

CAPTURA DE CO₂ PRE-COMBUSTIÓN. EVALUACIÓN CUANTITATIVA PARA EL SECTOR ELÉCTRICO ARGENTINO

Poggi, J. A. (UBA, CNEA) y Gómez, D. R. (CNEA, UBA)

Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA San Martín, tel. y fax: 6772-7130, dgomez@cnea.gov.ar
Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires

RESUMEN

De las opciones tecnológicas que están siendo consideradas para disminuir las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) provenientes de la combustión fósil, se analiza en este trabajo la recuperación de CO₂ previa a la combustión en centrales de generación termoeléctrica. Para considerar las condiciones más promisorias para la aplicación de esta opción en Argentina, se tomó como base de estudio un ciclo combinado de gas natural (CCGN) que es actualmente la tecnología más competitiva del mercado. Este CCGN de 600 MW es uno de los de mayor potencia del país. Se desarrolló el diseño conceptual de este proceso que involucra la producción de un combustible rico en hidrógeno (H₂) a partir de gas natural. Se consideraron especialmente la unidad de reformado de gas natural con vapor y la unidad de remoción de CO₂. Se evaluaron comparativamente cinco procesos de separación de CO₂ del combustible rico en H₂. Se eligieron las condiciones de proceso más convenientes dentro del rango estudiado de variables de operación. El tamaño del equipamiento, la cantidad de energía involucrada y sus costos asociados ponen en evidencia los extraordinarios requerimientos de este tipo de emprendimiento. El costo estimado para la compra e instalación del equipamiento mayoritario representa el 51% de la inversión originalmente realizada para la instalación del CCGN de referencia. El 75,9% del costo corresponde a la unidad de reformado, mientras la unidad de remoción de CO₂ representa sólo el 24%. Si bien el presente estudio consideró una central térmica específica, los resultados presentados sobre el comportamiento de las variables y las condiciones operativas del proceso describen cualitativamente el comportamiento esperable en la aplicación de este proceso a otras centrales de generación que utilicen combustibles fósiles.

1. INTRODUCCIÓN

Desde el comienzo de la década del 80, el alerta sobre la probabilidad de un cambio climático global a largo plazo debido a las actividades humanas se basó en una evidencia clara y sin ambigüedad sobre el incremento de gases de efecto invernadero en la atmósfera, una sólida comprensión científica sobre los procesos atmosféricos y una capacidad creciente de modelar el sistema global atmosférico (IPCC, 2001). La aseveración de que el efecto invernadero adicional, resultante del empleo de combustibles fósiles y otras actividades humanas, podría conducir a serios e irreversibles cambios en el clima desencadenó una notable serie de negociaciones y acuerdos internacionales cuyo objetivo final fue y continúa siendo la prevención de una interferencia peligrosa con el sistema climático (Zillman, 2001).

La estabilización de las concentraciones de los gases de efecto invernadero demandará un esfuerzo importante. Se ha estimado que la concentración de dióxido de carbono atmosférico alcanzará valores demasiado elevados en ausencia de políticas de control de emisiones. Para evitar el potencial peligro de esta elevación en la concentración de CO₂ se requiere que en las próximas décadas las emisiones mundiales disminuyan hasta valores inferiores a los niveles de 1990. Las políticas de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero están por lo general asociadas a costos de gran magnitud. La captura y el almacenamiento de dióxido de carbono CO₂ constituyen una opción relativamente reciente para disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero. Prácticamente, consiste en separar el CO₂ producido por actividades humanas en sus fuentes y almacenarlo en un sitio seguro para evitar que alcance la atmósfera. Esta tecnología contempla la

remoción del CO₂ emitido por grandes fuentes concentradas como gases efluentes de centrales térmicas, efluentes de procesos industriales como refinerías y plantas de producción de hierro, acero y cemento. El CO₂ capturado puede ser concentrado en una corriente líquida o gaseosa que podría ser transportada e inyectada en el fondo del océano o en formaciones geológicas subterráneas como reservorios de petróleo y gas, yacimientos de carbón y acuíferos profundos. Gran parte del interés por esta opción de mitigación radica en el hecho de que la tecnología de secuestro de carbón es la única opción que puede proveer la mitigación a largo plazo de los gases del efecto invernadero y aún permitir que se continúe utilizando los abundantes recursos de energía fósil y la inmensa infraestructura asociada existente. 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 (IPCC) está desarrollando un Informe Especial sobre el tema cuya publicación está prevista para 2005 (IPCC, 2002).

Las corrientes de gases que contienen CO₂ podrían, en principio, ser comprimidas e inyectadas en los sitios de almacenamiento pero la energía necesaria para lograr tal compresión sería muy grande y los reservorios se llenarían rápidamente. Se hace necesario, entonces, separar el CO₂ del gas efluente. 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. Existen tres técnicas principales para la captura de CO₂ en centrales térmicas: captura post-combustión (Allam y Spilsbury, 1992; Suda *et al.*, 1992; Bolland y Sather, 1993; Erga *et al.*, 1995; Chakma, 1995; Meisen y Shuai, 1997; Feron y Jansen, 1997; Falk-Pedersen y Dannstrom, 1997; Mimura *et al.*, 1999; Undrum *et al.*, 2000), combustión con oxígeno (Hendriks y Blok, 1992; De Ruyck, 1992; Bolland y Sather, 1993; Bolland y Mathieu, 1998) y captura pre-combustión. Este trabajo considera la última opción y complementa un trabajo previo de Daverio *et al.* (2003) que evaluó la opción de post-combustión.

En la captura posterior a la combustión, la baja concentración de CO₂ en el gas efluente de centrales térmicas implica que se deban manejar grandes volúmenes de gas, lo que resulta en equipos de gran tamaño y altos costos de capital. Otra desventaja debida a la baja concentración del CO₂ es que son necesarios solventes químicos para capturar el CO₂ y la regeneración de estos solventes para liberar el CO₂ requiere una alta cantidad de energía. Si la concentración y la presión del CO₂ pueden ser incrementadas, la captura del CO₂ podrá hacerse con equipos más pequeños y se podrían utilizar otros solventes físicos que son más fácilmente regenerables. Esto se puede lograr con la captura pre-combustión.

