2 Distribución de costos del sistema de absorción química para una alimentación con 19% de CO<sub>2</sub>

<b>Costo anual total específico</b>	<b>50.53</b>	<b>M\$/tn</b>
<b>TAC (costo total anual)</b>	<b>200.75</b>	<b>M\$/año</b>
<b>CAPEX</b>	<b>46.30</b>	<b>M\$/año</b>
<i>Costos directos de fabricación</i>	24.94	M\$/año
Costo de adquisición de equipos	9.28	M\$/año
Instalación de equipos	4.90	M\$/año
Instrumentación y control	1.86	M\$/año
Tuberías	3.71	M\$/año
Instalación eléctrica	1.02	M\$/año
Construcción	0.93	M\$/año
Mejoramiento del terreno	0.93	M\$/año
Instalación de servicios	1.86	M\$/año
Terreno	0.46	M\$/año
<i>Costos indirectos de fabricación</i>	9.35	M\$/año
Ingeniería	2.49	M\$/año
Gastos de construcción	2.49	M\$/año
Tarifa del contratista	0.12	M\$/año
Contingencia	4.24	M\$/año
<i>Inversión de capital fijo</i>	34.30	M\$/año
Capital de trabajo	8.57	M\$/año
Costo de puesta en marcha + costo de MEA	3.43	M\$/año
<b>OPEX</b>	<b>154.45</b>	<b>M\$/año</b>
<i>Cargos fijos</i>	1.03	M\$/año
Impuestos locales	0.69	M\$/año
Seguro	0.34	M\$/año
<i>Costos directos de producción</i>	143.93	M\$/año
Costo de operación variable (VOC)	141.38	M\$/año
Mantenimiento	1.37	M\$/año
Costo de mano de obra operativa (OL)	0.40	M\$/año
Trabajo de supervisión y soporte	0.53	M\$/año
Materiales de operación	0.21	M\$/año
Cargos de laboratorio	0.04	M\$/año
<i>Costos generales de planta</i>	1.38	M\$/año
<i>Gastos generales</i>	8.11	M\$/año
Costos administrativos	0.15	M\$/año
Costos de marketing y distribución	0.73	M\$/año
Costos R&D	7.32	M\$/año

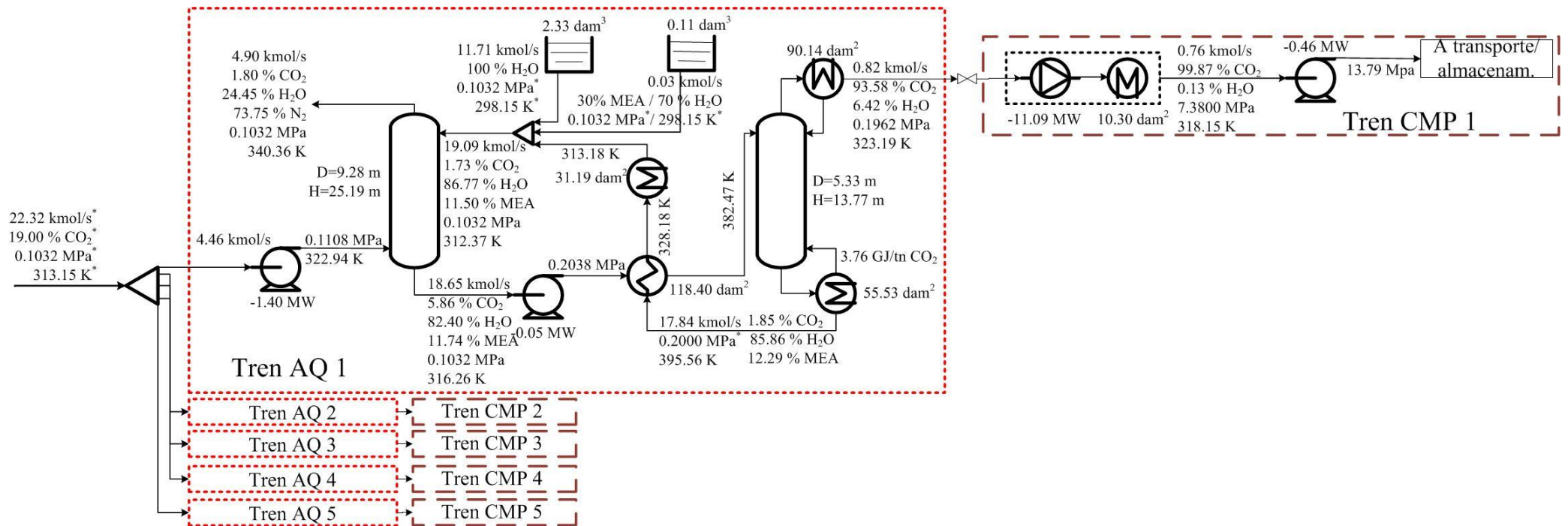


Figura B.2 Flujos y dimensiones del sistema de absorción química con aminas óptimo para una alimentación fresca con 19% de CO<sub>2</sub>





# Bibliografía

- Aboudheir, A., Tontiwachwuthikul, P., Chakma, A., Idem, R., 2003. Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO<sub>2</sub>-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions. *Chem. Eng. Sci.* 58, 5195–5210. doi:10.1016/j.ces.2003.08.014
- Abu-Zahra, M.R.M., Schneiders, L.H.J., Niederer, J.P.M., Feron, P.H.M., Versteeg, G.F., 2007. CO<sub>2</sub> capture from power plants. *Int. J. Greenh. Gas Control* 1, 37–46. doi:10.1016/S1750-5836(06)00007-7
- Agarwal, A., Biegler, L.T., Zitney, S.E., 2010. A superstructure-based optimal synthesis of PSA cycles for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *AIChE J.* 56, 1813–1828. doi:10.1002/aic.12107
- Ahmetović, E., Ibrić, N., Kravanja, Z., 2014. Optimal design for heat-integrated water-using and wastewater treatment networks. *Appl. Energy* 135, 791–808. doi:10.1016/j.apenergy.2014.04.063
- Ahn, H., Brandani, S., 2005. Dynamics of carbon dioxide breakthrough in a carbon monolith over a wide concentration range. *Adsorption* 11, 473–477. doi:10.1007/s10450-005-5970-z
- Alasino, N., Mussati, M.C., Scenna, N., 2007. Wastewater Treatment Plant Synthesis and Design. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 7497–7512. doi:10.1021/ie0704905
- Alasino, N., Mussati, M.C., Scenna, N.J., Aguirre, P., 2010. Wastewater Treatment Plant Synthesis and Design: Combined Biological Nitrogen and Phosphorus Removal. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 8601–8612. doi:10.1021/ie1000482
- Albarracin Zaidiza, D., Wilson, S.G., Belaissaoui, B., Rode, S., Castel, C., Roizard, D., Favre, E., 2016. Rigorous modelling of adiabatic multicomponent CO<sub>2</sub> post-combustion capture using hollow fibre membrane contactors. *Chem. Eng. Sci.* 145, 45–58. doi:10.1016/j.ces.2016.01.053
- Alpay, E., Kenney, C.N., Scott, D.M., 1994. Adsorbent particle size effects in the separation of air by rapid pressure swing adsorption. *Chem. Eng. Sci.* 49, 3059–3075. doi:10.1016/0009-2509(94)E0120-F
- Amrollahi, Z., Ertesvåg, I.S., Bolland, O., 2011. Optimized process configurations of post-combustion CO<sub>2</sub> capture for natural-gas-fired power plant—Exergy analysis. *Int. J. Greenh. Gas Control* 5, 1393–1405. doi:10.1016/j.ijggc.2011.09.004
- An, H., Feng, B., Su, S., 2011. CO<sub>2</sub> capture by electrothermal swing adsorption with activated carbon fibre materials. *Int. J. Greenh. Gas Control* 5, 16–25. doi:10.1016/j.ijggc.2010.03.007
- Andersen, A., Divekar, S., Dasgupta, S., Cavka, J.H., Aarti, A., Nanoti, A., Spjelkavik, A., Goswami, A.N., Garg, M.O., Blom, R., 2013. On the development of Vacuum Swing adsorption (VSA) technology for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. Presented at the Energy Procedia, pp. 33–39. doi:10.1016/j.egypro.2013.05.082
- Arias, A.M., Mores, P.L., Scenna, N.J., Mussati, S.F., 2016. Optimal design and sensitivity analysis of post-combustion CO<sub>2</sub> capture process by chemical absorption with amines. *J. Clean. Prod.* 115, 315–331. doi:10.1016/j.jclepro.2015.12.056
- Aschenbrenner, O., McGuire, P., Alsamaq, S., Wang, J., Supatitmongkol, S., Al-Duri, B., Styring, P., Wood, J., 2011. Adsorption of carbon dioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions. *Chem. Eng. Res. Des., Special Issue on Carbon Capture & Storage* 89, 1711–1721. doi:10.1016/j.cherd.2010.09.019
- Ayoub, S., Tondeur, D., Latifi, M.A., 2011. New formulation of optimization-based simulation of a pressure swing adsorption process: Hybrid dynamic optimization. *AIChE J.* 57, 1367–1373. doi:10.1002/aic.12344

