

ESTUDIO DE CASO SOBRE CAPTURA Y SECUESTRO DE DIÓXIDO DE CARBONO PROVENIENTE DE CENTRALES TERMOELÉCTRICAS EN ARGENTINA

Juan Pablo Daverio¹, Héctor Bajano², Darío R. Gómez^{1,2}

¹ Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, Buenos Aires

² Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA San Martín, dgomez@cnea.gov.ar

Sinopsis

La captura y el secuestro de dióxido de carbono (CO₂) representa una opción relativamente reciente para disminuir las emisiones nacionales de gases de efecto invernadero. La tecnología contempla la remoción del CO₂ emitido por grandes fuentes concentradas, su posible uso y su almacenamiento en medios geológicos o en los océanos.

La separación del CO₂ de una corriente gaseosa (captura) se realiza rutinariamente en varias industrias, sin embargo en el caso de los gases efluentes de centrales termoeléctricas es necesario evaluar esta separación en relación a sus costos y a los posibles beneficios del secuestro (almacenamiento) de CO₂. Para ello, hemos seleccionado una central termoeléctrica ubicada en la zona del Comahue, Argentina. Si bien las centrales del área metropolitana de Buenos Aires generan mayores emisiones de CO₂, su ubicación hace poco atractivo el secuestro geológico. En cambio el ciclo combinado elegido, ubicado *en boca de pozo* tiene ventajas relativas a los costos de transporte. Se evaluaron las principales variables de diseño de una unidad de remoción de CO₂ por aminas. Los resultados señalan que el calor requerido para la desorción del CO₂ es la variable clave del proceso. No solo implica los mayores costos sino que puede quitar atractivo al proyecto al requerir mayor energía que la generada por la central.

Introducción

La captura y el secuestro de dióxido de carbono en reservorios geológicos, puede cumplir un rol relevante en una futura reducción en las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero. Es posible que este tipo de tecnología sea aplicada junto a otras opciones como la utilización de energías renovables, el aumento en la eficiencia energética y la utilización de combustibles alternativos. Actualmente, se están llevando a cabo, programas de investigación sobre la recuperación y el almacenamiento de CO₂ en formaciones geológicas en Australia, la Comunidad Europea, Estados Unidos, y Japón (Gale, 2002). Asimismo el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático ha comenzado la preparación de un Informe Especial sobre el tema cuya publicación está prevista para 2005 (IPPC, 2002).

La captura y el posterior secuestro del CO₂ efluente de una central térmica no surgieron debido a la necesidad de reducir las emisiones de gases efecto invernadero. Esta alternativa fue desarrollada como una opción económica para la obtención de CO₂ de alta pureza con el fin de ser inyectado en yacimientos petrolíferos, como método de recuperación secundaria de petróleo.

En Argentina, la generación de electricidad produce típicamente un 20 % de la totalidad de las emisiones de CO₂ del país. Según el Inventario de Gases de efecto invernadero del año 1997 (PNUD-SECYT, 1999), las mayores contribuciones a las emisiones de dióxido de carbono de Argentina provienen de la quema de combustibles fósiles (119 Tg) que incluye 28 Tg provenientes de la generación eléctrica. Aportes menores se originan en la formación de CO₂ en reacciones de procesos industriales (8 Tg) y en las emisiones fugitivas asociadas a la producción de petróleo y gas (4 Tg).

Una breve revisión de la evolución del sector eléctrico argentino indica que hasta la década del setenta, la generación estaba constituida principalmente por centrales térmicas convencionales. La decisión de construir grandes aprovechamientos hidroeléctricos y desarrollar la energía nuclear, tomada durante la década del sesenta, permitió cambiar la estructura de generación de electricidad del servicio público a partir del primer quinquenio de los setenta, cuando las obras entraron en servicio (Díaz de Hasson y *col.*, 1994). La liberalización del sector, llevada a cabo en la década del noventa, produjo la incorporación de actores privados al mercado eléctrico. Desde el punto de vista ambiental, esto implicó que decisiones clave en esta área reflejen las prioridades del sector privado. Se incluyen entre las mismas, la disminución de costos directos y también consideraciones más estratégicas tales como la expansión de la generación eléctrica en base a ciclos combinados a gas natural. Esta tendencia conlleva un aumento considerable de las emisiones de dióxido de carbono a largo plazo debido al aumento relativo de la generación térmica con respecto a las energías hidroeléctrica y nuclear. Este escenario da lugar a nuestro análisis sobre las posibilidades de captura y secuestro de las emisiones de CO₂ provenientes del sector eléctrico argentino.

Este trabajo presenta resultados preliminares y se concentra solo en la captura, específicamente en la remoción post-combustión. Es decir, aquella realizada a partir de los gases de combustión después de su utilización para la generación eléctrica. Otra alternativa posible para la captura del CO₂ incluye la separación antes de la combustión (pre-combustión). Consiste básicamente en la producción de hidrógeno por reformado de gas natural (u otro combustible fósil) y su empleo como combustible en turbinas de gas. Algunos fabricantes de este tipo de máquinas están trabajando en esta opción (IEA GHG, 2000). Su atractivo, desde el punto de vista de la captura, reside en las relativamente altas presiones y concentraciones de CO₂ de la corriente efluente del proceso de reformado. Como la tecnología de turbinas a hidrógeno todavía está en etapa de desarrollo, no se ha considerado esta alternativa en nuestro trabajo.

La distribución geográfica de las 61 centrales argentinas, junto con una indicación de la cantidad de CO₂ emitida por cada una de ellas están representadas en la figura 1a, construida sobre la base de un sistema de información geográfica. La figura 1b detalla las contribuciones relativas a la emisión total de CO₂ por parte del sector de generación para cada una de las regiones del mercado eléctrico mayorista (MEM), junto con los del mercado eléctrico mayorista del sector patagónico (MEMSP). Las cuatro zonas que emiten mayor cantidad de CO₂ son Gran Buenos Aires (33 %), Capital Federal (20 %), Comahue (16 %) y el Noroeste argentino (13 %). En la región Noreste las emisiones son prácticamente nulas dado que la mayor producción de electricidad proviene de la energía hidráulica. Actualmente las centrales termoeléctricas queman principalmente gas natural. Solo en cuatro regiones del MEM se emplean combustibles líquidos principalmente en invierno, cuando se da prioridad al sector residencial para el consumo de gas natural mientras que solo una central quema carbón. El uso del gas natural en plantas de generación eléctrica se incrementó del 70 al 90 % en los últimos 10 años con respecto al de otros combustibles fósiles.

Desarrollo

Elección de la planta

Para explorar las posibilidades de captura y secuestro en la Argentina, se eligió como primera opción a la región del Comahue. Esta elección se basa principalmente en la cercanía a los yacimientos de petróleo y gas, potenciales sumideros, aún cuando las centrales ubicadas en la zona de Buenos Aires emiten una mayor cantidad de CO₂. Los costos de separación no dependen fuertemente de la ubicación de la planta, como sí dependen los del transporte. El costo del CO₂ almacenado aumenta considerablemente de acuerdo a la distancia entre los sitios de captura y secuestro. En el caso de la instalación de una planta de remoción de CO₂ en alguna de las centrales de Buenos Aires, habría que construir ductos similares a los ya existentes para el transporte de gas natural, elevando aún más los costos de operación e inversión inicial. Una posibilidad que podría ser favorable para las centrales del área metropolitana de Buenos Aires sería el secuestro en el océano, pero no será considerada en este trabajo debido a que todavía se están evaluando los

impactos ambientales que podrían producirse a largo plazo y sus implicancias en el ámbito del derecho internacional del mar.

La región del Comahue es la tercera en emisiones de CO₂ del MEM y la mayor cantidad de plantas de generación eléctrica instaladas luego de la liberalización del sector eléctrico se encuentran en esta región. Las empresas privadas consideraron atractiva la instalación de máquinas generadoras *en boca de pozo* para obtener ventajas en el precio del combustible, dado que los costos de transporte del mismo son prácticamente nulos. Esta ventaja también podrá ser aprovechada para la captura y secuestro del CO₂. Debido a estas condiciones favorables se podría afirmar que si la instalación de una unidad de remoción de CO₂ en esta región no es económicamente viable, es probable que no haya ninguna otra opción atractiva dentro del territorio nacional.

La planta elegida para nuestro caso de estudio está localizada sobre el yacimiento Agua del Cajón del que se provee del combustible necesario para la generación de electricidad. Es un ciclo combinado de aproximadamente 600 MW de potencia neta, compuesto por 6 turbinas alimentadas a gas natural y una turbina de vapor. La temperatura de sus efluentes gaseosos es de 100°C aproximadamente, con 14 % (v) de contenido de oxígeno. Sus emisiones anuales de 1,6 Tg de dióxido de carbono representan el 7 % del total producido por el sector eléctrico argentino. Para dar idea de la magnitud de este emprendimiento, hemos recopilado la cantidad aproximada de CO₂ que se separa actualmente en Argentina en tres sectores clave. Ellos son: acondicionamiento de gas natural (720 Gg) > producción de amoníaco (55 Gg) > producción de hidrógeno (48 Gg). De modo que la recuperación total del CO₂ emitido por la planta base representa el doble del recuperado actualmente en el país.

Para especificar la base de diseño se consideraron: la electricidad generada, el consumo total de combustible de la planta durante los años 2000-2002, el consumo de combustible discriminado por máquina para el año 2002. Datos anteriores al año 2000 no fueron tenidos en cuenta ya que por entonces la planta funcionaba en ciclo abierto.

Se seleccionaron condiciones de operación promedio (411 GWh de electricidad generada y 606 MW de potencia neta) como base para el cálculo de los flujos molares de los gases de salida que alimentarán el sistema de captura post-combustión. Los resultados se detallan en la tabla 2.