En este proceso, se hace reaccionar el combustible fósil con oxígeno, aire o vapor para producir principalmente monóxido de carbono (CO) e hidrógeno. El CO reacciona con vapor en un reactor catalítico para dar CO₂ y más H₂. Luego se separa el CO₂ y el H₂ es usado como combustible en la turbina de gas del ciclo combinado (Audus y Jackson, 2002). La figura 1 muestra un diagrama de bloques para la captura pre-combustión de CO₂. El proceso está compuesto por tres unidades:

- Reformado, integrada por un reformador primario seguido de un reactor de conversión de agua y la sección de separación del CO₂. El reactor de conversión de agua (conocido por sus siglas en inglés como reactor WGS, *water gas shift*) transforma el CO y H₂O, presentes en la corriente que sale del reformador primario, en CO₂ e H₂;
- Remoción, donde se obtienen las dos corrientes clave del proceso, el CO₂ capturado para su posterior almacenamiento geológico y la corriente rica en H₂ para ser utilizada como combustible; y
- Generación, donde se quema el combustible rico en hidrógeno para generar energía eléctrica.

Aunque la captura pre-combustión involucra un cambio más radical para el diseño de una central térmica, gran parte de la tecnología ya está probada para producción de amoníaco y otras industrias de proceso. Este tipo de proceso (pero sin la captura de CO₂) es actualmente utilizado a escala comercial en la gasificación integrada del carbón en ciclo combinado (GICC) que utiliza carbón, residuos de petróleo y coque como combustible. Con el agregado de la captura de CO₂, uno de los aspectos más novedosos es que el combustible gaseoso alimentado a la turbina de gas es esencialmente hidrógeno. El hidrógeno deberá ser diluido con nitrógeno (N₂) o vapor para controlar la temperatura de combustión. Se espera que será posible quemar hidrógeno en turbinas de gas ya existentes con pequeñas modificaciones pero esto no está tecnológicamente demostrado aún. Por lo menos dos de los principales fabricantes de turbinas de gas están haciendo pruebas con el objetivo de establecer un criterio para la combustión de combustibles ricos en hidrógeno (IEA GHG, 2000).

Asimismo, el hidrógeno producido en el proceso de captura pre-combustión podría emplearse para generar electricidad en celdas de combustible. Las celdas de combustible no son, aún, económicamente competitivas frente a las turbinas de gas, pero podrían serlo en el futuro, en especial para la generación de energía distribuida en pequeña escala. Por lo tanto, se espera que la tecnología de captura y almacenamiento sea adecuada para las tecnologías de generación eléctrica tanto actuales como futuras.

2. DESARROLLO

2.1 Potencial para la captura y el almacenamiento de CO₂ del sector eléctrico argentino

Las grandes fuentes estacionarias en Argentina, en este trabajo son aquellas cuyas emisiones superan los 100 Gg (0,1 Mton) por año emitieron casi 56.000 Gg (56 Mton) de CO₂ en el año 2000. La mayor parte de estas emisiones fueron originadas por la combustión de gas natural en centrales térmicas (44%), industria del cemento (16%), industria del hierro y el acero (14%) y quema de otros combustibles en refinerías (13%). Cantidades comparativamente despreciables de emisiones de CO₂ fueron producidas en la producción de amoníaco (0,06%), producción de hidrógeno (0,1%) y procesamiento de gas natural (1,7%).

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 *et al*, 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.

La evolución de la capacidad instalada para las tecnologías de generación eléctrica en el país entre 1992 y 2003 evidencia un marcado aumento de la utilización de ciclos combinados a gas natural. La generación termoeléctrica se realiza utilizando principalmente gas natural. Los combustibles líquidos son utilizados mayormente en invierno cuando se da prioridad al consumo doméstico de gas. Sólo se quema carbón en una sola planta (San Nicolás).

En el territorio argentino se conocen 24 cuencas sedimentarias. Once de ellas están situadas enteramente en la plataforma continental, seis se extienden entre la plataforma continental y la plataforma marina y siete se encuentran totalmente en la plataforma marina. Una porción importante de las cuencas sedimentarias tiene que ser todavía evaluada mediante perforaciones de exploración. Sólo 5 de estas cuencas cuentan con una producción comercial de petróleo y gas. En las regiones norte y central del país hay 3 cuencas, situadas en el oeste: Cuyana, Neuquén y Noroeste. Las otras 2 cuencas productivas se encuentran en la Patagonia e incluyen tanto zonas en el continente como en la plataforma marina: San Jorge y Austral.

La figura 2 muestra una evaluación del vínculo entre fuentes y potenciales sitios geológicos de almacenamiento considerando las cuencas productivas y no productivas. Las centrales térmicas más grandes se localizan en la región de Buenos Aires, cercanas a una cuenca sedimentaria no productiva. Las fuentes en las proximidades de cuencas productivas forman cuatro grupos.

En las cuencas Cuyana, Neuquén y Noroeste se encuentran grandes centrales térmicas con emisiones mayores a 1000 Gg (1 Mton) de CO₂ por año, mientras que las plantas en la cuenca San Jorge son comparativamente menores con emisiones anuales inferiores a 300 Gg (0,3 Mton). El almacenamiento en la cuenca Cuyana puede implicar riesgos ambientales y en la seguridad de la población ante una posible fuga de CO₂ a gran escala ya que esta zona presenta actividad sísmica. Por este motivo fue descartada en este estudio. Neuquén, ubicada en la parte central del país es la cuenca más productiva de Argentina. Esta cuenca concentra alrededor del 50% de la reservas totales remanentes del país (de petróleo y gas), cuenta con una extensa red de gasoductos y oleoductos y un espesor apropiado para el almacenamiento de CO₂. Además, varias de las nuevas centrales térmicas han sido instaladas en esta región luego de la liberalización del mercado eléctrico. Los inversores privados consideraron atractiva la instalación de máquinas generadoras cercanas a los pozos de petróleo y gas para aprovechar el bajo precio de los combustibles gracias a su costo de transporte despreciable.