- 
- Barbieri, G., Brunetti, A., Scura, F., Drioli, E., 2011. CO<sub>2</sub> separation by membrane technologies: Applications and potentialities. *Chem. Eng. Trans.* 24, 775–780. doi:10.3303/CET1124130
- Bastin, L., Barcia, P.S., Hurtado, E.J., Silva, J.A.C., Rodrigues, A.E., Chen, B., 2008. A microporous metal-organic framework for separation of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> by fixed-bed adsorption. *J. Phys. Chem. C* 112, 1575–1581. doi:10.1021/jp077618g
- Beck, J., Friedrich, D., Brandani, S., Guillas, S., Fraga, E.S., 2012. Surrogate based Optimisation for Design of Pressure Swing Adsorption Systems. *Comput. Aided Chem. Eng.* 30, 1217–1221. doi:10.1016/B978-0-444-59520-1.50102-0
- Belaissaoui, B., Willson, D., Favre, E., 2012. Membrane gas separations and post-combustion carbon dioxide capture: Parametric sensitivity and process integration strategies. *Chem. Eng. J.* 211–212, 122–132. doi:10.1016/j.cej.2012.09.012
- Bernier, E., Maréchal, F., Samson, R., 2010. Multi-objective design optimization of a natural gas-combined cycle with carbon dioxide capture in a life cycle perspective. *Energy, ECOS 200821st International Conference, on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems* 35, 1121–1128. doi:10.1016/j.energy.2009.06.037
- Betlem, B.H.L., Gotink, R.W.M., Bosch, H., 1998. Optimal operation of rapid pressure swing adsorption with slop recycling. *Comput. Chem. Eng.* 22, S633–S636. doi:10.1016/S0098-1354(98)00112-4
- Bhatta, L.K.G., Subramanyam, S., Chengala, M.D., Olivera, S., Venkatesh, K., 2015. Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO<sub>2</sub> capture: A review. *J. Clean. Prod.* 103, 171–196. doi:10.1016/j.jclepro.2014.12.059
- Bhaumik, S., Majumdar, S., Sirkar, K.K., 1996. Hollow-fiber membrane-based rapid pressure swing adsorption. *AIChE J.* 42, 409–421.
- Bhide, B.D., Voskericyan, A., Stern, S.A., 1998. Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas. *J. Membr. Sci.* 140, 27–49. doi:10.1016/S0376-7388(97)00257-3
- Biegler, L.T., Grossmann, I.E., Westerberg, A.W., 1997. *Systematic Methods of Chemical Process Design*, 1 edition. ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J.
- Binns, M., Lee, S., Yeo, Y.-K., Lee, J.H., Moon, J.-H., Yeo, J., Kim, J.-K., 2016. Strategies for the simulation of multi-component hollow fibre multi-stage membrane gas separation systems. *J. Membr. Sci.* 497, 458–471. doi:10.1016/j.memsci.2015.08.023
- Biswas, P., Agrawal, S., Sinha, S., 2010. Modeling and simulation for pressure swing adsorption system for hydrogen purification. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 24, 409–414.
- Bounaceur, R., Lape, N., Roizard, D., Vallieres, C., Favre, E., 2006. Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: A parametric study. *Energy* 31, 2556–2570. doi:10.1016/j.energy.2005.10.038
- BP, 2013. *Statistical Review of World Energy 2013*.
- Brinkmann, T., Naderipour, C., Pohlmann, J., Wind, J., Wolff, T., Esche, E., Müller, D., Wozny, G., Hoting, B., 2015a. Pilot scale investigations of the removal of carbon dioxide from hydrocarbon gas streams using poly (ethylene oxide)-poly (butylene terephthalate) PolyActive™ thin film composite membranes. *J. Membr. Sci.* 489, 237–247. doi:10.1016/j.memsci.2015.03.082
- Brinkmann, T., Pohlmann, J., Bram, M., Zhao, L., Tota, A., Jordan, E., de, G., Stolten, D., 2015b. Investigating the influence of the pressure distribution in a membrane module on the cascaded membrane system for post-combustion capture. *Int. J. Greenh. Gas Control* 39, 194–204. doi:10.1016/j.ijggc.2015.03.010
- Brooke, A., Kendrick, D., Meeraus, A., 1992. *GAMS: release 2.25 : a user’s guide*. Scientific Press.
-