Tabla 2. Alimentación a la unidad de recuperación (kmol/h)

Componente	kmol/h	Fracción Molar
CO ₂	6060,7	0,032
O ₂	25491,6	0,137
N ₂	139983,3	0,751
H ₂ O	14977,4	0,080

Resulta interesante comparar estos valores con los obtenidos por otros procesos de generación de energía eléctrica. La tabla 3 indica que el gas de combustión de los ciclos combinados contiene los niveles más bajos de emisión de CO₂ esto se debe a que el gas natural contiene menos carbono que los combustibles líquidos.

Tabla 3. Concentración de CO₂ en los gases de combustión de centrales termoeléctricas

Tipo de planta	Concentración aproximada de CO ₂ (Vol.%)
Caldera (carbón)	14
Ciclo combinado (carbón gasificado)	9
Caldera (gas natural)	8
Ciclo combinado (gas natural)	4

Los ciclos combinados que utilizan gas natural como combustible poseen una mayor eficiencia térmica y sus turbinas necesitan trabajar con altas relaciones aire / combustible (se suele utilizar un exceso de 2-2,5). Esto genera un alto contenido de oxígeno en el gas de salida. La cantidad de CO₂ producido por MW de electricidad generada es la mitad respecto a las que queman carbón. Esto es

positivo desde el punto de vista ambiental pero estas bajas concentraciones indican un alto volumen de gas para manejar, resultando en grandes costos operativos y de inversión en equipos (IEA GHG 2000). Por lo tanto, el sistema de separación debe ser diseñado cuidadosamente.

Elección y descripción del sistema de separación

La remoción de los gases ácidos de corrientes gaseosas, particularmente CO_2 y H_2S , es un proceso comúnmente utilizado dentro de la industria (endulzamiento de gases). Este tipo de tecnología se aplica en la producción de gas natural, combustibles sintéticos e hidrógeno. El CO_2 suele también ser recuperado para su uso como aditivo en la industria alimenticia y, como se ha señalado, se emplea habitualmente como agente miscible en operaciones de recuperación secundaria de petróleo. Hasta hace pocos años, el desarrollo de la tecnología para la captura de CO_2 , se orientaba a la separación de corrientes gaseosas a altas presiones, con poca (o ninguna) presencia de oxígeno y sin demasiadas limitaciones en la cantidad de energía necesaria para la separación del gas. No obstante, las emisiones de centrales termoeléctricas que se caracterizan primordialmente por contener bajas presiones parciales de gases ácidos, alto contenido de oxígeno en exceso y volúmenes excesivamente grandes, han generado un nuevo desafío: desarrollar los adelantos necesarios para alcanzar niveles óptimos de separación, utilizando la menor cantidad de energía posible (Thambimuthu y col., 2002).

Actualmente, el método más utilizado para recuperar el CO_2 de gases de combustión se basa en la utilización de solventes químicos, siendo las operaciones de absorción por etanolaminas las más difundidas dentro de la industria química. Estos compuestos han sido utilizados durante los últimos 60 años para remover los componentes ácidos de corrientes gaseosas.

El solvente más común para la separación del CO_2 a bajas presiones es la monoetanolamina (MEA). Se caracteriza por su alta capacidad de absorción, bajo peso molecular y alta alcalinidad. La estabilidad de su carbamato, producido al reaccionar reversiblemente con el ácido, es una de los principales problemas de su utilización como solvente ya que se requiere una gran cantidad de calor para provocar la desorción del gas. Otras preocupaciones con respecto a la utilización de MEA como solvente son la corrosión y la oxidación de la misma en presencia de oxígeno y otras impurezas. Estos factores contribuyen a un mayor consumo de solvente debido a las pérdidas y un mayor tamaño en los equipos que deben sobredimensionarse debido a la corrosión y la gran cantidad de espuma que se produce en las torres. Finalmente, se encuentra la baja presión de vapor del compuesto respecto a otras etanolaminas que provoca grandes pérdidas de MEA en la torre contactora por evaporación.

Comercialmente, se suelen reducir estos problemas utilizando mezclas de distintas etanolaminas, conocidas en la industria como aminas formuladas. Al mismo tiempo, se agregan a las mismas ciertas sustancias inhibidoras, disminuyendo considerablemente los costos del proceso.

En la figura 2 se muestra un diagrama típico de un sistema de absorción por aminas. Antes de la entrada a la planta de captura, el gas de combustión debe ser enfriado y filtrado para remover del mismo los materiales particulados y otras impurezas. Una vez tratado, ingresa a la torre de absorción, donde se pone en contacto con el solvente químico que absorbe gran cantidad del CO_2 mediante reacción química por formación de un carbamato altamente estable. La corriente de solvente que contiene el CO_2 absorbido (amina rica) sale del fondo de la torre e ingresa a la regeneradora o stripper donde, mediante la adición de calor, se produce la reacción inversa (descomposición del carbamato y liberación del gas ácido). Finalmente, el CO_2 recuperado se comprime y se transporta para su posterior inyección en el yacimiento mientras que el solvente libre de CO_2 (amina pobre) se recicla hacia el absorbedor, intercambiando calor previamente con la amina rica. El gas de combustión tratado (endulzado) se pone en contacto con agua a la salida de la torre para disminuir las pérdidas de solvente. Normalmente, para plantas de generación termoeléctrica se pueden lograr, mediante este proceso, recuperaciones de hasta un 90 % del CO_2 , con una pureza del 98 % (Wilson y col., 1992).

Actualmente, se está trabajando en distintas partes del mundo para la creación de nuevos solventes con mayores capacidades de absorción, mayor resistencia a la degradación, menos corrosivos y con

menores requerimientos de energía para la desorción del gas. El desarrollo de los mismos será necesario si se quieren disminuir tanto los tamaños de los equipos como los costos operativos del proceso. Los solventes formulados de manera apropiada, pueden llegar a reducir los requerimientos de calor en un 40 % comparados con los solventes convencionales.

Para la central térmica elegida, las aminas que mejor se ajustan al sistema de separación propuesto, grandes volúmenes de gas, bajas presiones parciales de CO_2 y altas concentraciones de O_2 , son las aminas primarias tales como la monoetanolamina (MEA). Esta decisión esta basada en los siguientes aspectos:

1. Si bien son altamente corrosivas en presencia de oxígeno, esta característica puede ser reducida mediante la presencia de inhibidores (Wilson y col., 1992);
2. Las soluciones de MEA se encuentran ampliamente difundidas dentro del mercado;
3. La principal ventaja, es que el tamaño de los equipos será comparativamente menor debido a que son altamente reactivas; y
4. La mayor cantidad de aminas formuladas para bajas presiones parciales de CO_2 , tienen como componente base a la monoetanolamina.

El diseño de un sistema de separación con MEA será la mejor opción para nuestro propósito desde el punto de vista de la capacidad de absorción. Si bien el calor entregado a la torre regeneradora es una variable clave, el tamaño de los equipos disminuye considerablemente respecto a la utilización de otras aminas de modo tal que si esta elección no es viable, probablemente ninguna otra lo sea.

Utilización del simulador para el modelado del sistema gas-MEA-agua

Para predecir el comportamiento de las operaciones de absorción y desorción del dióxido de carbono en monoetanolamina, es necesario un modelado preciso del equilibrio liquido-vapor del sistema. Sin embargo, encontrar el modelo más adecuado es difícil por varias razones. La primera está relacionada con el hecho de que varias publicaciones sobre los equilibrios de los sistemas dióxido de carbono-alcanolamina-agua no siempre son consistentes entre sí (Chunxi y Fürst, 2000), ver tabla 4 y figura 3. La segunda se debe a la gran cantidad de especies iónicas producidas en el mecanismo de absorción. Durante el último siglo, se han realizado considerables esfuerzos en determinar la solubilidad del CO_2 en soluciones acuosas de MEA para distintas temperaturas, concentraciones de solvente y presiones parciales de CO_2 .

A pesar de la gran cantidad de trabajo e información obtenida, todavía hay discrepancias entre las principales fuentes (Austgen y col., 1989). Chunxi y Fürst (2000) han señalado que a pesar de estas divergencias en los resultados, si se grafican los datos de solubilidad obtenidos, como presiones parciales de CO_2 en función de la carga de una solución acuosa de monoetanolamina (moles de CO_2 disuelto /moles de MEA en solución), las variaciones encontradas pueden generalizarse de la siguiente manera.

- Si la carga de la amina es baja, se puede observar una relación lineal entre los logaritmos de la presión parcial del CO_2 y su concentración en la solución.
- Para valores fijos de temperatura y CO_2 disuelto, la presión parcial del gas aumenta con la concentración de monoetanolamina.
- Si el porcentaje de solvente y soluto en solución se mantienen constantes, la presión parcial del gas aumentara con la temperatura.

El diseño del sistema de separación de dióxido de carbono con monoetanolamina fue realizado por medio de un simulador comercial de procesos ampliamente utilizado. El programa provee tres paquetes de propiedades aptos para simular el comportamiento de los sistemas acuosos de MEA y CO_2 : (1) el modelo de Kent y Eisenberg (1976), en adelante AMINAS; (2) el modelo basado en la ecuación NRTL (en inglés, *non-random two liquids*) para electrolitos de Augsten y col. (1989), en adelante NRTL1; y (3) un paquete propio del simulador que utiliza la misma ecuación y tiene en cuenta la cinética de las reacciones involucradas, en adelante NRTL2.

Tabla 4. Revisión de la bibliografía sobre la solubilidad de CO₂ en MEA.