La combinación del potencial para almacenamiento geológico de CO₂ de la cuenca de Neuquén y las nuevas máquinas generadoras instaladas en sus proximidades nos permite elegir una de éstas para nuestro caso de estudio. La planta elegida es un ciclo combinado a gas natural de aproximadamente 600 MW de potencia neta y está integrada por cinco turbinas de gas y una turbina de vapor. Tiene una emisión media anual de 2.100 Gg (2,1 Mton) de CO₂ que representa más del 8% del total de emisiones del sector eléctrico del país. 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: tratamiento de gas natural, 720 Gg (0,72 Mton); producción de amoníaco, 55 Gg (0,055 Mton); producción de hidrógeno, 48 Gg (0,048 Mton). De modo que la recuperación total del CO₂ emitido por la planta base representaría más del doble del total recuperado actualmente en el país.

Nuestro proceso de captura pre-combustión fue diseñado para un flujo de gas natural de 136.000 Nm³ h⁻¹. Este valor corresponde a la cantidad de gas quemada bajo condiciones promedio de operación del ciclo combinado de referencia.

2.2 Diseño de la Unidad de Reformado de Gas Natural

El reformado de gas natural es un proceso muy utilizado para la producción de gas de síntesis (una mezcla de H₂ y CO principalmente) que se emplea en distintas industrias de proceso tales como la producción de metanol, amoníaco y la síntesis de hidrocarburos líquidos. Los procesos más habituales para la producción de gas de síntesis a partir de gas natural son la oxidación parcial, el reformado con vapor, el reformado con CO₂ (reformado seco) y el reformado autotérmico. En estos procesos el gas natural es oxidado a CO y a CO₂ mientras que el H₂ del agua y el presente en el gas es reducido a H₂ gaseoso. El CO del gas de síntesis es luego transformado en CO₂ por una reacción de conversión con vapor.

Dependiendo del tipo de aplicación que se vaya a dar al gas de síntesis, será conveniente un tipo de reformado u otro. En el caso de una central termoeléctrica con captura de CO₂, el objetivo del proceso de reformado es la producción de un combustible rico en H₂ para ser quemado en las turbinas de gas. Se busca entonces que el gas de síntesis generado tenga el contenido más alto posible en H₂ y que todo el CO producido sea transformado a CO₂ y más H₂ mediante la reacción de conversión de agua. Así, el CO₂ puede ser capturado antes de la combustión y el H₂ adicional producido, que reemplaza al CO en la corriente que va a quemarse en la turbina, incrementa el poder calorífico del combustible.

Se eligió el reformado con vapor debido a que es una tecnología madura actualmente en uso en Argentina y además es la forma más utilizada y generalmente la más económica para producir H₂

(Armor, 1999; Rojey *et al*, 2003). Los motivos para descartar los otros procesos alternativos se resumen a continuación. Tanto la oxidación parcial como el reformado autotérmico involucran la utilización de aire en el proceso catalítico, introduciendo N_2 en la mezcla gaseosa. Dado que es más sencillo separar el CO_2 del agua que del N_2 , no es conveniente dicha incorporación de aire al proceso. El reformado con CO_2 produce corrientes de gas de síntesis con un porcentaje de H_2 menor que los otros procesos de reformado. Esto conlleva a una corriente de combustible para la turbina de gas con un menor poder calorífico.

El proceso de reformado con vapor consiste en la reacción entre el metano (CH_4) y vapor de agua sobre la superficie de un catalizador. Para que dicha reacción se lleve a cabo en forma apreciable, son necesarias condiciones de temperatura y presión elevadas. Los catalizadores utilizados para este tipo de proceso son normalmente estructuras de alumina o aluminatos que en su superficie soportan níquel u óxidos de níquel como componente activo. Este proceso ha sido extensamente estudiado por varios autores (Froment y Bischoff, 1979; Chauvel y Lefebvre, 1989; Elnashaie y Elshishini, 1993). En este proceso se observa una interacción compleja entre la transferencia de calor y la reacción química. En efecto, la forma en la que el calor es transferido hacia el gas de proceso a través de los tubos de lecho catalítico afecta la distribución de productos (Piña, 2003). En este trabajo adoptamos un modelo pseudohomogéneo unidimensional (Froment y Bischoff, 1979) como base para la simulación del proceso de reformado con vapor. Las principales características de la simulación se resumen a continuación.

- El sistema se encuentra en estado estacionario.
- El reactor es simulado con un comportamiento fluidodinámico ideal de tipo Flujo Pistón sobre la base del régimen turbulento debido a los altos caudales de gas en los tubos del reformador.
- No se consideran dispersiones axiales ni radiales (Singh y Saraf, 1979).
- Las pastillas del catalizador son isotérmicas (Xu y Froment, 1989b).
- Todos los tubos del reformador presentan el mismo comportamiento. Es decir, tienen igual perfil de temperatura (de la pared del tubo y del gas de proceso) a lo largo del tubo y el gas que circula por ellos evoluciona de la misma manera para todos los tubos (igual perfil axial de conversión).
- El catalizador se encuentra estabilizado.
- Se contempla la caída de presión a lo largo del reactor utilizando el modelo de Ergun para lechos rellenos.

Los balances de masa y energía, aplicados a la fase gaseosa del reactor, se resolvieron utilizando un simulador de procesos comercial. Para la predicción de las propiedades físicas se empleó la ecuación de estado de Peng Robinson con reglas de mezclado de Huron-Vidal modificadas y se adoptaron las ecuaciones propuestas por Xu y Froment (1989a) como modelo cinético. Se adoptó la correlación reportada por Rajesh *et al* (2000) para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor. Para validar los cálculos efectuados mediante un simulador comercial de procesos, adoptamos como caso de prueba el reactor simulado por Xu y Froment (1989b). Se utilizó el mismo perfil de temperatura de pared de tubo que reportaron estos autores y se reprodujeron satisfactoriamente los perfiles de temperatura y conversión para la corriente de proceso del reactor. Los resultados generales mostraron un buen desempeño del simulador.