- 
- Brunetti, A., Barbieri, G., Drioli, E., Hoek, E.M.V., Tarabara, V.V., 2013. Gas Separation, Applications, in: Encyclopedia of Membrane Science and Technology. John Wiley & Sons, Inc.
- Brunetti, A., Drioli, E., Lee, Y.M., Barbieri, G., 2014. Engineering evaluation of CO<sub>2</sub> separation by membrane gas separation systems. *J. Membr. Sci.* 454, 305–315. doi:10.1016/j.memsci.2013.12.037
- Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G., Drioli, E., 2010. Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation. *J. Membr. Sci.* 359, 115–125. doi:10.1016/j.memsci.2009.11.040
- Caballero, J.A., 2015. Logic hybrid simulation-optimization algorithm for distillation design. *Comput. Chem. Eng.* 72, 284–299. doi:10.1016/j.compchemeng.2014.03.016
- Caballero, J.A., Grossmann, I.E., 1999. An aggregated MINLP optimization model for synthesizing azeotropic distillation systems. *Comput. Chem. Eng.* 23, S85–S88. doi:10.1016/S0098-1354(99)80022-2
- Caballero, J.A., Navarro, M.A., Grossmann, I.E., 2012. Hybrid Simulation-Optimization Logic Based Algorithms for the Rigorous Design of Chemical Process, in: Computer Aided Chemical Engineering. Elsevier, pp. 582–586.
- Carnegie Mellon University (CMU), Department of Engineering & Public Policy (EPP), 2016. Integrated Environmental Control Model (IECM) [WWW Document]. Integr. Environ. Control Model IECM. URL <https://www.cmu.edu/epp/iecm/index.html>
- Casas, N., Schell, J., Joss, L., Mazzotti, M., 2013. A parametric study of a PSA process for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Sep. Purif. Technol.* 104, 183–192. doi:10.1016/j.seppur.2012.11.018
- Cavenati, S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., 2005. Upgrade of Methane from Landfill Gas by Pressure Swing Adsorption. *Energy Fuels* 19, 2545–2555. doi:10.1021/ef050072h
- Cavenati, S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., 2004a. Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* 49, 1095–1101. doi:10.1021/je0498917
- Cavenati, S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., 2004b. Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* 49, 1095–1101. doi:10.1021/je0498917
- Chapel, D.G., Mariz, C.L., Ernest, J., 1999. Recovery of CO<sub>2</sub> from flue gases: commercial trends, in: Canadian Society of Chemical Engineers Annual Meeting.
- Chen, C., Kim, S.-S., Cho, W.-S., Ahn, W.-S., 2015. Polyethylenimine-incorporated zeolite 13X with mesoporosity for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Appl. Surf. Sci.* 332, 167–171. doi:10.1016/j.apsusc.2015.01.106
- Chen, J.J.J., 1987. Comments on improvements on a replacement for the logarithmic mean. *Chem. Eng. Sci.* 42, 2488–2489. doi:10.1016/0009-2509(87)80128-8
- Cho, S.-H., Park, J.-H., Beum, H.-T., Han, S.-S., Kim, J.-N., 2004. A 2-stage psa process for the recovery of co<sub>2</sub> from flue gas and its power consumption, in: Sang-Eon Park, J.-S.C. and K.-W.L. (Ed.), Studies in Surface Science and Catalysis, Carbon Dioxide Utilization for Global Sustainability Proceedings of 7ththe International Conference on Carbon Dioxide Utilization. Elsevier, pp. 405–410.
- Choi, W.-K., Kwon, T.-I., Yeo, Y.-K., Lee, H., Song, H.K., Na, B.-K., 2003. Optimal Operation of the Pressure Swing Adsorption (PSA) Process for CO<sub>2</sub> Recovery. *Korean J. Chem. Eng.* 20, 617–623.
- Choong, T.S.Y., Paterson, W.R., Scott, D.M., 2003. ON THE NUMERICAL SIMULATION OF RAPID PRESSURE SWING ADSORPTION FOR AIR SEPARATION. *J. Teknol.* 38, 65–86.
-

- 
- Chowdhury, M.H.M., 2012. Simulation, Design and Optimization of Membrane Gas Separation, Chemical Absorption and Hybrid Processes for CO<sub>2</sub> Capture (Ph.D. Thesis). University of Waterloo, Ontario, Canada.
- Ciric, A.R., Gu, D., 1994. Synthesis of nonequilibrium reactive distillation processes by MINLP optimization. *AIChE J.* 40, 1479–1487. doi:10.1002/aic.690400907
- Cousins, A., Wardhaugh, L., Cottrell, A., 2016. 26 - Pilot plant operation for liquid absorption-based post-combustion CO<sub>2</sub> capture A2 - Feron, Paul H.M., in: *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide*. Woodhead Publishing, pp. 649–684.
- Cristóbal, J., Guillén-Gosálbez, G., Jiménez, L., Irabien, A., 2012. MINLP model for optimizing electricity production from coal-fired power plants considering carbon management. *Energy Policy* 51, 493–501. doi:10.1016/j.enpol.2012.08.055
- Cristóbal, J., Guillén-Gosálbez, G., Kraslawski, A., Irabien, A., 2013. Stochastic MILP model for optimal timing of investments in CO<sub>2</sub> capture technologies under uncertainty in prices. *Energy* 54, 343–351. doi:10.1016/j.energy.2013.01.068
- Cruz, P., Santos, J.C., Magalhaes, F.D., Mendes, A., 2003. Cyclic adsorption separation processes: Analysis strategy and optimization procedure. *Chem. Eng. Sci.* 58, 3143–3158. doi:10.1016/S0009-2509(03)00189-1
- Dang, W., Friedrich, D., Brandani, S., 2013. Characterisation of an automated dual piston Pressure Swing Adsorption (DP-PSA) system. Presented at the Energy Procedia, pp. 57–64. doi:10.1016/j.egypro.2013.05.085
- Dantas, T.L.P., Luna, F.M.T., Silva, I.J., de, A., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., Moreira, R.F.P.M., 2011a. Carbon dioxide-nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed. *Chem. Eng. J.* 169, 11–19. doi:10.1016/j.cej.2010.08.026
- Dantas, T.L.P., Luna, F.M.T., Silva Jr., I.J., de Azevedo, D.C.S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., Moreira, R.F.P.M., 2011b. Carbon dioxide–nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed. *Chem. Eng. J.* 169, 11–19. doi:10.1016/j.cej.2010.08.026
- Dantas, T.L.P., Luna, F.M.T., Silva Jr., I.J., Torres, A.E.B., de Azevedo, D.C.S., Rodrigues, A.E., Moreira, R.F.P.M., 2011c. Carbon dioxide–nitrogen separation through pressure swing adsorption. *Chem. Eng. J.* 172, 698–704. doi:10.1016/j.cej.2011.06.037
- Dasgupta, S., Biswas, N., Aarti, Gode, N.G., Divekar, S., Nanoti, A., Goswami, A.N., 2012. CO<sub>2</sub> recovery from mixtures with nitrogen in a vacuum swing adsorber using metal organic framework adsorbent: A comparative study. *Int. J. Greenh. Gas Control* 7, 225–229. doi:10.1016/j.ijggc.2011.10.007
- Davesac, R.R., 2004. Separação propano/propileno e Reactores Adsorptivos com Modulação da Pressão. Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- Delgado, J.A., Uguina, M.A., Gómez, J.M., Ortega, L., 2006. Adsorption equilibrium of carbon dioxide, methane and nitrogen onto Na- and H-mordenite at high pressures. *Sep. Purif. Technol.* 48, 223–228. doi:10.1016/j.seppur.2005.07.027
- Ding, Y., Alpay, E., 2000. Adsorption-enhanced steam–methane reforming. *Chem. Eng. Sci.* 55, 3929–3940. doi:10.1016/S0009-2509(99)00597-7
- Dowling, A.W., Vetukuri, S.R.R., Biegler, L.T., 2012. Large-scale optimization strategies for pressure swing adsorption cycle synthesis. *AIChE J.* 58, 3777–3791. doi:10.1002/aic.13928
- Drud, A., 2012. CONOPT 3 solver manual. ARKI Consulting and Development A/S, Bagsvaerd, Denmark.
- Dugas, R.E., 2006. Pilot Plant Study of Carbon Dioxide Capture by Aqueous Monoethanolamine Topical Report Prepared for Topical Report Prepared for DOE Award No. DE-FC26-02NT41440 (M.S.E. Thesis). University of Texas, Austin, Texas, USA.
-