Referencia	Concentración (% masa)	Temperatura (°C)	Presión parcial CO ₂ (kPa)
Mason y Dodge (1936)	3, 12, 30, 56, 74	0, 25, 50, 75	1,3-100
Reed y Wood (1941)	15	100, 120, 140	138-1724
Lyudkovskaya y Leibush (1949)	3, 12, 30	25, 50, 75	254-4054
Atadam (1954)	15, 30, 45, 59	30, 50, 70	103-3447
Muhlbauer y Monaghan (1957)	15	25, 100	< 133
Goldman y Leibush (1959)	6, 12, 15, 30	75, 100, 120, 140	0,3-467
Jones y col. (1959)	15	40, 60, 80, 100, 120, 140	< 931
Murzin y Leites (1971)	3, 6, 12, 15, 21	30, 40, 50, 60, 70, 80	< 93
Lee y col. (1974)	15, 30	40, 100	1,4-6620
Lee y col. (1976)	6, 15, 23, 30	25, 40, 60, 80, 100, 120	0,2-6616
Lawson y Garst (1976)	15 30	40, 60, 80, 100, 120, 140 94	2,9-2786 23-453
Nasir y Mather (1977)	15, 30	60, 80, 100	0,001-1,3
Isaacs y col. (1980)	15	80, 100	0,007-1,6
Shen y Li (1992)	15, 30	40, 60, 80, 100	1,1-2550
Jou y col. (1995)	30	0, 25, 40, 60, 80, 100, 120, 150	0,001-19954

La performance de estos métodos de cálculo de propiedades en el modelado del equilibrio MEA-CO₂ fue evaluada para condiciones típicas de operación de una unidad de recuperación de dióxido de carbono con monoetanolamina. A continuación se detallan algunos valores recomendados para el diseño del sistema de separación:

- El porcentaje en masa de monoetanolamina en agua, no debe ser mayor al 30 %, concentraciones más altas, provocan un aumento considerable en el daño producido por la corrosión
- La temperatura de la amina pobre que entra al absorbedor debe ser de aproximadamente 40 °C, debido que el agua de enfriamiento se encuentra a 15 °C, temperaturas más bajas aumentan considerablemente el tamaño de los intercambiadores mientras que temperaturas más altas disminuyen la eficiencia del absorbedor (Desideri y Paolucci, 1999).
- La carga de la amina pobre debe ser como mínimo de 0,2 mientras que la máxima concentración de amina rica es de 0,6.
- La temperatura recomendada a la entrada del gas a la torre contactora, teniendo en cuenta el aporte de los calores sensibles y de reacción, es de 60 °C.
- El aumento en la absorción dado por un cambio en la presión de la torre no se justifica debido a la potencia que requerirá el ventilador (Desideri y Paolucci, 1999).
- Para presiones atmosféricas, las temperaturas de la torre regeneradora deben ser de aproximadamente 100 °C en el fondo y 40 °C a la salida del condensador. Por otro lado, la temperatura del calentador (reboiler) no debe exceder los 127 °C, debido a que si este valor es sobrepasado, se acelera la degradación de la amina y la corrosión de los equipos (Maddox y Morgan, 1998).

En la figura 3, se compara el comportamiento del equilibrio liquido-vapor modelado por los paquetes de propiedades provistos por el simulador con datos experimentales obtenidos por diferentes autores, para una temperatura de 100 °C y una concentración másica de MEA en agua del 30 %. Tanto el modelo AMINAS como aquellos basados en las ecuaciones NRTL, muestran una

buena concordancia con los datos experimentales de Lee y col. (1976) y de Jou y col. (1995). Se observan discrepancias con los datos de Lee y col. (1974) y de Shen y Li (1992) que, como se señaló anteriormente, difieren notablemente entre sí.

Comparación de los diferentes modelos con la performance de una torre absorbedora

Luego de comprobar la aptitud de los diferentes paquetes que provee el programa para el modelado del equilibrio, se analizó la capacidad de los mismos para simular una torre de absorción por aminas, para las composiciones de entrada indicadas en la tabla 2.

Los elementos esenciales para el diseño del absorbedor son: (1) características del gas de entrada (composición, temperatura y presión), (2) las especificaciones del gas a tratar, (3) la relación de CO₂ disuelto en la corriente de solvente. Estas proveen los límites en la composición y en las condiciones de operación del proceso de separación.

La figura 4 muestra los perfiles de presiones parciales de CO₂ para una torre absorbedora con 20 etapas teóricas, modelada mediante los distintos paquetes de propiedades provistos por el programa, para los caudales molares de entrada de gas señalados en la tabla 2. Los resultados obtenidos revelan que tanto el paquete de aminas de Kent-Eisenberg, como el propio del simulador NRTL2, generan un perfil de concentraciones similar al esperado. En el plato 20, se puede observar una considerable transferencia de materia debido a la gran fuerza impulsora generada por la diferencia de concentraciones entre los gases de combustión y la amina rica. A partir de allí, la absorción decrece notoriamente hasta acercarse prácticamente al equilibrio en el tope de la columna. El paquete NRTL1 (figura 4 b) predice un perfil de presiones parciales opuesto al que se encuentra normalmente en este tipo de procesos, es decir, la transferencia se produce en su mayor parte en los dos primeros platos, reduciéndose hasta llegar al fondo de la absorbedora, por este motivo, se descarta este modelo para la simulación del proceso de separación.

Las etapas de la absorción de CO₂ en soluciones acuosas de monoetanolamina, no suelen acercarse a valores ideales. Varios autores (Kohl y Riesenfeld, 1985; Rochelle, 2001) han informado que la eficiencia de una etapa real de absorción es aproximadamente un 15 %. Los modelos AMINAS y NRTL2 fueron nuevamente evaluados trabajando con este tipo de eficiencias de plato. Lamentablemente, el primer modelo exhibió problemas en la convergencia numérica y por lo tanto no se han obtenido resultados. El paquete NRTL2 provisto por el simulador exhibe el comportamiento esperado para una torre absorbedora trabajando con una eficiencia del 15 %, es decir, un perfil de presiones parciales sin cambios abruptos y una disminución gradual del grado de absorción hacia el tope de la columna, figura 5.

Como consecuencia de estos resultados se eligió el paquete NRTL2, incluido en el simulador de procesos, como el único capaz de modelar los resultados esperados para un proceso de absorción por etanolaminas. La performance del mismo fue evaluada satisfactoriamente mediante la comparación con resultados obtenidos por Rochelle (2001) para un absorbedor de 20 platos usando una concentración del 15 % de monoetanolamina en valores máxicos y una eficiencia de platos del 16 %.

Variables analizadas en el diseño

Las principales suposiciones a la hora de realizar la simulación fueron: (1) gases de combustión libres de óxidos de nitrógeno y azufre, (2) combustión perfecta de los combustibles fósiles, (3) absorción adiabática y (4) concentración máxima de MEA 30 %.

La figura 2 muestra el diagrama de bloques usado para modelar el proceso. Las variables principales de las corridas hechas con el simulador incluyeron:

(1) concentración de solvente en un rango de trabajo entre 15 y 30 %, (2) temperatura de entrada al absorbedor de 40 °C, (3) relación líquido-gas (L/G) en la torre dentro del rango 1,5-2,5, y (4) 20 platos con 15 % de eficiencia de vapor.

Las variables principales de operación del stripper incluyeron: (1) calor intercambiado en el reboiler en un rango entre 60 y 320 MW, equivalente aproximadamente a un 10 % a 55 % del valor nominal

del ciclo combinado, (2) temperatura de alimentación del stripper de 90 °C (Maddox y Morgan, 1998), (3) temperatura del destilado de 40 °C y (4) 16 platos.

Otras variables de diseño consideradas fueron las pérdidas de MEA en la salida de las torres, la corrosión y la descomposición de la amina. La primera fue reducida mediante el lavado de la corriente de salida del tope de la torre. Las dos últimas fueron desestimadas para el cálculo debido a que no están incluidas dentro del modelo provisto por el simulador. Pero la corrosión depende del inhibidor que se utilice, y la descomposición de la amina producida por el exceso de calor y de O₂ puede ser compensada mediante una destilación o recuperación de aminas.

Para evaluar recuperaciones de CO₂ menores al 80 %, se incorporó como variable de diseño una relación de bifurcación (G) entre el caudal enviado a la unidad de remoción y el caudal efluente de la central termoeléctrica. Esta variable está motivada por la posibilidad de tener equipos de menor tamaño para recuperaciones más bajas.

Se analizaron también las incidencias de las distintas variables en el diseño hidráulico de las torres contactora y regeneradora, estos cálculos fueron realizados por el simulador y verificados mediante el método de Fair. El diseño se realizó para columnas de platos, dado que los valores del diámetro de la torre no varían demasiado para columnas rellenas. Se utilizaron espaciados entre los platos de 24 pulgadas (0,61 m), el más utilizado comercialmente en el diseño de torres para este proceso, y de 36 pulgadas (0,91 m), que corresponde al mayor valor para el que se pueden encontrar correlaciones que verifiquen el diseño.

Resultados

El grado de absorción de la torre contactora aumenta con la relación líquido-gas y el porcentaje en masa de monoetanolamina, mientras que disminuye al incrementar la temperatura de entrada de la amina pobre. Por otro lado, no se producen variaciones importantes en la performance de la columna debido a cambios en la temperatura de entrada de los gases de combustión. La recuperación máxima de dióxido de carbono que puede ser obtenida en el absorbedor es del 95 %.

Los resultados que a continuación se discuten y se muestran en las figuras 6 a 11 corresponden a una concentración de MEA de entrada a la contactora igual a 30 % (masa). Si bien se exploró el rango 15-30 %, se eligió la concentración superior como base para el diseño ante la suposición que los problemas de corrosión asociados pueden ser resueltos con los inhibidores disponibles en el mercado.