El reformador primario es básicamente un horno con tubos suspendidos verticalmente. Los tubos están llenos con pastillas de catalizador que contienen níquel (alrededor de 15% en peso) como metal activo. Los soportes para la mayoría de los catalizadores comerciales están basados en óxidos cerámicos. Los soportes cerámicos más comúnmente empleados son alúmina, aluminato de calcio o aluminato de magnesio. Los tubos de un reformador tienen un largo máximo de entre 10 y 15 metros y un diámetro interno que generalmente se encuentra en el rango de 75 a 140 mm con un espesor de pared generalmente inferior a 20 mm (Chauvel y Lefebvre, 1989). La capacidad de tubos de un reformador primario varía según sea el tipo de reformador. Los de fuego superior tienen capacidad hasta 600-1000 tubos por sección radiante, los de fuego lateral entre 100-150 tubos y los de fuego inferior 200-300 tubos.

El objetivo en el diseño del reformador primario para el caso de la pre-combustión es obtener una corriente de combustible rico en H_2 tratando de convertir la mayor cantidad de CH_4 posible. Asimismo, es importante minimizar la cantidad de CH_4 quemada en el reformador ya que el CO_2 producido en esa combustión no es capturado en este proceso.

Condiciones de base para el diseño

Como ya se mencionó en la selección del caso de referencia, la unidad de reformado fue diseñada para un flujo de gas de $6.060 \text{ kmol h}^{-1}$, esto es aproximadamente $136.000 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$. Se supuso que la alimentación de gas natural era metano puro, su componente mayoritario.

Este gas natural es dividido en una corriente combustible y una corriente de proceso. La corriente combustible se quema con aire y proporciona el calor necesario para que se lleve a cabo la reacción endotérmica de reformado. La corriente de proceso es precalentada y se mezcla con el vapor para ingresar al reformador.

La relación molar entre vapor y metano a la entrada del reformador normalmente está dentro del rango 2 a 4, representando de dos a tres veces la relación estequiométrica necesaria (Chauvel y Lefebvre, 1989). Se utiliza exceso de vapor para reducir la formación de carbono como subproducto del reformado. Al agregar vapor en exceso, se aleja al sistema de la deposición de carbono sobre la superficie del catalizador (Chauvel and Lefebvre, 1989; Armor, 1999; Rajesh et al, 2000).

Se eligió un catalizador comercial específico para el proceso de reformado de metano con vapor (Haldor Topsøe, 2004a). Este catalizador presenta una forma de “tambor de revólver” y tiene características de composición muy similares al utilizado por Xu y Froment (1989a) al estudiar la cinética del proceso.

Análisis de las variables de operación y del diámetro de tubo

Tabla 1 Rango de parámetros utilizados para el diseño de la unidad de reformado

Parámetro	Valor
Temperatura de entrada	650 – 720°C
Presión de entrada	1,5-2,7 MPa
Longitud de los Tubos	13 m
Diámetro interno de los tubos	0,1016 y 0,1256 m
Diámetro externo de los tubos	0,1322 y 0,152 m
CH_4 alimentado por tubo	2,27 – 6,43 kmol h^{-1}
Vapor alimentado por tubo	2,50 – 9,65 kmol h^{-1}
Densidad del lecho catalítico	1.990,6 $\text{kg}_{\text{cat}} \text{ m}^{-3}$
Temperatura de entrada al reactor WGS	211 °C
Temperatura de salida del reactor WGS	280 – 330 °C

Se estudiaron cinco variables clave para evaluar y optimizar el comportamiento del proceso: presión de entrada al reformador, perfil de temperatura de pared de tubo, diámetro de tubo, flujo por tubo, y relación entre vapor y metano a la entrada del reformador. Para realizar una evaluación precisa sobre la influencia de dichas variables en la performance del reformador, se realizaron simulaciones en un amplio rango de condiciones operativas. Se exploró un rango de flujo por tubo de 10 a 50 kmol h^{-1} , una relación molar H_2O/CH_4 variando entre 1,8 y 3; dentro de un intervalo de presión de 1,5 a 2,7 MPa (15 – 27 bar), para dos diámetros internos de tubo de 10,16 y 12,56 cm. Los rangos estudiados se resumen en la tabla 1. Los principales aspectos resultantes de la información obtenida con las simulaciones del proceso se describen a continuación.

Presión de entrada al reformador

La presión de entrada al reformador afecta el proceso de dos maneras diferentes. A baja presión se favorece el equilibrio de las reacciones de conversión de metano en hidrógeno, ya que el número de moles totales de gas aumenta a medida que estas reacciones avanzan (Farina *et al*, 1986); mientras que la velocidad de reacción es mayor a alta presión, debido a que la presión parcial de los reactivos es mayor. Por otro lado, la presión de operación del reformador es normalmente la más alta posible para evitar (o minimizar) la compresión en etapas posteriores del proceso. La presión de entrada queda entonces determinada por los requerimientos posteriores al reformado, especialmente por la presión de operación en la unidad de recuperación de CO₂ (Dybkjær, 1995). El sistema de recuperación de CO₂ en este proceso de separación pre-combustión presenta la característica de contar con una presión parcial de CO₂ suficientemente alta como para que sea preferible la remoción con solventes físicos, que se combinan menos fuertemente con el CO₂. La ventaja de este tipo de solventes con respecto a los solventes químicos es que el CO₂ puede ser separado de ellos principalmente mediante una reducción de presión, resultando en un requerimiento energético mucho menor (Thambimuthu *et al*, 2002). Esta es la razón principal por la cual es conveniente operar el reformador primario con la máxima presión posible. En el caso de la planta de referencia elegida el gas natural está disponible a una presión de 27 bar. Esta presión de operación se eligió para la entrada a el reformador primario.

Perfil de temperatura de pared de tubo.