- 
- Echt, W., 2002. Hybrid Systems: Combining Technologies Leads to More Efficient Gas Conditioning. ResearchGate.
- Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel, J.C. Minx, 2014. Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. (Assessment Report No. 5), Climate Change 2014. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Eslick, J.C., Miller, D.C., 2011. A multi-objective analysis for the retrofit of a pulverized coal power plant with a CO<sub>2</sub> capture and compression process. *Comput. Chem. Eng., Energy & Sustainability* 35, 1488–1500. doi:10.1016/j.compchemeng.2011.03.020
- Favre, E., 2011. Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture: Challenges and prospects. *Chem. Eng. J.* 171, 782–793. doi:10.1016/j.cej.2011.01.010
- Fiandaca, G., 2010. A Multi-criteria Design Framework for the Synthesis of Complex Pressure Swing Adsorption Cycles for CO<sub>2</sub> Capture. University College London, United Kingdom.
- Fisher, Beitler, Rueter, Searcy, Rochelle, Jassim, 2005. Integrating MEA regeneration with CO<sub>2</sub> compression and peaking to reduce CO<sub>2</sub> capture costs. (No. DEFG02-04ER84111). US Department of Energy Report.
- Floudas, C.A., 1995. *Nonlinear and Mixed-Integer Optimization: Fundamentals and Applications*, 1 edition. ed. Oxford University Press, New York.
- Franz, J., Schiebahn, S., Zhao, L., Riensche, E., Scherer, V., Stolten, D., 2013. Investigating the influence of sweep gas on CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> membranes for post-combustion capture. *Int. J. Greenh. Gas Control* 13, 180–190. doi:10.1016/j.ijggc.2012.12.008
- Freeman, B.D., 1999. Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes. *Macromolecules* 32, 375–380.
- Frey, T., Stichlmair, J., 2000. MINLP optimization of reactive distillation columns, in: *Computer Aided Chemical Engineering*. Elsevier, pp. 115–120.
- Friedrich, D., Ferrari, M.-C., Brandani, S., 2013. Efficient simulation and acceleration of convergence for a dual piston pressure swing adsorption system. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 8897–8905. doi:10.1021/ie3036349
- García, S., Gil, M.V., Pis, J.J., Rubiera, F., Pevida, C., 2013. Cyclic operation of a fixed-bed pressure and temperature swing process for CO<sub>2</sub> capture: Experimental and statistical analysis. *Int. J. Greenh. Gas Control* 12, 35–43. doi:10.1016/j.ijggc.2012.10.018
- Gassner, M., Baciocchi, R., Maréchal, F., Mazzotti, M., 2009. Integrated design of a gas separation system for the upgrade of crude SNG with membranes. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 48, 1391–1404. doi:10.1016/j.cep.2009.07.002
- Gil, M.V., Álvarez-Gutiérrez, N., Martínez, M., Rubiera, F., Pevida, C., Morán, A., 2015. Carbon adsorbents for CO<sub>2</sub> capture from bio-hydrogen and biogas streams: Breakthrough adsorption study. *Chem. Eng. J.* 269, 148–158. doi:10.1016/j.cej.2015.01.100
- Grande, C.A., Cavenati, S., Rodrigues, A.E., 2005. Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration, in: *2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering*.
- Grande, C.A., Lopes, F.V.S., Ribeiro, A.M., Loureiro, J.M., Rodrigues, A.E., 2008. Adsorption of Off-Gases from Steam Methane Reforming (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO and N<sub>2</sub>) on Activated Carbon. *Sep. Sci. Technol.* 43, 1338–1364. doi:10.1080/01496390801940952
- Greer, T., 2008. Modeling and simulation of post combustion CO<sub>2</sub> capturing.
- Grossmann, I.E., Caballero, J.A., Yeomans, H., 1999. Mathematical programming approaches to the synthesis of chemical process systems. *Korean J. Chem. Eng.* 16, 407–426.
- Haghpahan, R., Majumder, A., Nilam, R., Rajendran, A., Farooq, S., Karimi, I.A., Amanullah, M., 2013a. Multiobjective Optimization of a Four-Step Adsorption Process for
-

- 
- Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture Via Finite Volume Simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 4249–4265. doi:10.1021/ie302658y
- Haghpanah, R., Majumder, A., Nilam, R., Rajendran, A., Farooq, S., Karimi, I.A., Amanullah, M., 2013b. Multiobjective Optimization of a Four-Step Adsorption Process for Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture Via Finite Volume Simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 4249–4265. doi:10.1021/ie302658y
- He, P., Liu, H., Li, Y., Lei, Z., Huang, S., Wang, P., Tian, H., 2012. Enhanced selectivity and capacity of adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in zeolite-like metal-organic frameworks with different extra-framework cations: A molecular simulation study. *Mol. Simul.* 38, 72–83. doi:10.1080/08927022.2011.602974
- He, X., Fu, C., Hägg, M.-B., 2015. Membrane system design and process feasibility analysis for CO<sub>2</sub> capture from flue gas with a fixed-site-carrier membrane. *Chem. Eng. J.* 268, 1–9. doi:10.1016/j.cej.2014.12.105
- He, X., Hägg, M.-B., 2012. Membranes for environmentally friendly energy processes. *Membranes* 2, 706–726. doi:10.3390/membranes2040706
- Hefti, M., Marx, D., Joss, L., Mazzotti, M., 2015. Adsorption equilibrium of binary mixtures of carbon dioxide and nitrogen on zeolites ZSM-5 and 13X. *Microporous Mesoporous Mater.* 215, 215–228. doi:10.1016/j.micromeso.2015.05.044
- Henao, C., 2005. Simulación y evaluación de procesos químicos. Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia.
- Hilliard, M.D., 2008. A predictive thermodynamic model for an aqueous blend of potassium carbonate, piperazine, and monoethanolamine for carbon dioxide capture from flue gas (Thesis).
- Ho, M.T., Allinson, G.W., Wiley, D.E., 2008. Reducing the cost of CO<sub>2</sub> capture from flue gases using pressure swing adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 4883–4890. doi:10.1021/ie070831e
- Hu, X., Mangano, E., Friedrich, D., Ahn, H., Brandani, S., 2014. Diffusion mechanism of CO<sub>2</sub> in 13X zeolite beads. *Adsorption* 20, 121–135. doi:10.1007/s10450-013-9554-z
- Huang, Y., Merkel, T.C., Baker, R.W., 2014. Pressure ratio and its impact on membrane gas separation processes. *J. Membr. Sci.* 463, 33–40. doi:10.1016/j.memsci.2014.03.016
- Hussain, A., Hägg, M.-B., 2010. A feasibility study of CO<sub>2</sub> capture from flue gas by a facilitated transport membrane. *J. Membr. Sci., Membranes and CO<sub>2</sub> Separation* 359, 140–148. doi:10.1016/j.memsci.2009.11.035
- IEA, 2011. IEA statistics: CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion-highlights. International Energy Agency.
- Ismail, A.F., Khulbe, K.C., Matsuura, T., 2015. Gas separation membranes: Polymeric and inorganic, *Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic*.
- Jiang, L., Fox, V.G., Biegler, L.T., 2004. Simulation and optimal design of multiple-bed pressure swing adsorption systems. *AIChE J.* 50, 2904–2917. doi:10.1002/aic.10223
- Jiang, Q., Rentschler, J., Sethia, G., Weinman, S., Perrone, R., Liu, K., 2013. Synthesis of T-type zeolite nanoparticles for the separation of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> by adsorption process. *Chem. Eng. J.* 230, 380–388. doi:10.1016/j.cej.2013.06.103
- Kearns, D.T., Webley, P.A., 2006. Modelling and evaluation of dual-reflux pressure swing adsorption cycles: Part I. Mathematical models. *Chem. Eng. Sci.* 61, 7223–7233. doi:10.1016/j.ces.2006.07.040
- Kearns, D.T., Webley, P.A., 2006. Modelling and evaluation of dual-reflux pressure swing adsorption cycles: Part I. Mathematical models. *Chem. Eng. Sci.* 61, 7223–7233. doi:10.1016/j.ces.2006.07.040
- Khajuria, H., 2011. Model-based Design, Operation and Control of Pressure Swing Adsorption Systems. Imperial College of Science, Technology and Medicine London, London.
-