En la figura 6, se grafica la fracción recuperada de CO₂ por la unidad de remoción con respecto a la relación entre la energía necesaria para la regeneración (calor entregado al reboiler) y la potencia neta total de salida de la central térmica (606 MW). Para calores menores al 35 % de la potencia de la planta generadora, la cantidad de CO₂ recuperado aumenta con la relación de caudales líquido-gas (L/G). Esta situación se revierte al utilizar mayores cantidades de energía. Este comportamiento se debe a una relación de compromiso entre la fuerza impulsora en el absorbedor y la cantidad de líquido circulante. En la zona de bajos calores de regeneración se recupera poca cantidad de CO₂, provocando que la carga de la amina pobre sea demasiado alta (ver figura 7). Un aumento de la relación L/G mejora la absorción aumentando la fuerza impulsora. Sin embargo, este cambio implica mayores caudales de líquido circulante a lo largo de todo el proceso, disminuyendo la regeneración para una misma cantidad de calor en el reboiler. En la zona de mayores calores, se reduce la carga de la amina pobre, elevando la fuerza impulsora. De este modo, el aumento en la absorción por un cambio de la relación L/G se vuelve insuficiente para compensar la disminución en la performance de la torre regeneradora por la presencia de un mayor caudal de líquido. Estos dos comportamientos se equilibran para valores cercanos a un 60 % de CO₂ recuperado y una fracción de calor del 35 % de la potencia neta de la planta, en estas condiciones, la fracción de CO₂ recuperada es independiente de la relación L/G.

Según los datos de la figura 6, para obtener recuperaciones de entre el 85 % 90 % (valores recomendados para proyectos de recuperación de CO₂) se necesita entregar una cantidad de energía al reboiler de hasta un 60 % de la potencia nominal de salida del ciclo combinado.

Los resultados de un análisis de sensibilidad para la carga de la amina rica y la amina pobre, como función de la cantidad de calor y de la relación líquido-gas en el absorbedor se analizan en la figura 7. Se puede observar que prácticamente no hay variación en la carga de la amina rica, esto se debe a que la composición de los gases de entrada está fijada por el proceso de combustión. La disminución en la carga de la amina pobre, se debe como ya fue señalado anteriormente a una mayor recuperación de dióxido de carbono debido al calor entregado al reboiler. Por otro lado, a medida que aumenta el L/G, se incrementa la cantidad de CO₂ en solución, ya que un aumento del líquido circulante disminuye la eficiencia de la regeneradora.

Si bien los calores necesarios para la desorción son extremadamente altos, se encontró que otro problema para realización del proyecto es el diámetro de las torres contactora y regeneradora. Según el diseño hidráulico, para un espaciado de platos de 36 pulgadas, el diámetro del absorbedor resulta de aproximadamente 25 m (o seis torres de 10 m), mientras que en la torre regeneradora oscila entre 9 y 11 metros dependiendo de la cantidad de calor entregado en la recuperación. Las alturas se estiman en 30 m aproximadamente para las columnas de absorción y 25 m para el stripper. Estos valores pueden reducirse mediante el uso de torres rellenas con empaques regulares, o verificando experimentalmente si es factible la reducción del tamaño de la torre mediante un aumento en el espaciado de platos. Se comprobó que un cambio en la relación L/G no incide en el tamaño de las torres para las condiciones de operación existentes.

Se ha analizado el comportamiento del proceso al derivar cantidades definidas de los gases de combustión de la central a la unidad de remoción a fin de obtener una reducción tanto en los costos operativos como en la inversión en equipos. Este análisis se realizó para valores de la relación de bifurcación ($G = \text{caudal de gas de entrada a la unidad de remoción} / \text{caudal de gas efluente de la central termoeléctrica}$) entre 0,5 y 1.

La figura 8, muestra la fracción recuperada de CO₂ respecto a la cantidad de calor suministrada para distintos porcentajes del caudal total de gases emitidos por el ciclo combinado. Se utilizaron únicamente relaciones L/G de 1,5 y 2,25 y caudales de entrada de gas entre el 50 y el 100 % del total generado por la central térmica. Para recuperaciones mayores a 0,6 se pueden obtener cantidades similares de CO₂ ajustando la cantidad de gas de entrada y el L/G. En recuperaciones menores a 0,5 se utilizan menores cantidades de energía para la recuperación por lo que comienza a tener mayor peso la absorción física en el líquido, es por esto que al aumentar la cantidad de gas a la entrada aumenta también la cantidad recuperada. El porcentaje de CO₂ máximo que puede recuperarse es siempre cercano al 93 % de la cantidad de gas entrante. Es decir, para una cantidad de entrada a la planta correspondiente al 50 % del total de los gases emitidos por la central, la recuperación máxima obtenible es de aproximadamente un 45 %.

La figura 9 muestra un panorama completo de la interacción entre las dos variables globales de diseño (calor en el reboiler y relación de bifurcación) para distintas recuperaciones del CO₂ total emitido por la central y para la relación L/G=1,5 que resulta la más indicada para altas recuperaciones. Se observa la relación inversa entre el calor en el reboiler y el caudal derivado para recuperaciones de CO₂ mayores a 50 %.

En la figura 10 se representa la variación del diámetro de la torre con la fracción de gas que entra al sistema de separación para distintos valores de espaciado de platos y número de torres. Se puede observar una disminución casi lineal del diámetro con la fracción de gas para una misma cantidad de torres. Por otro lado, si se fija el caudal de gas, el diámetro de las columnas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del número de torres.

Las pérdidas de MEA y de agua se producen principalmente en la corriente gaseosa de salida del absorbedor. Las mismas deben ser evaluadas de manera detallada por su incidencia en los costos operativos del proceso. En las figuras 11 a) y b) se muestran los caudales de amina y agua perdidas en función de la cantidad de calor del reboiler para distintos valores de L/G. Ambos gráficos muestran comportamientos similares. El aumento de las pérdidas se produce por un incremento en la cantidad de calor entregada al reboiler y por la disminución de la relación líquido-gas de la torre absorbidora.

Un análisis comparativo de la figuras 9 y 10 indica la existencia de una relación de compromiso para el diseño del sistema de separación entre el diámetro de las torres, la cantidad de gas de entrada y el calor en el reboiler. El estudio de estas variables, junto con el análisis de las pérdidas de agua y MEA, constituyen la base para el diseño de unidades de remoción con monoetanolamina del dióxido de carbono efluente de cualquier central térmica alimentada a gas natural.

Conclusiones

Para evaluar la opción de la generación termoeléctrica convencional asociada a una esquema de captura y secuestro de CO₂ como alternativa para la mitigación del calentamiento global, se encaró un primer estudio centrado en la remoción del CO₂ proveniente de las emisiones de un ciclo combinado a gas natural.

La central termoeléctrica representa la última tendencia en la expansión del parque de generación eléctrica en Argentina y fue seleccionada sobre la base de un análisis que tuvo en cuenta la distribución geográfica de las plantas de generación en el país, sus emisiones y la localización de las cuencas sedimentarias, potenciales sitios para el almacenamiento geológico del CO₂.

Nuestro trabajo se concentró en el diseño de procesos de la unidad de remoción de CO₂ ya que la información disponible en la literatura abierta sobre captura de CO₂ proveniente de ciclos combinados no cubre en profundidad este aspecto. Se seleccionó la tecnología de absorción por monoetanolamina debido a las características del gas a tratar: alto volumen, contenido de CO₂ de alrededor del 3 % y presión atmosférica.

La captura del total del CO₂ emitido por la planta de referencia (1,6 Tg año⁻¹) es equivalente a instalar una planta que recupere el doble de la cantidad que actualmente se separa en el tratamiento de gases de la industria argentina (amoníaco, gas natural e hidrógeno). Por ello, como opción de diseño, se consideró la posibilidad de no ingresar el caudal total efluente de la central termoeléctrica a la planta de recuperación.

Los resultados obtenidos sobre los requerimientos de calor y las dimensiones de los equipos de separación reflejan la magnitud del emprendimiento. Estas variables fueron exhaustivamente analizadas en los rangos de operación más atractivos. Asimismo se evaluaron las pérdidas de monoetanolamina y de agua.

El desafío de esta tecnología reside en optimizar los requerimientos de calor y las dimensiones de los equipos de manera de reducir el costo total del proyecto.

El trabajo realizado permite seleccionar un número reducido de opciones competitivas cuyos lineamientos se resumen a continuación. Aún para altas relaciones de recuperación de CO₂ no es necesario alimentar el caudal total efluente de la central a la unidad de remoción. El compromiso para esta selección reside entre el calor requerido y la relación de bifurcación. Para altas recuperaciones de CO₂ conviene trabajar con relaciones L/G bajas. Mientras que para bajas recuperaciones (menores al 50 %, 800 Gg año⁻¹) conviene trabajar con relaciones L/G altas que implican calores más bajos.

El trabajo realizado se centró en la planta de referencia para obtener resultados tangibles. Sin embargo la metodología empleada y el comportamiento detectado para las variables clave son generales e inmediatamente aplicables a cualquier ciclo combinado a gas natural.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado como parte del contrato de investigación No. 12079/R0 del Organismo Internacional de Energía Atómica. Agradecemos a Ariela D'Angiola su colaboración en la realización del tratamiento de los datos de las centrales argentinas mediante el sistema de información geográfica.