Un perfil de flujo calórico decreciente a lo largo de los tubos del reformador es preferible porque el sistema de reacciones que domina el proceso de reformado de metano con vapor es altamente endotérmico. La concentración de reactivos en el gas de proceso es máxima en la entrada a los tubos de reformado y conlleva una elevada velocidad de reacción que requiere un alto consumo de energía. A medida que el gas avanza por el tubo, la concentración de reactivos disminuye y, por lo tanto, el requerimiento energético es menor. Dos perfiles de temperatura de pared de tubo (asociados a perfiles de flujo calórico decrecientes) fueron explorados, uno constante a lo largo del tubo y otro creciente. Mayores flujos calóricos están asociados a un perfil de temperatura de pared de tubo fijado en el máximo valor posible. Además, un perfil de temperatura constante a lo largo del tubo de reformado minimiza los esfuerzos de las tensiones que sufren los tubos cuando existen gradientes de temperaturas. Se eligió, entonces, un perfil constante de temperatura de piel de tubo para el análisis de sensibilidad realizado. Para elegir la temperatura de este perfil se consideró que los tubos de reformado son normalmente diseñados con una expectativa promedio de vida útil de 100.000 horas. Nuevos materiales con mayor tolerancia a los efectos de termofluencia (o efecto “creep”) pueden operar con una máxima temperatura de pared de tubo de hasta 1.050 °C, sobre todo en reformadores de fuego lateral, que permiten tener un mayor control sobre el perfil de temperatura de los tubos (Rostrup-Nielsen, 1993). De este modo, se adoptó una temperatura de 1.050 °C para dicho perfil.

Diámetro de tubo

El largo de los tubos de 13 m adoptado en nuestro diseño mostró, en todas nuestras simulaciones perfiles de conversión crecientes con una pendiente prácticamente constante. Esto implica que la utilización de tubos de menor longitud conduciría a obtener una menor conversión de salida. Tubos de mayor longitud no fueron analizados por estar ya trabajando cercanos al límite constructivo estipulado para este tipo de procesos.

El diámetro de tubo y el flujo por tubo están directamente relacionados entre sí. Para un determinado diámetro de tubo, el aumento en el flujo por tubo lleva a un aumento en la conversión de salida del reformador. Esto se debe a dos efectos simultáneos. Por un lado se favorece la transferencia de calor entre el gas de proceso y la pared del tubo gracias a un aumento en la turbulencia (mayor número de Reynolds) dentro del tubo de reformado. Por otro lado, se produce una mayor pérdida de presión a lo largo del reactor que desplaza al sistema reaccionante hacia el lado de los productos. La conversión total de metano en el reformador primario (χ_{CH_4}) se encuentra

en el rango de 63 – 95 % para el rango estudiado de parámetros. La conversión total de metano aumenta cuando el flujo por tubo o la relación vapor a metano aumentan (figura 3).

Nuestros resultados muestran que, para valores de flujo por tubo inferiores a 18 kmol h^{-1} , el diámetro interno de tubo no tiene una influencia significativa en la conversión total de metano. Sobre este valor de flujo por tubo, se observan valores de χ_{CH_4} mayores para el diámetro más pequeño.

Flujo por tubo

El flujo por tubo esta limitado por el valor máximo admisible de pérdida de presión a lo largo del reactor. Para cada diámetro de tubo existe un valor máximo de flujo por tubo por encima del cual la pérdida de presión es mayor que un valor deseado. Este valor máximo de flujo por tubo es mayor cuanto mayor es el diámetro de tubo. Para el tubo de menor diámetro se obtuvo un cambio significativo en la caída de presión a medida que se aumentó el flujo por tubo. Para valores de flujo por tubo inferiores a 18 kmol h^{-1} la pérdida de presión en el reformador es menor del 20% de la presión de entrada. Valores mayores de flujo por tubo para este diámetro producen un aumento cada vez más importante de la pérdida de presión en el reformador. Así, el punto de inflexión para la pérdida de presión en tubos de 0,1016 m se encuentra cercano a los 18 kmol h^{-1} de flujo por tubo.

También es importante tener en cuenta que cuanto mayor es el flujo por tubo utilizado, menor es el número de tubos necesarios para el reformador. La utilización de un menor número de tubos significa un menor tamaño de instalaciones y un menor costo de inversión. El número total de tubos del reformador primario calculado para nuestro diseño se encuentra dentro del rango de 400 a 1.800 dependiendo del flujo por tubo y de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$.

Relación entre el vapor y el metano a la entrada del Reformador

La relación molar entre el vapor y el metano ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$) a la entrada del reformador afecta fundamentalmente a la conversión de salida y a la cantidad de gas que se necesita quemar para el reformador. Cuanto mayor es la cantidad de vapor utilizado para el reformado, mayor será la conversión de salida obtenida. Esa mayor conversión de salida se logra a costa de un mayor consumo de energía en el reformador por lo que aumenta la cantidad de gas para quemar en el reformador. El número de tubos necesarios para el reformador también aumenta cuando se incrementa la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, ya que, al utilizarse más vapor, la corriente total procesada es mayor. Esto implica que el costo de inversión aumentará con la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ utilizada, así como también los costos operativos por tener que procesar mayores caudales. Por todo esto es conveniente trabajar con la menor relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ posible, que permita alcanzar la conversión deseada y que sea suficiente para evitar la deposición de carbono sobre el catalizador mencionada anteriormente.

En consecuencia, para aprovechar el efecto positivo que una mayor turbulencia tiene en la conversión final del reactor y al mismo tiempo reducir el número de tubos necesarios, es conveniente utilizar el mayor diámetro posible y operar el reformador en un valor de flujo por tubo alto pero que no alcance para generar una caída de presión excesiva.

A partir de este primer análisis se determinaron algunos de los parámetros operativos para la optimización de la unidad completa. Tal es el caso de la presión de entrada al reformador, que se fijó en 2,7 MPa y del perfil de temperatura de pared de los tubos del reformador. Si bien no es operativamente factible obtener un perfil de temperatura de pared de tubo totalmente constante, esta simplificación conceptual es la mejor aproximación a la condición operativa real que se pretende.