- 
- Khalilpour, R., Abbas, A., Lai, Z., Pinnau, I., 2013. Analysis of hollow fibre membrane systems for multicomponent gas separation. *Chem. Eng. Res. Des.* 91, 332–347. doi:10.1016/j.cherd.2012.07.009
- Khalilpour, R., Mumford, K., Zhai, H., Abbas, A., Stevens, G., Rubin, E.S., 2015. Membrane-based carbon capture from flue gas: a review. *J. Clean. Prod., Carbon Emissions Reduction: Policies, Technologies, Monitoring, Assessment and Modeling* 103, 286–300. doi:10.1016/j.jclepro.2014.10.050
- Ko, D., Siriwardane, R., Biegler, L.T., 2005. Optimization of pressure swing adsorption and fractionated vacuum pressure swing adsorption processes for CO<sub>2</sub> capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 8084–8094. doi:10.1021/ie050012z
- Ko, D.C.K., Porter, J.F., McKay, G., 2003. Mass transport model for the fixed bed sorption of metal ions on bone char. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 3458–3469.
- Kotowicz, J., Bartela, T., 2012. Optimisation of the connection of membrane CCS installation with a supercritical coal-fired power plant. *Energy* 38, 118–127. doi:10.1016/j.energy.2011.12.028
- Kucka, L., Kenig, E.Y., Górak, A., 2002. Kinetics of the Gas–Liquid Reaction between Carbon Dioxide and Hydroxide Ions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 5952–5957. doi:10.1021/ie020452f
- Kundu, P.K., Chakma, A., Feng, X., 2014. Effectiveness of membranes and hybrid membrane processes in comparison with absorption using amines for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Int. J. Greenh. Gas Control* 28, 248–256. doi:10.1016/j.ijggc.2014.06.031
- Lee, A., Xiao, G., Xiao, P., Joshi, K., Singh, R., Webley, P.A., 2011. High temperature adsorption materials and their performance for pre-combustion capture of carbon dioxide. Presented at the Energy Procedia, pp. 1199–1206. doi:10.1016/j.egypro.2011.01.174
- Lee, A.S., Eslick, J.C., Miller, D.C., Kitchin, J.R., 2013. Comparisons of amine solvents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture: A multi-objective analysis approach. *Int. J. Greenh. Gas Control* 18, 68–74. doi:10.1016/j.ijggc.2013.06.020
- Lee, S.-Y., Park, S.-J., 2015. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. *J. Ind. Eng. Chem.* 23, 1–11. doi:10.1016/j.jiec.2014.09.001
- Lee, S.-Y., Park, S.-J., 2013. Determination of the optimal pore size for improved CO<sub>2</sub> adsorption in activated carbon fibers. *J. Colloid Interface Sci.* 389, 230–235. doi:10.1016/j.jcis.2012.09.018
- Leung, D.Y.C., Caramanna, G., Maroto-Valer, M.M., 2014. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 39, 426–443. doi:10.1016/j.rser.2014.07.093
- Li, G., Xiao, P., Zhang, J., Webley, P.A., Xu, D., 2014. The role of water on postcombustion CO<sub>2</sub> capture by vacuum swing adsorption: Bed layering and purge to feed ratio. *AIChE J.* 60, 673–689.
- Li, G., Xiao, P., Zhang, J., Webley, P.A., Xu, D., 2014. The role of water on postcombustion CO<sub>2</sub> capture by vacuum swing adsorption: Bed layering and purge to feed ratio. *AIChE J.* 60, 673–689. doi:10.1002/aic.14281
- Liang, Z., Fu, K., Idem, R., Tontiwachwuthikul, P., 2016. Review on current advances, future challenges and consideration issues for post-combustion CO<sub>2</sub> capture using amine-based absorbents. *Chin. J. Chem. Eng.* 24, 278–288. doi:10.1016/j.cjche.2015.06.013
- Liu, Z., Grande, C.A., Li, P., Yu, J., Rodrigues, A.E., 2011. Multi-bed vacuum pressure swing adsorption for carbon dioxide capture from flue gas. *Sep. Purif. Technol.* 81, 307–317. doi:10.1016/j.seppur.2011.07.037
- Liu, Z., Wang, L., Kong, X., Li, P., Yu, J., Rodrigues, A.E., 2012. Onsite CO<sub>2</sub> capture from flue gas by an adsorption process in a coal-fired power plant. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 7355–7363. doi:10.1021/ie3005308
-