Bibliografía

- Atadam, E. M. 1954. Absorption of carbon dioxide by aqueous monoethanolamine solutions, PhD thesis, University of Tennessee, Knoxville
- Austgen, D. M., G. T. Rochelle, X. Peng, C-C Chen 1989. Model of vapour-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28: 1060-1073
- Chunxi, L., W. Fürst 2000. Representation of CO₂ and H₂S solubility in aqueous MDEA solutions using an electrolyte equation of state, *Chem. Eng. Sci.* 55: 2975-2988
- Desideri, U., A. Paolucci 1999. Performance modelling of a carbon dioxide removal system for power plants, *Energy Convers. Mgmt.* 40: 1899-1915
- Díaz de Hasson, G., Suárez C.E., Pistonessi H. 1994. Energía y medio ambiente en Argentina. Evolución pasada y futura. Serie de informes del Instituto de Economía Energética, IDEF/FB, Buenos Aires.
- Gale, J. 2002. Overview of CO₂ emission sources, potential, transport and geographical distribution of storage possibilities, *Proc. IPCC Workshop on Capture Dioxide Capture and Storage*, Regina
- Goldman, A. M., A. G. Leibush 1959. Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of monoethanolamine in the temperature range 75°-140° C, *Trudy Gosudarst. Nanch.-Issledov Proekt. Inst. Azot. Prom.* 10: 54-82
- IEA GHG 2000. *Leading options for the capture of CO₂ emissions at power stations*, Report number PH3/14, International Energy Agency Greenhouse Gas R&D Programme, Stoke Orchard
- IPCC 2002. *Draft Report of the Nineteenth Session of IPCC, Geneva 17-20 April 2002*, Appendix C decision 7: 45-46 (www.ipcc.ch)
- Isaacs, E. E., F. D. Otto, A. E. Mather 1980. Solubilities of mixtures of H₂S and CO₂ in a monoethanolamine solutions at low partial pressures, *J. Chem. Eng. Data* 25: 118-120
- Jones, J. H., H. R. Froning, E. E. Clayton, Jr. 1959. *J. Chem. Eng. Data* 4: 85-92
- Jou F-Y., A. E. Mather, F. D. Otto 1995. The solubility of CO₂ in a 30 mass percent monoethanolamine solution, *Can. J. Chem. Eng.* 73: 140-147
- Kent, R., B. Eisenberg 1976. Better data for amine treating, *Hydrocarbon Processing* 55: 87-90
- Kohl, A. L., F. C. Riesenfeld 1985. (4th ed) *Gas Purification*, Gulf Publishing Company, Houston
- Lawson, J. D., A. W. Garst 1976. Gas sweetening data: equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous monoethanolamine and aqueous diethanolamine, *J. Chem. Eng. Data* 21: 20-30.
- Lee, J. L., F. D. Otto, A. E. Mather 1974. The solubility of H₂S and CO₂ in aqueous monoethanolamine solutions, *Can. J. Chem. Eng.* 52: 803-805
- Lee, J. L., F. D. Otto, A. E. Mather 1976. Equilibrium between carbon dioxide and aqueous monoethanolamine solutions, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 26: 541-549
- Lyudkovskaya, M. A., A. G. Leibush 1949. Solubility of carbon dioxide by solutions of ethanolamines under pressure, *Zhur. Priklad. Khim* 22: 558-567
- Maddox, R., D. J. Morgan 1998. (4th ed) *Gas conditioning and processing, Vol 4: Gas treating and liquid sweetening*, Campbell Petroleum series, Oklahoma.
- Mason, J. W., B. F. Dodge 1936. Equilibrium absorption of carbon dioxide by solutions of the ethanolamines, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.* 32: 27-48
- Muhlbauer, H. G., P. R. Monaghan 1957. New equilibrium data on sweetening natural gas with ethanolamine solutions, *Oil Gas J.* 55: 139-145
- Murzin, V. I., I. L. Leites 1971. Partial pressure of carbon dioxide over its dilute solutions in aqueous aminoethanol *Zhur. Fiz. Khim.* 45:417-420
- Nasir, P., A. E. Mather 1977. The measurement of prediction of the solubility of acid gases in monoethanolamine solutions at low partial pressures, *Can. J. Chem. Eng.* 55: 715-717

- Reed, R. M., W. R. Wood 1941. Recent design developments in amine gas purification plants, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.* 37: 363-384
- PNUD-SECYT 1999. *Inventario de Gases de Efecto Invernadero de la República Argentina, Año 1997*, Secretaría de Recursos Naturales y Desarrollo Sustentable, Buenos Aires
- Rochelle, G. 2001. CO₂ Capture by aqueous absorption/ stripping opportunities for better technology. *2001 Conference Proceedings Workshop on Carbon Sequestration Science*, NETL Publications (www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/carbon_seq_wksp/)
- Shen, K-P., M-L. Li 1992. Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine with methyldiethanolamine, *J. Chem. Eng. Data* 37: 96-100
- Thambimuthu, K., J. Davison, M. Gupta. CO₂ capture and reuse. *Proc. IPCC Workshop on Capture Dioxide Capture and Storage*, Regina
- Wilson, M.A., R. M. Wrubleski, L. Yarborough 1992. Recovery of CO₂ from power plant flue gases using amines, *Energy Convers. Mgmt.* 33: 325-331

Figuras

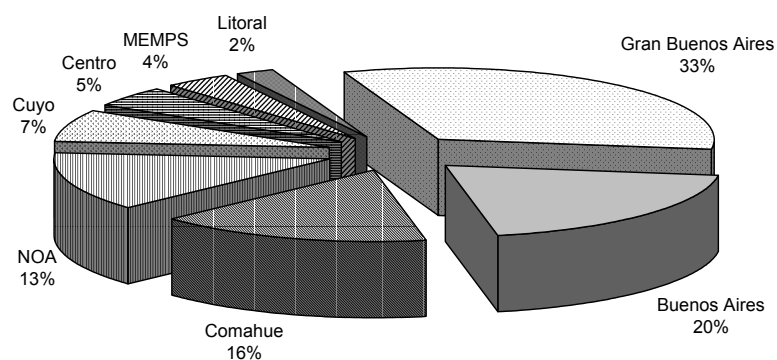
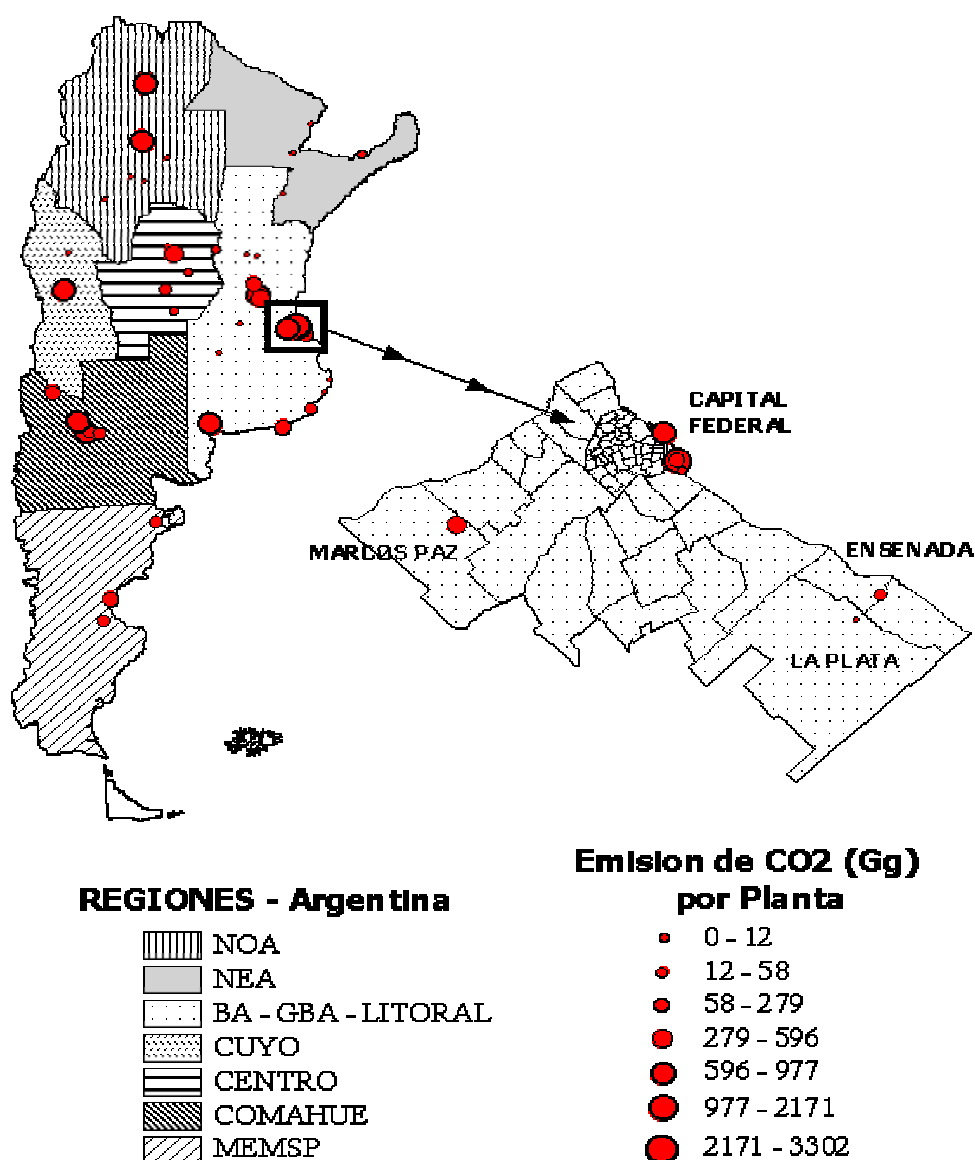


Figura 1. (a) Distribución geográfica y emisiones anuales de dióxido de carbono de las 61 centrales argentinas para el año 1999. (b) Contribución porcentual a las emisiones de CO2 por región. (Elaboración propia sobre datos de consumo de combustibles del informe anual 2000 de la Compañía Administradora del Mercado Mayorista Eléctrico, CAMMESA)