El reactor de conversión de vapor

Las condiciones operativas necesarias para lograr el reformado de CH_4 a H_2 determinan que en la salida del reformador exista un alto porcentaje de CO. Para transformar este CO en CO_2 , la corriente que sale del reformador es introducida en otro reactor catalítico a una temperatura menor, que favorece el desplazamiento de la reacción de conversión con vapor ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) hacia el lado de los productos. Se puede operar el reactor de conversión con vapor en tres rangos de

temperatura diferentes, alta (~ 300-350 °C), media (~ 210-330 °C) y baja (~ 185-250 °C). En cada rango de temperatura se utilizan catalizadores de características diferentes. Los óxidos de hierro son la opción más extendida para la conversión de alta temperatura mientras que el uso de catalizadores basados en óxidos de cobre y cinc predomina para la operación en los rangos de temperatura menores. En la industria es habitual la utilización de un reactor de alta temperatura seguido de uno de baja temperatura. Otra opción es el empleo de un solo reactor de temperatura alta o media en reemplazo de la configuración de 2 reactores. Para nuestro proceso adoptamos un solo reactor de temperatura media. El catalizador empleado en este reactor consiste en pastillas de 6 mm de diámetro y 4,5 mm de alto (Haldor Topsøe, 2004b). El reactor opera en forma adiabática, y tiene una temperatura de entrada de 211 °C. La temperatura de salida está en el rango de 280-330 °C dependiendo del resto de las condiciones operativas del proceso. La figura 4 muestra un diagrama de flujo de la unidad de reformado incluyendo el reactor de reformado y el reactor WGS.

Los reactores de conversión con vapor que operan en la industria, generan una corriente de salida que se encuentra en condiciones muy próximas al equilibrio (Ettouney *et al*, 1993), es decir que las composiciones y temperatura de la corriente de salida del reactor pueden ser calculadas conociendo el equilibrio químico y termodinámico. Por este motivo el reactor de conversión con vapor fue simulado como un reactor de equilibrio en nuestro diseño. La composición molar de la corriente de salida del reactor se encuentra, para las distintas condiciones analizadas, dentro de los rangos: H₂ (51-73%), CO₂ (13-14.5%), CO (0.4-7.3%), CH₄ (0.8-9.2%), H₂O(5.5-29.5%).

Desempeño de la unidad de reformado

La figura 5 muestra cómo varía la composición del gas rico en H₂ (figura 4), con el flujo por tubo, para diferentes relaciones H₂O/CH₄ y para dos diámetros internos de tubos de reformador de 0,1016 m (figura 5a) y 0,1256 m (figura 5b). Los flujos másicos de productos representados en ambas figuras corresponden a la corriente de gas que sale del tanque separador de agua posterior al reactor de conversión con vapor. Para ambos diámetros se observó un comportamiento similar. Las distribuciones de H₂ y CO₂ muestran que se obtiene una mayor producción cuanto mayor es la cantidad de vapor. Esto es debido al rol de la reacción de reformado de vapor ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$), cuyo equilibrio es desplazado hacia la formación de productos para mayores niveles de vapor. Este hecho es confirmado con el comportamiento opuesto del CO. Las figuras 5 a y b muestran también la sensibilidad del CH₄ remanente y la formación de productos con respecto al flujo por tubo. El flujo másico de H₂ es el menos sensible al flujo por tubo mostrando un incremento de alrededor del 15 al 20% para un aumento de 10 a 27 kmol h⁻¹ en el flujo por tubo. Este incremento es acompañado por una disminución del CH₄ remanente de entre el 70 y el 88% cuando se pasa de 10 a 27 kmol h⁻¹. Tanto el CO como el CO₂ muestran cambios más importantes, no sólo en cuanto al porcentaje de variación sino también con respecto a los patrones de distribución. Esto último está principalmente relacionado con la reacción de conversión de vapor. La variación del flujo de CO₂ presenta un comportamiento diferente para las distintas relaciones H₂O/CH₄. Mientras que para la relación de 1,8 el flujo de CO₂ presenta un máximo dentro del rango de flujo por tubo estudiado, para las relaciones H₂O/CH₄ mayores se obtuvo un mayor flujo de CO₂ cuanto mayor fue el flujo por tubo. Como lo que se desea es capturar el CO₂, es conveniente obtener el mayor flujo de CO₂ posible.

Los cambios en la composición de una corriente implican cambios en sus características energéticas. Al aumentar el flujo por tubo, disminuye el CH₄ remanente y aumenta el H₂. Aunque el poder calorífico de esta corriente aumenta, el flujo total de la misma disminuye debido que se utiliza más CH₄ como combustible para suplir la energía necesaria para producir el reformado. La transformación de una corriente de CH₄ en una de H₂ implica un consumo de energía que no es compensado por la mayor energía que representa el H₂ como combustible. En consecuencia, la energía eléctrica obtenible es menor a medida que el flujo por tubo aumenta. El cálculo de esta potencia se realizó asumiendo una separación perfecta del combustible rico en H₂ y se calculó sobre la base del poder calorífico inferior de la corriente. Se asumió que el combustible rico en H₂ puede ser enviado a un ciclo combinado prototipo con una eficiencia térmica teórica de 58%.

Los resultados obtenidos muestran que, si bien una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ baja permite obtener una potencia eléctrica mayor, esta diferencia no es muy importante dentro del rango estudiado. Una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ más elevada favorece la conversión total de metano en el reformador así como la posterior conversión de CO a CO_2 en el reactor de conversión con vapor.

Diseño final de la unidad de reformado

Sobre la base del análisis descripto previamente, se eligieron las condiciones operativas más convenientes para el funcionamiento de la unidad de reformado. Se adoptó un flujo por tubo de 27 kmol h^{-1} para la entrada al reformador con una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ de 2,4. La presión de entrada elegida fue 2,7 MPa (27 bar) y la temperatura a la entrada del reformador se estableció en 720°C . Estas condiciones de proceso permiten obtener una conversión total de metano (χ_{CH_4}) de 92% a la salida del reformador.

Tabla 2 Condiciones operativas de la unidad de reformado y de la corriente de entrada a la unidad de remoción de CO_2 .