- 
- Lopes, F.V.S., Grande, C.A., Ribeiro, A.M., Loureiro, J.M., Evaggelos, O., Nikolakis, V., Rodrigues, A.E., 2009. Adsorption of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in activated carbon and zeolite for hydrogen production. *Sep. Sci. Technol.* 44, 1045–1073. doi:10.1080/01496390902729130
- Lopes, F.V.S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., 2012. Fast-cycling VPSA for hydrogen purification. *Fuel* 93, 510–523. doi:10.1016/j.fuel.2011.07.005
- Macdonald, I.F., El-Sayed, M.S., Mow, K., Dullien, F.A.L., 1979. Flow through porous media - The Ergun equation revisited. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 18, 199–208.
- McCollum, D.L., Ogden, J.M., 2006. Techno-Economic Models for Carbon Dioxide Compression, Transport, and Storage & Correlations for Estimating Carbon Dioxide Density and Viscosity. *Inst. Transp. Stud.*
- McKee, R.L., Changela, M.K., Reading, G.J., 1991. CO<sub>2</sub> removal: membrane plus amine. *Hydrocarb. Process.* 70, 63–65.
- Medina-Herrera, N., Jiménez-Gutiérrez, A., Grossmann, I.E., 2014. A mathematical programming model for optimal layout considering quantitative risk analysis. *Comput. Chem. Eng.* 68, 165–181. doi:10.1016/j.compchemeng.2014.05.019
- Mendes, A.M.M., Costa, C.A.V., Rodrigues, A.E., 2001. Oxygen separation from air by PSA: Modelling and experimental results Part I: Isothermal operation. *Sep. Purif. Technol.* 24, 173–188. doi:10.1016/S1383-5866(00)00227-6
- Merkel, T.C., Lin, H., Wei, X., Baker, R., 2010. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. *J. Membr. Sci., Membranes and CO<sub>2</sub> Separation* 359, 126–139. doi:10.1016/j.memsci.2009.10.041
- Merkel, T.C., Wei, X., He, Z., White, L.S., Wijmans, J.G., Baker, R.W., 2013. Selective exhaust gas recycle with membranes for CO<sub>2</sub> capture from natural gas combined cycle power plants. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 1150–1159. doi:10.1021/ie302110z
- Mletzko, J., Ehlers, S., Kather, A., 2016. Comparison of Natural Gas Combined Cycle Power Plants with Post Combustion and Oxyfuel Technology at Different CO<sub>2</sub> Capture Rates. *Energy Procedia* 86, 2–11. doi:10.1016/j.egypro.2016.01.001
- Mofarahi, M., Shokroo, E.J., 2013. Comparison of two pressure swing adsorption processes for air separation using zeolite 5A and zeolite 13X. *Pet. Coal* 55, 216–225.
- Molinari, L., Sala, L., 2002. The selective sweetening system. *Hydrocarb. Eng.* 7, 67–72.
- Mores, P.L., 2013. Optimización de Plantas de Generación de Energía Eléctrica incluyendo Sistemas de Captura de CO<sub>2</sub>. (Tesis doctoral). Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba - Facultad Regional Rosario, Rosario, Santa Fe, Argentina.
- Mores, P.L., Godoy, E., Mussati, S.F., Scenna, N.J., 2014. A NGCC power plant with a CO<sub>2</sub> post-combustion capture option. Optimal economics for different generation/capture goals. *Chem. Eng. Res. Des.* 92, 1329–1353. doi:10.1016/j.cherd.2013.11.013
- Nikolic, D., Kikkinides, E.S., Georgiadis, M.C., 2009. Optimization of multibed pressure swing adsorption processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 5388–5398. doi:10.1021/ie801357a
- Ntiamoah, A., Ling, J., Xiao, P., Webley, P.A., Zhai, Y., 2016. CO<sub>2</sub> Capture by Temperature Swing Adsorption: Use of Hot CO<sub>2</sub>-Rich Gas for Regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 703–713. doi:10.1021/acs.iecr.5b01384
- OECD/IEA, 2015. Key World Energy Statistics 2015. International Energy Agency (IEA).
- OECD/IEA, 2012. Energy Technology Perspectives 2012 Pathways to a Clean Energy System. IEA Publishing.
- Oexmann, J., Hensel, C., Kather, A., 2008. Post-combustion CO<sub>2</sub>-capture from coal-fired power plants: Preliminary evaluation of an integrated chemical absorption process with piperazine-promoted potassium carbonate. *Int. J. Greenh. Gas Control* 2, 539–552. doi:10.1016/j.ijggc.2008.04.002
-



- 
- Olajire, A.A., 2010. CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. *Energy*, 7th International Conference on Sustainable Energy Technologies 7th International Conference on Sustainable Energy Technologies 35, 2610–2628. doi:10.1016/j.energy.2010.02.030
- Olivier, J.G., Janssens-Maenhout, G., Muntean, M., Peters, J., 2012. Trends in global CO<sub>2</sub> emissions; 2012 Report. PBL Netherlands Environmental Assessment Agency. Inst. Environ. Sustain. Eur. Comm. Jt. Res. Cent.
- Olivier J.G.J., Janssens-Maenhout G., Muntean M. and Peters J.A.H.W. (2016), Trends in global CO<sub>2</sub> emissions; 2016 Report, The Hague; Muntean M., Peters J.A.H.W, 2016. Trends in global CO<sub>2</sub> emissions; 2016 Report. Environmental Assessment Agency Ispra: European Commission, Joint Research Centre., The Hague: PBL Netherlands.
- Onda, K., Takeuchi, H., Okumoto, Y., 1968. Mass Transfer Coefficients Between Gas and Liquid Phases in Packed Columns. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1, 56–62. doi:10.1252/jcej.1.56
- Oyenekan, B.A., 2007. Modeling of Strippers for Carbon Dioxide Capture by Aqueous Amines. ProQuest.
- Panahi, M., Skogestad, S., 2011. Economically efficient operation of CO<sub>2</sub> capturing process part I: Self-optimizing procedure for selecting the best controlled variables. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 50, 247–253. doi:10.1016/j.cep.2011.02.005
- Pantelides, C.C., Barton, P.I., 1993. Equation-oriented dynamic simulation current status and future perspectives. *Comput. Chem. Eng.* 17, Supplement 1, S263–S285. doi:10.1016/0098-1354(93)80240-N
- Park, J.-H., Beum, H.-T., Kim, J.-N., Cho, S.-H., 2002. Numerical analysis on the power consumption of the PSA process for recovering CO<sub>2</sub> from flue gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4122–4131.
- Pathare, R., Agrawal, R., 2010. Design of membrane cascades for gas separation. *J. Membr. Sci.* 364, 263–277. doi:10.1016/j.memsci.2010.08.029
- Pellerano, M., Pré, P., Kacem, M., Delebarre, A., 2009. CO<sub>2</sub> capture by adsorption on activated carbons using pressure modulation. *Energy Procedia* 1, 647–653. doi:10.1016/j.egypro.2009.01.085
- Peng, D.-Y., Robinson, D.B., 1976. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15, 59–64. doi:10.1021/i160057a011
- Penteado, F.D., Ciric, A.R., 1996. An MINLP Approach for Safe Process Plant Layout. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 1354–1361. doi:10.1021/ie9502547
- Peter, L.M., Pullumbi, P., Favre, E., Paul, D., Rowe, B., Baudot, A., Jullian, S., Follman, P.M., Wessling, M., Puri, P., Mota, J.P., Esteves, I., Hagg, M.-B., Caro, J., Li, K., Brunetti, A., Iaquaniello, G., Bredesen, R., Lee, Y.M., Tsotsis, T., Algieri, C., Gallucci, F., Balster, J., 2011. *Membrane Engineering for the Treatment of Gases: Volume 1: Gas-separation Problems with Membranes*, 1 edition. ed. Royal Society of Chemistry, Cambridge; LaVergne.
- Pires, J.C.M., Martins, F.G., Alvim-Ferraz, M.C.M., Simões, M., 2011. Recent developments on carbon capture and storage: An overview. *Chem. Eng. Res. Des., Special Issue on Carbon Capture & Storage* 89, 1446–1460. doi:10.1016/j.cherd.2011.01.028
- Pirngruber, G.D., Guillou, F., Gomez, A., Clausse, M., 2013. A theoretical analysis of the energy consumption of post-combustion CO<sub>2</sub> capture processes by temperature swing adsorption using solid sorbents. *Int. J. Greenh. Gas Control* 14, 74–83. doi:10.1016/j.ijggc.2013.01.010
- Pohlmann, J., Bram, M., Wilkner, K., Brinkmann, T., 2016. Pilot scale separation of CO<sub>2</sub> from power plant flue gases by membrane technology. *Int. J. Greenh. Gas Control* 53, 56–64. doi:10.1016/j.ijggc.2016.07.033
-