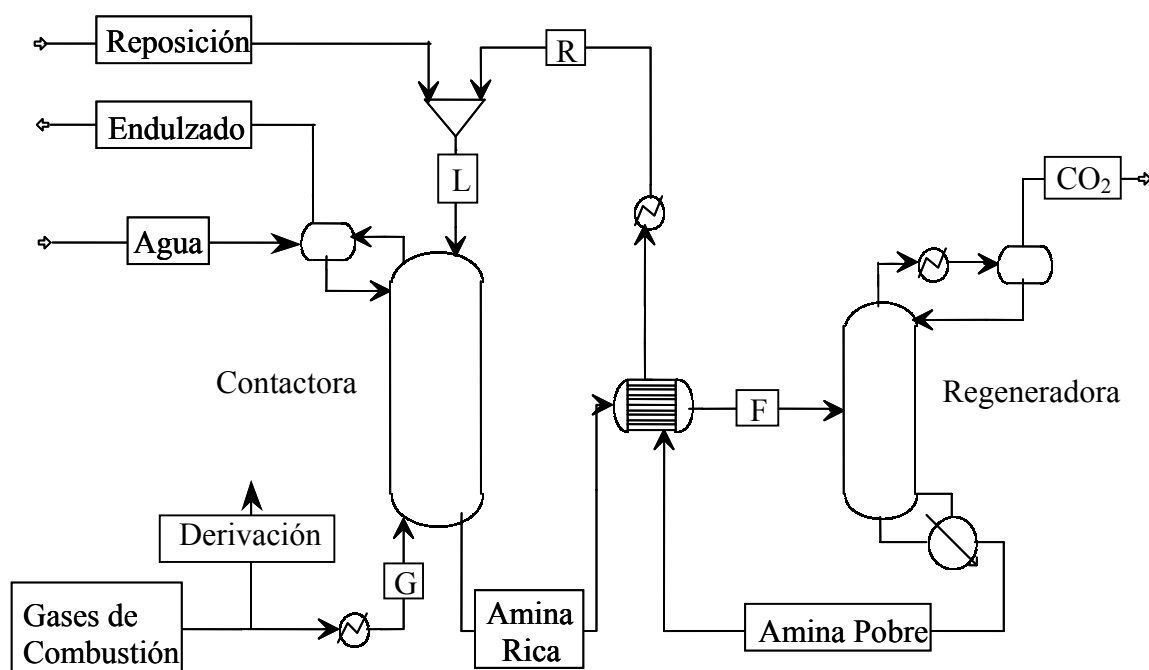


Figura 2. Diagrama de bloques de un sistema de separación de CO₂ por aminas

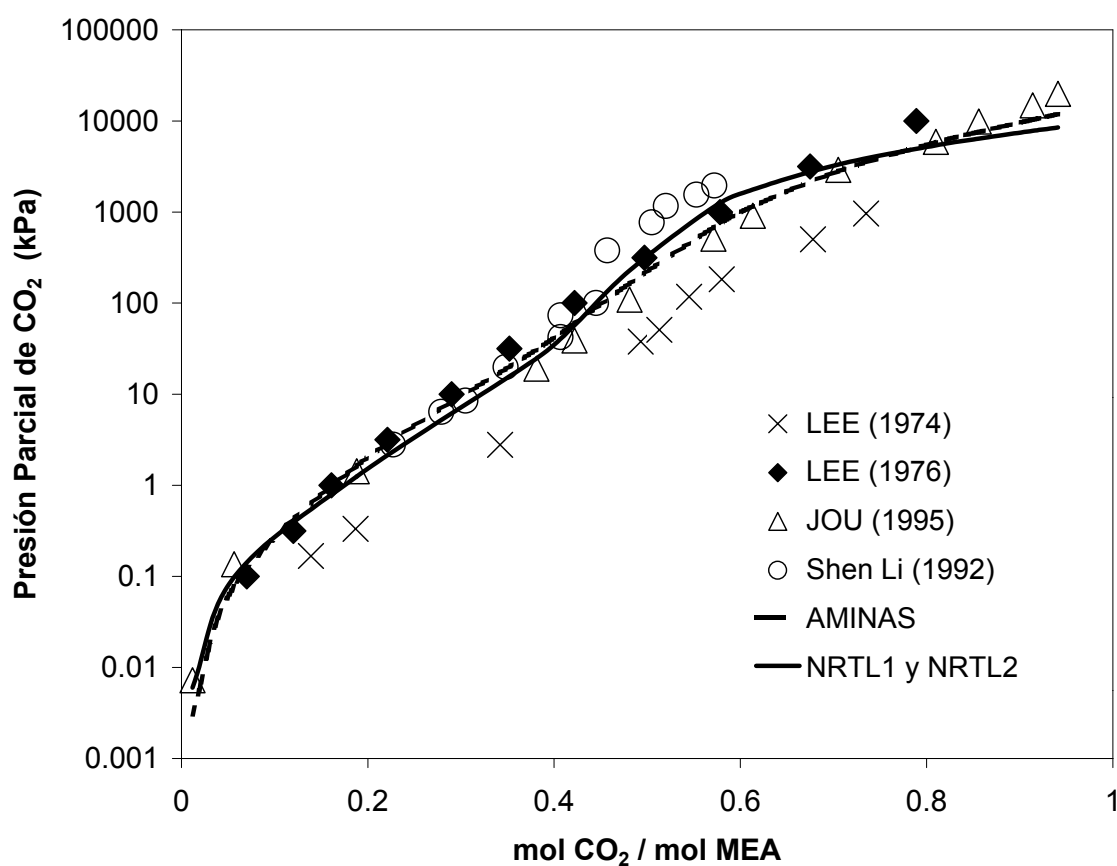


Figura 3. Comparación de los cálculos de equilibrio obtenidos mediante los paquetes provistos por el simulador, con datos experimentales de referencias bibliográficas.

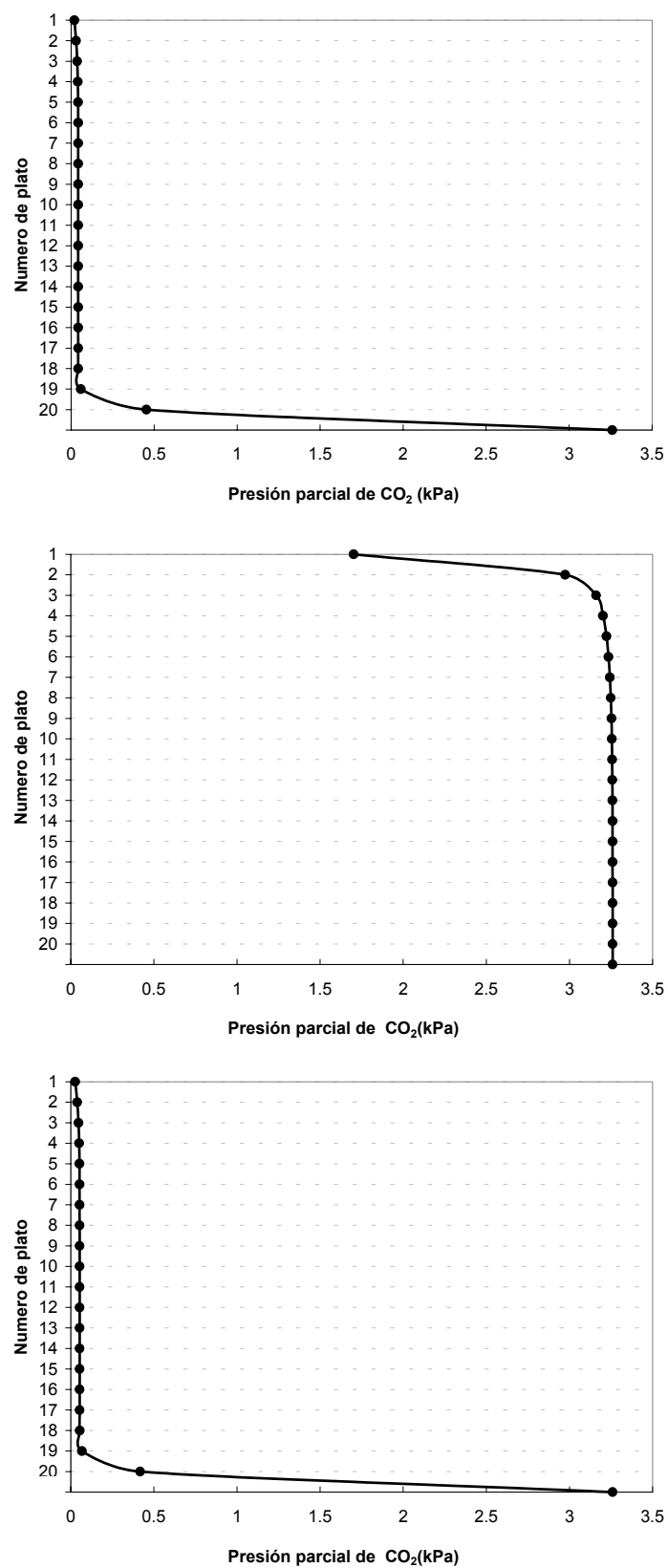


Figura 4. Perfiles de CO₂ en el absorbedor para un caso base, modelados con diferentes paquetes de propiedades.
(a) Arriba: AMINAS; (b) Centro: NRTL1; (c) NRTL2

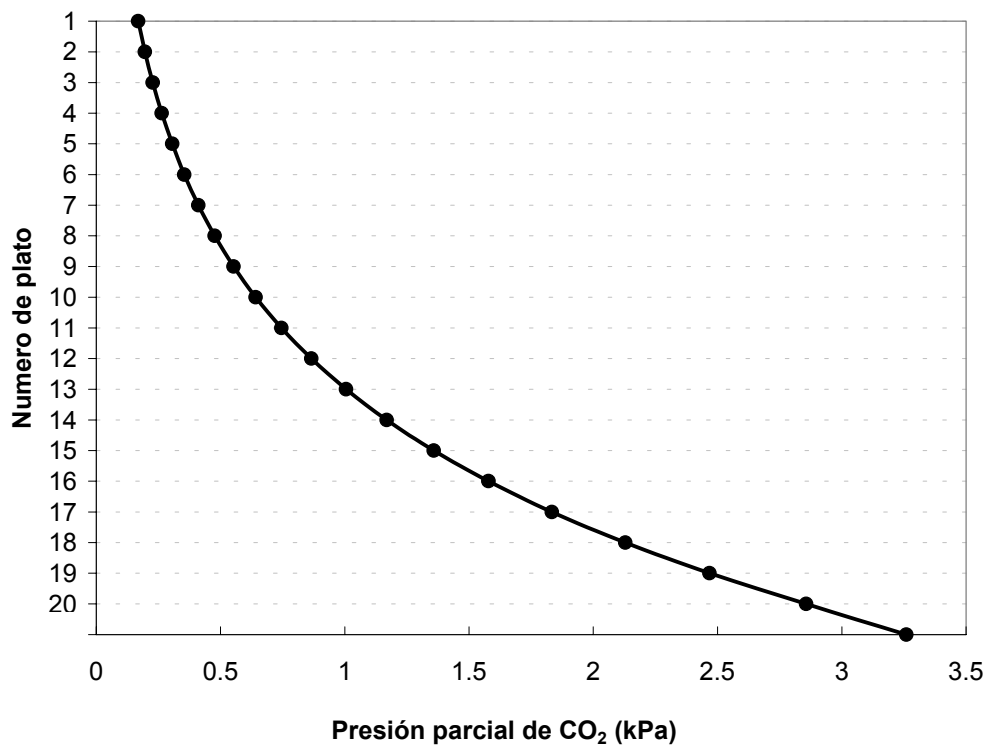


Figure 5. Perfil de presiones parciales de CO₂ obtenido mediante la simulación con el modelo NRTL2, para un absorbedor de 20 platos con una eficiencia del 15 %.