Parámetros del caso elegido de la Unidad de Reformado	
Diámetro interno de los tubos	0,1256 m
Presión de entrada al reformador	2,7 MPa
Temperatura de entrada al reformador	720°C
Caudal alimentado por tubo	27 kmol h^{-1}
Relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ en la entrada del reformador	2,4
Temperatura de entrada al reactor WGS	211°C
Condiciones de la corriente de entrada a la Unidad de Captura	
Temperatura	50°C
Presión	2,14 MPa
Flujo total	$18.000 \text{ kmol h}^{-1}$
Composición molar	
CH_4	1,75 %
H_2O	0,63 %
H_2	77,39 %
CO_2	16,61 %
CO	3,61 %

Para este diseño, sólo el 21% del CH_4 procesado en el reformador es convertido en CO_2 a la salida del mismo. El 71% del CH_4 que entra al reformador se transforma en CO y el 8% restante queda sin convertir. Estos valores evidencian la importancia de incluir un reactor de conversión con vapor en la unidad de reformado. La temperatura del gas de proceso presenta una caída importante en el primer segmento del reactor. La causa de este brusco descenso de la temperatura es la alta velocidad de reacción que existe en este primer tramo. Como se explicó al analizar la temperatura de pared de tubo, la alta concentración de reactivos que hay en la entrada del reformador conlleva una velocidad de reacción elevada que requiere un importante consumo de energía. Este consumo de energía provoca la caída de temperatura en el gas de proceso. El flujo calórico presenta un perfil decreciente a lo largo del tubo de reformado. El flujo calórico medio para este caso es de $86,2 \text{ kW m}^{-2}$ y se encuentra en concordancia con valores reportados en la literatura (Dybkjær, 1995). La caída de presión a través del reformador representa un 20% de la presión de entrada al mismo. La presión de salida para el caso elegido en nuestro diseño es 2,14 MPa (21,4 bar).

En estas condiciones, el reformador requiere 501 tubos de 12,56 cm de diámetro y 13 metros de largo. La fracción de gas natural que se utiliza como combustible es de 34,3 % ($2.080 \text{ kmol h}^{-1}$). El reactor de conversión con vapor fue modelado como un reactor de equilibrio. Si bien este reactor no fue dimensionado en este trabajo, se puede obtener una idea de su tamaño sobre la base de información de reactores similares. Ettouney *et al* (1993) presentan un reactor de 4,5 m de diámetro y 4,84 metros de altura del lecho catalítico para procesar aproximadamente la mitad del caudal de

gas resultante de nuestro diseño. De este modo se estima que, para nuestro caso serían necesarios 2 reactores de dimensiones similares trabajando en paralelo. En la tabla 5 se resumen las condiciones operativas elegidas para el diseño final de la unidad de reformado y las características de la corriente que ingresa a la unidad de remoción de CO₂.

2.3 Diseño de la Unidad de Remoción de CO₂

Existen distintas técnicas para separar el CO₂ de la corriente combustible rica en H₂. Considerando la presión de entrada elegida para el proceso de reformado (2,7 MPa) y una caída de presión razonable (< 25%), la corriente de salida de la unidad de reformado tendrá una presión de entre 2,0 y 2,5 MPa. La fracción molar de CO₂ en la corriente de salida de la unidad de reformado (luego de separar el agua) se encuentra normalmente entre el 15 y el 20%. En consecuencia, la presión parcial de CO₂ en la entrada a la unidad de captura estará dentro del rango de 0,3 a 0,5 MPa (45 a 75 psi). A esta presión parcial resulta atractiva la utilización de solventes físicos. Las principales ventajas de este tipo de solventes están asociadas al ahorro energético que se obtiene en comparación con los solventes químicos. Esto se debe a que gran parte del CO₂ absorbido por solventes físicos se puede separar de los mismos mediante una disminución en la presión.

Se analizaron tres procesos de absorción con solventes físicos (carbonato de propileno, metanol, N-metil pirrolidina, di-metil eter de polietilen glicol). También se analizó, a modo de comparación, un proceso con 2-N-metil dietanol amina (conocida por sus siglas en inglés como MDEA). Para el análisis de cada proceso se utilizó la misma metodología que consistió en la evaluación del equilibrio físico, comparación con datos de literatura, simulación del proceso para la determinación del flujo mínimo de solvente ($L_{MÍN}$), cálculo de los requerimientos mínimos de energía del proceso y estimación de áreas mínimas de intercambio de calor. Los datos de equilibrio entre cada solvente y el CO₂ fueron tomados de las siguientes referencias: carbonato de propileno (Maddox y Morgan, 1998), metanol (Patel *et al*, 2001), N-metil pirrolidina (Murrieta-Guevara *et al*, 1988) y MDEA (Chunxi y Fürst, 2000).

Para poder comparar los resultados obtenidos con cada caso, se realizó un diseño preliminar para cada proceso utilizando la misma corriente de entrada, correspondiente al diseño final de la unidad de reformado. Las condiciones operativas de la unidad de reformado que genera esta corriente y los principales valores de la corriente que entra a la unidad de captura se presentaron en la tabla 2. Todos los procesos fueron diseñados para una misma especificación sobre la recuperación de CO₂ (93%). Dicha recuperación se definió como la relación entre los moles de CO₂ en la corriente capturada y los moles de CO₂ en la corriente de entrada a la unidad de captura.

Existen algunas diferencias de diseño en los procesos analizados que vale la pena mencionar. El proceso Fluor opera a una presión del orden de 10 MPa, esto es 4 a 5 veces la presión de operación de los otros tres procesos (2-2,5 MPa). El proceso Rectisol opera con metanol frío como solvente, y la temperatura de operación de la columna de absorción se encuentra dentro del rango de -60 a -20°C, mientras que los otros 3 procesos operan a temperaturas cercanas a las ambiente. El proceso con MDEA utiliza una columna de regeneración con rehervidor para poder alcanzar la separación deseada de CO₂.

La elevada presión de operación del proceso Fluor implica que la columna de absorción, así como el resto de las instalaciones necesarias, requerirá mayores espesores en los materiales de construcción o materiales con mejores propiedades de resistencia mecánica. La baja temperatura a la que opera el proceso Rectisol requiere que la columna de absorción y sus instalaciones asociadas estén aisladas térmicamente. Es de esperar, entonces, que el costo de instalación para los procesos Fluor y Rectisol sea más elevado que para procesos que operan en condiciones menos extremas.

Para comparar los distintos procesos de separación de CO₂ evaluados en este capítulo, se realizó la integración energética de cada uno de ellos. Distintos autores (Douglas, 1988; Biegler *et al*, 1997; Seider *et al*, 1999) presentan procedimientos similares para la resolución de redes de intercambio energético. Estos procedimientos, basados en los trabajos originales de Linnhoff *et al*. (1979), organizan el conjunto de corrientes del proceso en frías (aquellas que requieren calor) y

calientes (aquellas que ceden calor) a lo largo de los distintos niveles de temperatura. El requerimiento de servicios de enfriamiento y calentamiento se calcula mediante un sencillo algoritmo que permite el manejo de la transferencia del calor excedente desde los niveles de temperatura superiores a los inferiores.