- 
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M., Connell, J.O., 2000. *The Properties of Gases and Liquids*, Edición: 5. ed. McGraw-Hill Education, New York.
- Powell, C.E., Qiao, G.G., 2006. Polymeric CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. *J. Membr. Sci.* 279, 1–49. doi:10.1016/j.memsci.2005.12.062
- Qi, R., Henson, M.A., 2000. Membrane system design for multicomponent gas mixtures via mixed-integer nonlinear programming. *Comput. Chem. Eng.* 24, 2719–2737. doi:10.1016/S0098-1354(00)00625-6
- Qi, R., Henson, M.A., 1998. Optimal design of spiral-wound membrane networks for gas separations. *J. Membr. Sci.* 148, 71–89. doi:10.1016/S0376-7388(98)00143-4
- Rao, A.B., Rubin, E.S., 2006. Identifying Cost-Effective CO<sub>2</sub> Control Levels for Amine-Based CO<sub>2</sub> Capture Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 2421–2429. doi:10.1021/ie050603p
- Rao, A.B., Rubin, E.S., 2002. A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO<sub>2</sub> Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4467–4475. doi:10.1021/es0158861
- Reynolds, S.P., Mehrotra, A., Ebner, A.D., Ritter, J.A., 2008. Heavy reflux PSA cycles for CO<sub>2</sub> recovery from flue gas: Part I. Performance evaluation. *Adsorption* 14, 399–413. doi:10.1007/s10450-008-9102-4
- Rezaei, F., Webley, P., 2010. Structured adsorbents in gas separation processes. *Sep. Purif. Technol.* 70, 243–256. doi:10.1016/j.seppur.2009.10.004
- Rezaei, F., Webley, P.A., 2012. Optimal design of engineered gas adsorbents: Pore-scale level. *Chem. Eng. Sci.* 69, 270–278. doi:10.1016/j.ces.2011.10.039
- Ribeiro, A.M., Santos, J.C., Rodrigues, A.E., 2011. Pressure swing adsorption for CO<sub>2</sub> capture in Fischer-Tropsch fuels production from biomass. *Adsorption* 17, 443–452. doi:10.1007/s10450-010-9280-8
- Ribeiro, R.P.P.L., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., 2013. Activated carbon honeycomb monolith – Zeolite 13X hybrid system to capture CO<sub>2</sub> from flue gases employing Electric Swing Adsorption. *Chem. Eng. Sci.* 104, 304–318. doi:10.1016/j.ces.2013.09.011
- Riboldi, L., Bolland, O., 2015. Evaluating Pressure Swing Adsorption as a CO<sub>2</sub> separation technique in coal-fired power plants. *Int. J. Greenh. Gas Control* 39, 1–16. doi:10.1016/j.ijggc.2015.02.001
- Robbins, L.A., 1991. Improve pressure-drop prediction with a new correlation. *Chem. Eng. Prog.* 87, 87–90.
- Rosenthal, R., 2008. *GAMS: A User's Guide*. GAMS Development Corp., Washington DC, USA.
- Roussanaly, S., Anantharaman, R., Lindqvist, K., Zhai, H., Rubin, E., 2016. Membrane properties required for post-combustion CO<sub>2</sub> capture at coal-fired power plants. *J. Membr. Sci.* 511, 250–264. doi:10.1016/j.memsci.2016.03.035
- Rumbaugh, J., Jacobson, I., Booch, G., 2000. *Lenguaje Unificado de Modelado | 2da Edición*, en español. ed. Pearson Educación S.A.
- Ruthven, D.M., Farooq, S., Knaebel, K.S., 1994. *Pressure Swing Adsorption*. VCH, New York.
- Schell, J., Casas, N., Marx, D., Mazzotti, M., 2013. Precombustion CO<sub>2</sub> Capture by Pressure Swing Adsorption (PSA): Comparison of Laboratory PSA Experiments and Simulations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 8311–8322. doi:10.1021/ie3026532
- Scholes, C.A., Ho, M.T., Wiley, D.E., Stevens, G.W., Kentish, S.E., 2013. Cost competitive membrane—cryogenic post-combustion carbon capture. *Int. J. Greenh. Gas Control* 17, 341–348. doi:10.1016/j.ijggc.2013.05.017
- Seider, W.D., Seader, J.D., Lewin, D.R., Widagdo, S., 2008. *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Design*, 3 edition. ed. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.
-

- 
- Shao, P., Dal-Cin, M.M., Guiver, M.D., Kumar, A., 2013. Simulation of membrane-based CO<sub>2</sub> capture in a coal-fired power plant. *J. Membr. Sci.* 427, 451–459. doi:10.1016/j.memsci.2012.09.044
- Sharma, I., Hoadley, A., Mahajani, S.M., Ganesh, A., 2014. Optimisation of pressure swing adsorption (PSA) process for producing high purity CO<sub>2</sub> for sequestration purposes. *Chem. Eng. Trans.* 39, 1111–1116. doi:10.3303/CET1439186
- Shen, C., Grande, C.A., Li, P., Yu, J., Rodrigues, A.E., 2010. Adsorption equilibria and kinetics of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on activated carbon beads. *Chem. Eng. J.* 160, 398–407. doi:10.1016/j.cej.2009.12.005
- Silvestre-Albero, J., Silvestre-Albero, A., Casco, M.E., Rodríguez-Reinoso, F., 2014. Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>. *An. Quím.* 110.
- Sipöcz, N., Tobiesen, F.A., 2012. Natural gas combined cycle power plants with CO<sub>2</sub> capture – Opportunities to reduce cost. *Int. J. Greenh. Gas Control* 7, 98–106. doi:10.1016/j.ijggc.2012.01.003
- Song, C., Kansha, Y., Ishizuka, M., Fu, Q., Tsutsumi, A., 2015. Conceptual design of a novel pressure swing CO<sub>2</sub> adsorption process based on self-heat recuperation technology. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 94, 20–28. doi:10.1016/j.cep.2015.03.008
- Sreenivasulu, B., Gayatri, D.V., Sreedhar, I., Raghavan, K.V., 2015. A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 41, 1324–1350. doi:10.1016/j.rser.2014.09.029
- Susarla, N., Haghpanah, R., Karimi, I.A., Farooq, S., Rajendran, A., Tan, L.S.C., Lim, J.S.T., 2015. Energy and cost estimates for capturing CO<sub>2</sub> from a dry flue gas using pressure/vacuum swing adsorption. *Chem. Eng. Res. Des.* 102, 354–367. doi:10.1016/j.cherd.2015.06.033
- Suzuki, M., Suzuki, T., Sakoda, A., Izumi, J., 1996. Piston-driven ultra rapid pressure swing adsorption. *Adsorption* 2, 111–119. doi:10.1007/BF00127041
- Tait, P., Buschle, B., Ausner, I., Valluri, P., Wehrli, M., Lucquiaud, M., 2016. A pilot-scale study of dynamic response scenarios for the flexible operation of post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Int. J. Greenh. Gas Control* 48, 216–233. doi:10.1016/j.ijggc.2015.12.009
- Todd, R.S., Ferraris, G.B., Manca, D., Webley, P.A., 2003. Improved ODE integrator and mass transfer approach for simulating a cyclic adsorption process. *Comput. Chem. Eng.* 27, 883–899. doi:10.1016/S0098-1354(03)00003-6
- Todd, R.S., Webley, P.A., 2006. Mass-transfer models for rapid pressure swing adsorption simulation. *AIChE J.* 52, 3126–3145. doi:10.1002/aic.10948
- Todd, R.S., Webley, P.A., 2002. Limitations of the LDF/equimolar counterdiffusion assumption for mass transport within porous adsorbent pellets. *Chem. Eng. Sci.* 57, 4227–4242. doi:10.1016/S0009-2509(02)00368-8
- Tuinier, M.J., Hamers, H.P., van Sint Annaland, M., 2011. Techno-economic evaluation of cryogenic CO<sub>2</sub> capture—A comparison with absorption and membrane technology. *Int. J. Greenh. Gas Control* 5, 1559–1565. doi:10.1016/j.ijggc.2011.08.013
- Turnock, P.H., Kadlec, R.H., 1971. Separation of nitrogen and methane via periodic adsorption. *AIChE J.* 17, 335–342. doi:10.1002/aic.690170219
- Uppaluri, R.V.S., Smith, R., Linke, P., Kokossis, A.C., 2006. On the simultaneous optimization of pressure and layout for gas permeation membrane systems. *J. Membr. Sci.* 280, 832–848. doi:10.1016/j.memsci.2006.03.004
- Van Der Sluijs, J.P., Hendriks, C.A., Blok, K., 1992. Feasibility of polymer membranes for carbon dioxide recovery from flue gases. *Energy Convers. Manag.* 33, 429–436. doi:10.1016/0196-8904(92)90040-4
- Wang, L., Liu, Z., Li, P., Wang, J., Yu, J., 2012. CO<sub>2</sub> capture from flue gas by two successive VPSA units using 13XAPG. *Adsorption* 18, 445–459. doi:10.1007/s10450-012-9431-1
-