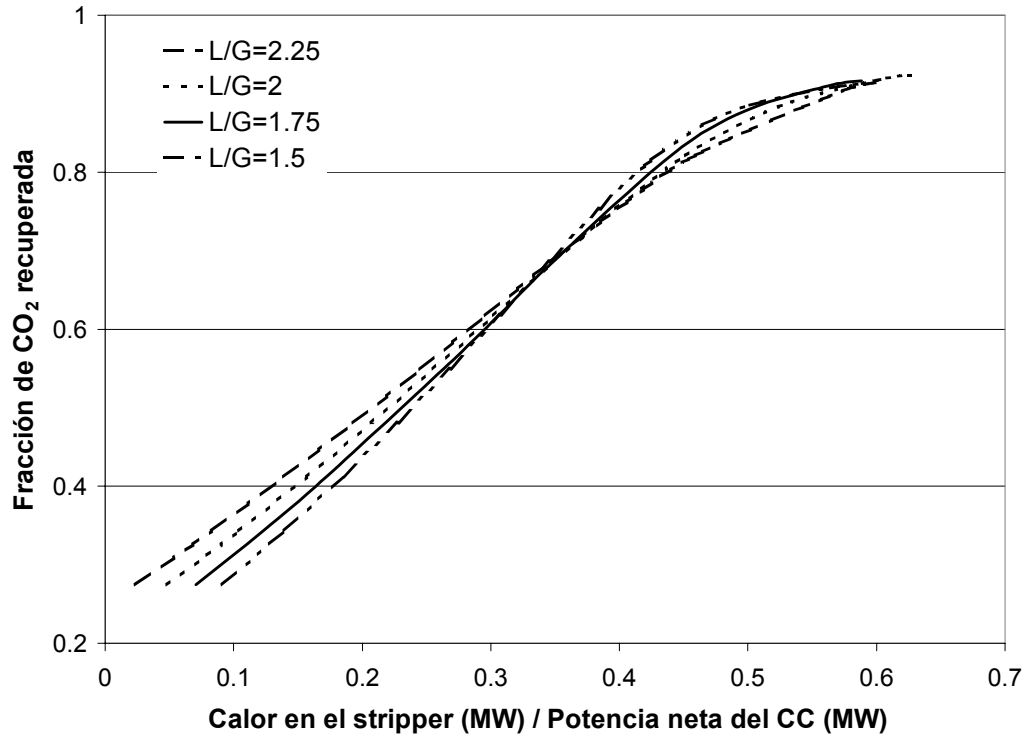


Figura 6. Fracción recuperada de CO₂ en función de la relación entre el calor requerido por el reboiler de la torre regeneradora y la potencia neta de la planta, para distintos valores de relación líquido-gas.

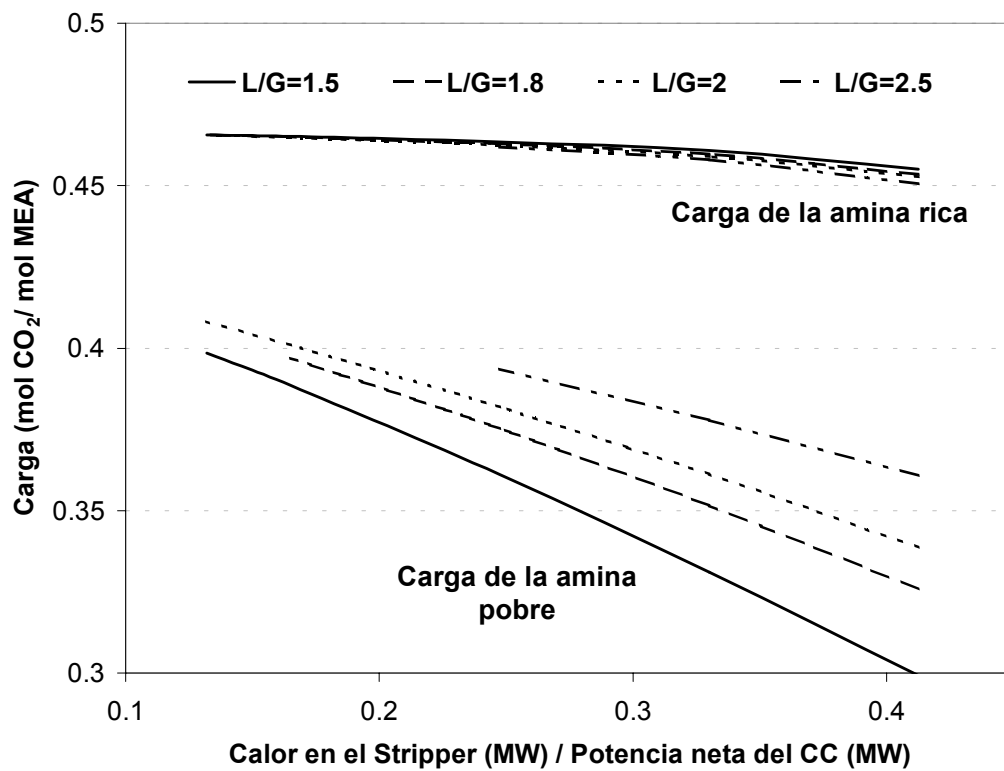


Figura 7. Carga en las corrientes aminas rica y amina pobre del sistema de separación.

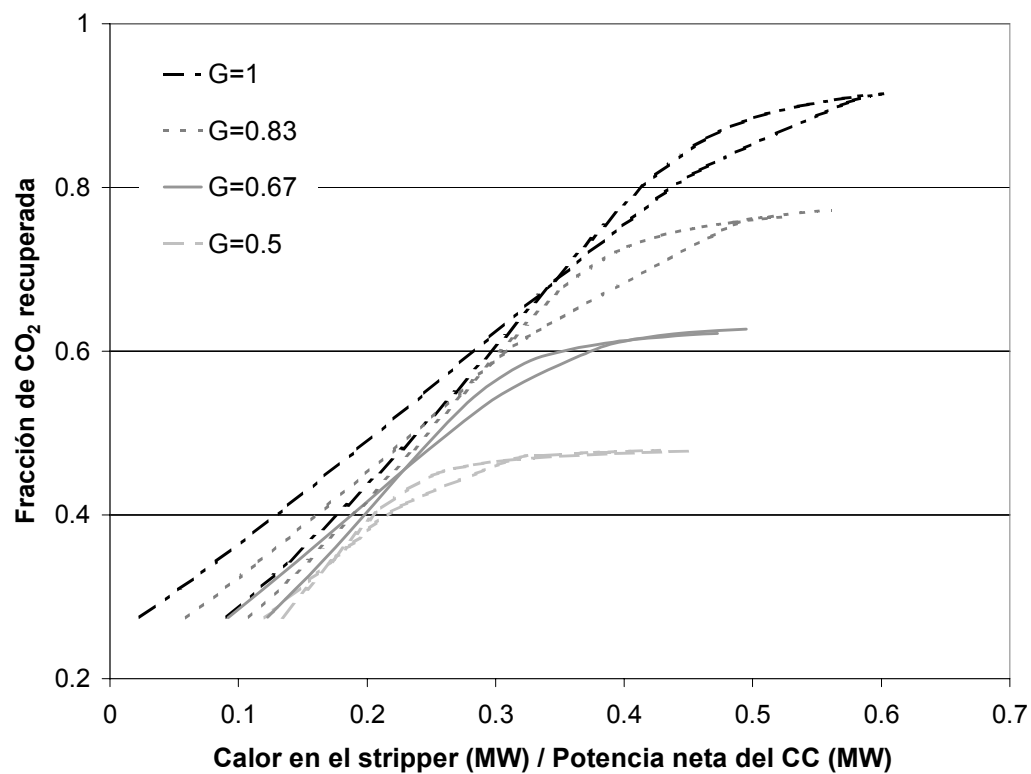


Figura 8. Fracción recuperada de CO_2 en función del calor entregado en el stripper, para distintas relaciones de bifurcación entre el gas entrante al sistema de separación y el gas emitido por la central térmica (G)

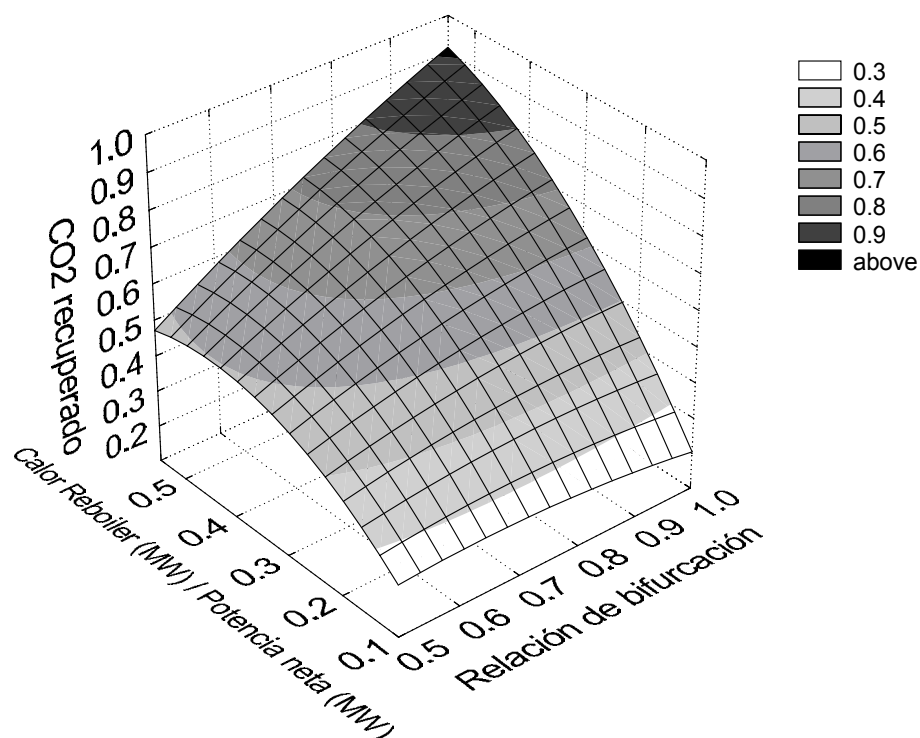


Figura 9. Relación entre el calor en el reboiler y la relación de bifurcación (G) para diferentes recuperaciones del CO₂ total emitido por la central.

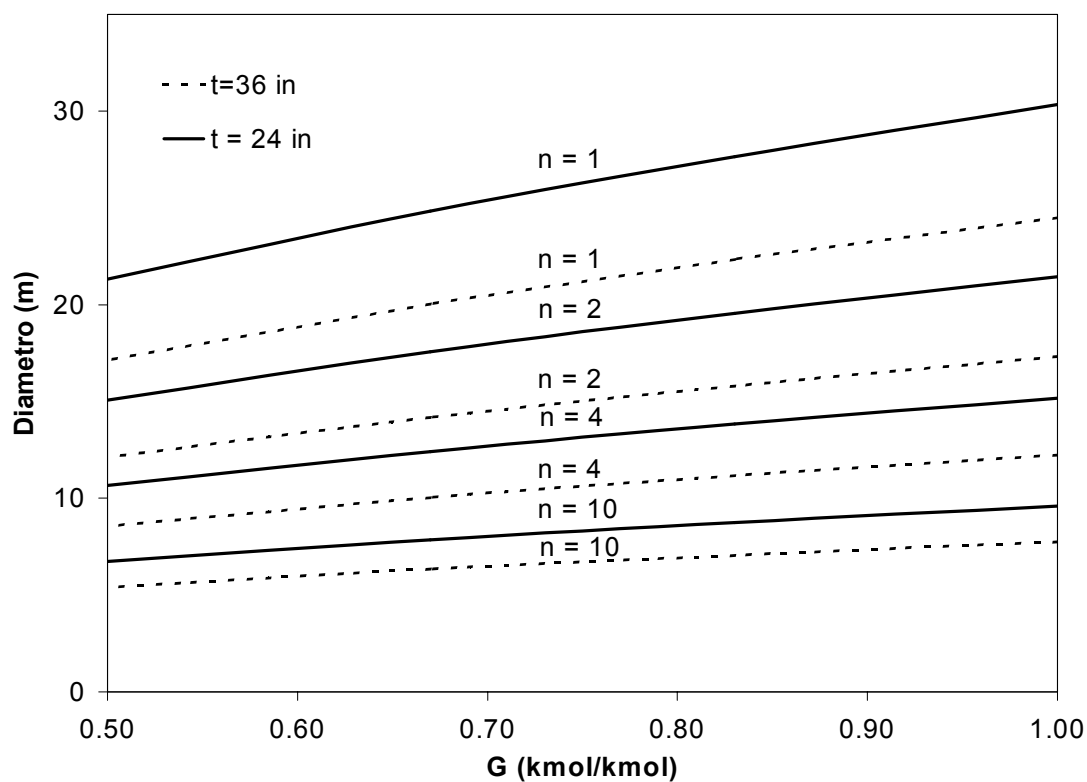


Figura 10. Diámetro de la(s) torre(s) de absorción en función de la relación de bifurcación (G) y el número de torres (n), para espaciados entre platos de 24 y 36 pulgadas (0,61 y 0,91 m).

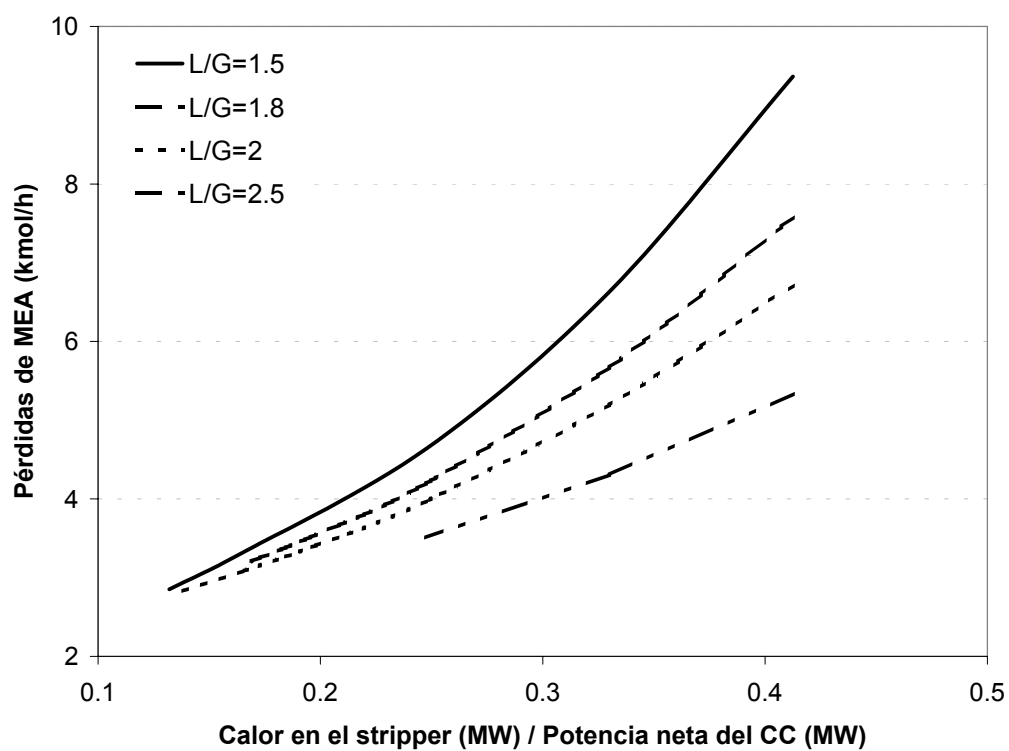
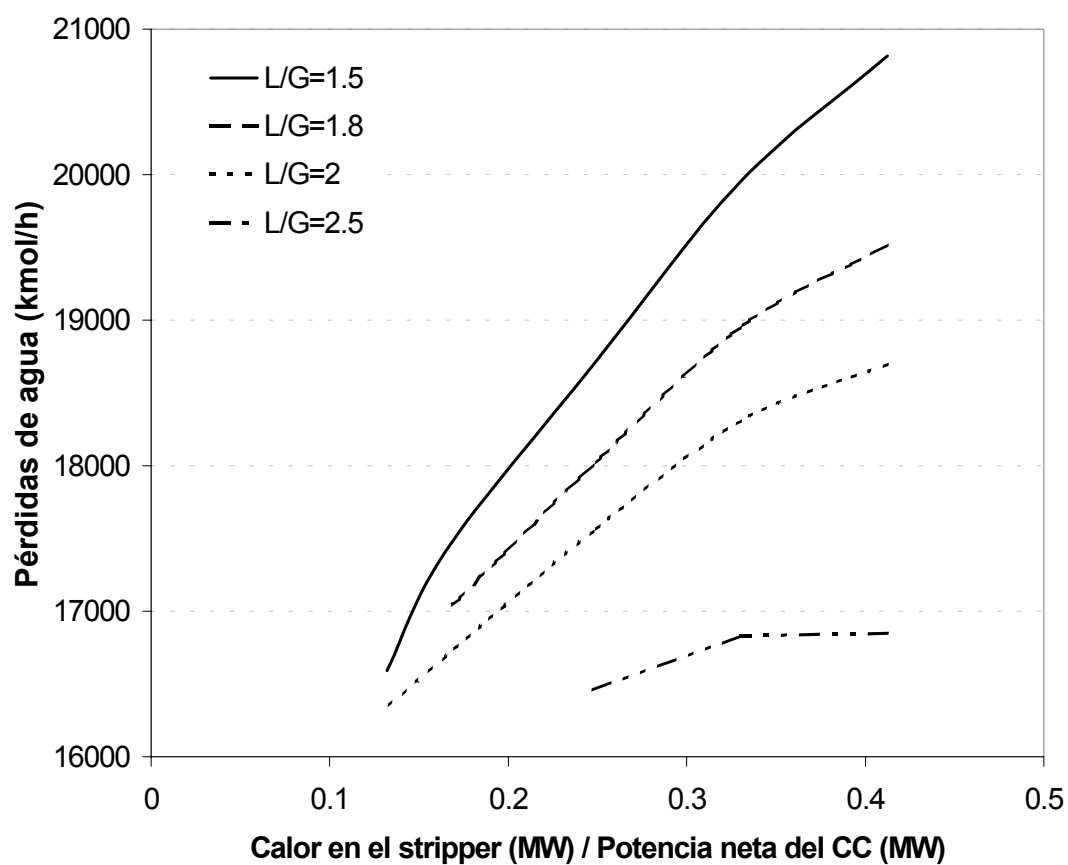


Figura 11. Pérdidas por evaporación en la torre absorbedora (en caudales molares) en función del calor entregado al stripper:
(a) Arriba: Agua, (b) Abajo: MEA.