- 
- Wang, L., Liu, Z., Li, P., Yu, J., Rodrigues, A.E., 2012. Experimental and modeling investigation on post-combustion carbon dioxide capture using zeolite 13X-APG by hybrid VTSA process. *Chem. Eng. J.* 197, 151–161. doi:10.1016/j.cej.2012.05.017
- Wang, L., Yang, Y., Shen, W., Kong, X., Li, P., Yu, J., Rodrigues, A.E., 2013. Experimental evaluation of adsorption technology for CO<sub>2</sub> capture from flue gas in an existing coal-fired power plant. *Chem. Eng. Sci.* 101, 615–619. doi:10.1016/j.ces.2013.07.028
- Whitman, W.G., 1923. Preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas absorption. *Chem. Metall. Eng.* 29, 146–148.
- Wijmans, J.G., Baker, R.W., 1995. The solution-diffusion model: a review. *J. Membr. Sci.* 107, 1–21. doi:10.1016/0376-7388(95)00102-I
- WWF, 2011, n.d. *The Energy Report, 100% Renewable for 2050*. Gland, Switzerland.
- Xiao, G., Singh, R., Chaffee, A., Webley, P., 2011. Advanced adsorbents based on MgO and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for capture of CO<sub>2</sub> at elevated temperatures. *Int. J. Greenh. Gas Control* 5, 634–639. doi:10.1016/j.ijggc.2011.04.002
- Xiao, P., Zhang, J., Webley, P., Li, G., Singh, R., Todd, R., 2008. Capture of CO<sub>2</sub> from flue gas streams with zeolite 13X by vacuum-pressure swing adsorption. *Adsorption* 14, 575–582. doi:10.1007/s10450-008-9128-7
- Xiu, G.-H., Soares, J.L., Li, P., Rodrigues, A.E., 2002. Simulation of five-step one-bed sorption-enhanced reaction process. *AIChE J.* 48, 2817–2832. doi:10.1002/aic.690481210
- Xu, G., Papageorgiou, L.G., 2007. A Construction-Based Approach to Process Plant Layout Using Mixed-Integer Optimization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 351–358. doi:10.1021/ie060843k
- Yang, D., Wang, Z., Wang, J., Wang, S., 2009. Potential of two-stage membrane system with recycle stream for CO<sub>2</sub> capture from postcombustion gas. *Energy Fuels* 23, 4755–4762. doi:10.1021/ef801109p
- Yavary, M., Ebrahim, H.A., Falamaki, C., 2015. The effect of number of pressure equalization steps on the performance of pressure swing adsorption process. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 87, 35–44. doi:10.1016/j.cep.2014.11.003
- Yeomans, H., Grossmann, I.E., 1999. A systematic modeling framework of superstructure optimization in process synthesis. *Comput. Chem. Eng.* 23, 709–731. doi:10.1016/S0098-1354(99)00003-4
- Yoo, H.-M., Lee, S.-Y., Park, S.-J., 2013. Ordered nanoporous carbon for increasing CO<sub>2</sub> capture. *J. Solid State Chem.* 197, 361–365. doi:10.1016/j.jssc.2012.08.035
- Ystad, P.A.M., Bolland, O., Hillestad, M., 2012. NGCC and Hard-Coal Power Plant with CO<sub>2</sub> Capture Based on Absorption. *Energy Procedia, The 6th Trondheim Conference on CO<sub>2</sub> Capture, Transport and Storage* 23, 33–44. doi:10.1016/j.egypro.2012.06.019
- Zhai, H., Rubin, E., 2011. Technical and Economic Assessment of Membrane-based Systems for Capturing CO<sub>2</sub> from Coal-fired Power Plants. Presented at the AIChE Spring Meeting, Chicago, IL.
- Zhai, H., Rubin, E.S., 2013. Techno-economic assessment of polymer membrane systems for postcombustion carbon capture at coal-fired power plants. *Environ. Sci. Technol.* 47, 3006–3014. doi:10.1021/es3050604
- Zhang, J., Xiao, P., Li, G., Webley, P.A., 2009. Effect of flue gas impurities on CO<sub>2</sub> capture performance from flue gas at coal-fired power stations by vacuum swing adsorption. Presented at the Energy Procedia, pp. 1115–1122. doi:10.1016/j.egypro.2009.01.147
- Zhang, X., He, X., Gundersen, T., 2013. Post-combustion carbon capture with a gas separation membrane: Parametric study, capture cost, and exergy analysis. *Energy Fuels* 27, 4137–4149. doi:10.1021/ef3021798
- Zhang, Z., Guan, J., Ye, Z., 1998. R & D Note: Separation of a Nitrogen-Carbon Dioxide Mixture by Rapid Pressure Swing Adsorption. *Adsorption* 4, 173–177.
-

---

Zhao, L., Riensche, E., Blum, L., Stolten, D., 2010. Multi-stage gas separation membrane processes used in post-combustion capture: Energetic and economic analyses. *J. Membr. Sci.* 359, 160–172. doi:10.1016/j.memsci.2010.02.003