Los requerimientos mínimos de servicios para cada uno de los procesos de separación de CO₂ estudiados muestran la gran diferencia que existe entre el requerimiento de energía necesario para el proceso de absorción con MDEA y los demás procesos. Esta diferencia tan marcada es debida al hecho de que en el proceso con MDEA es necesario vaporizar el solvente (además de disminuirle la presión) para poder extraer el CO₂ absorbido, mientras que en los demás procesos se logra la separación del CO₂ mediante la disminución de la presión y el calentamiento del solvente. Otro aspecto relevante del proceso Fluor no requiere servicio de calentamiento. La causa de esta particularidad es que este proceso opera a muy alta presión y al comprimir el gas aumenta mucho su temperatura. El enfriamiento de esta corriente de gas alcanza para satisfacer los requerimientos de calor del proceso.

El método de Linnhoff et al (1979) permite además estimar el área de los intercambiadores de calor (de servicios y de proceso) para la situación de consumo mínimo de energía. Esta estimación se realiza sobre la base de los requerimientos de servicios y los intercambios de calor entre las corrientes de proceso obtenidos de la integración energética. El área de intercambio forma parte de la evaluación económica de cada proceso ya que es la variable clave para estimar el costo de instalación de los intercambiadores de calor.

Los valores de área total estimados para los cuatro procesos son de una magnitud importante (entre 50.000 m² y 67.000 m²) y no muestran una gran diferencia entre sí. El proceso Rectisol es el que demanda la mayor área total de intercambio. El área total necesaria para este proceso es dominada por el área necesaria entre corrientes del proceso. El fenómeno opuesto ocurre para el proceso con MDEA, en el que la mayor parte del área de intercambio de calor necesaria corresponde a intercambiadores de servicio. Tanto el proceso Fluor como el Purisol presentan una proporción más pareja entre las áreas de intercambio que precisan, siendo el área de proceso la mayor en ambos casos.

Para complementar la evaluación comparativa de los requerimientos térmicos, se analizó la potencia necesaria en cada proceso para el transporte de los fluidos. El proceso Fluor presenta el mayor requerimiento de potencia eléctrica. El proceso Purisol necesita más de 3 veces la potencia de bombeo del proceso Rectisol. Esta diferencia se debe a la menor viscosidad y densidad del metanol con respecto al NMP. La menor potencia eléctrica requerida corresponde al proceso con MDEA. Los requerimientos de potencia son muy inferiores a los de calor, por lo que no tuvieron un peso significativo en esta evaluación.

Teniendo en cuenta las características de diseño de cada proceso y la información obtenida en la presente evaluación, se decidió elegir el proceso Purisol para la unidad de captura de CO₂. Un análisis más detallado de este proceso se presenta a continuación

Diseño de la unidad de remoción de CO₂ por proceso Purisol

En el desarrollo final de la unidad de captura de CO₂, se diseñó el proceso Purisol para una recuperación del 95% del CO₂ procesado en esta unidad. El proceso Purisol emplea 2-N-metilpirrolidina (NMP) que es un solvente utilizado habitualmente para la absorción de gases ácidos en procesos de tratamientos de gases. Este proceso presenta mayor absorción del H₂S frente al CO₂ y esta selectividad es aprovechada en su aplicación para el endulzamiento del gas natural.

Este proceso incluye un tanque flash de presión intermedia y otro a presión atmosférica. La corriente de gas que sale del tanque de presión intermedia contiene prácticamente todo el H₂ que fue absorbido por el NMP y algo de CO₂. Esta corriente se suele aprovechar como combustible en el proceso Purisol. En nuestro diseño, en lugar de juntarla con el H₂ combustible que va a la turbina de gas, se recirculó a la entrada del absorbedor para poder capturar el CO₂ remanente. El solvente que sale del fondo del tanque de presión intermedia es calentado y entra al tanque flash de presión atmosférica. El gas que se obtiene en este tanque es enfriado para condensar el solvente arrastrado

que se separa en un último tanque flash. De este último tanque se obtiene el CO₂ con una pureza del 98%.

A la unidad de captura entran 3.001 kmol h⁻¹ (67.260 Nm³ h⁻¹) de CO₂. A la planta entran 6.060 kmol h⁻¹ de CH₄ que producirían 6.060 kmol h⁻¹ de CO₂ si se los quemara completamente. Por lo tanto, el CO₂ que entra a la unidad de captura representa el 49,5% del total de CO₂ producido por la central de referencia. El diseño final con una recuperación de 95% significa la captura del 47% del CO₂ total, o sea, 1.099 Gg (1,099 Mton) de CO₂ al año. Existen cuatro parámetros importantes para optimizar este proceso de captura: la temperatura de operación de la torre de absorción, la presión de operación del tanque flash intermedio, la temperatura de operación del tanque flash atmosférico y el caudal de solvente que se utiliza. Estos parámetros están estrechamente vinculados entre sí.

La temperatura de operación de la torre de absorción afecta directamente al flujo mínimo de solvente. Cuanto mayor es la temperatura de absorción, más solvente es necesario para lograr una misma recuperación. Para minimizar la cantidad de solvente necesario conviene operar la torre de absorción a la temperatura más baja posible. El solvente es calentado para separar el CO₂ absorbido, y luego es enfriado para introducirlo nuevamente en la torre de absorción. Para poder completar este enfriamiento sin recurrir a ciclos de refrigeración, la temperatura de operación quedó entonces determinada por la temperatura del agua de enfriamiento disponible. Normalmente, el agua de enfriamiento se encuentra entre 20 y 25 °C. Asumiendo una diferencia de temperatura de 10 °C para la transferencia de calor, se adoptó una temperatura de operación de la torre entre 30 y 35 °C.

Para determinar la presión de operación del tanque flash de presión intermedia, se analizó la corriente de gas que se genera en ese tanque. El H₂ es más volátil y menos afín al solvente que el CO₂. Cuando la presión en el tanque empieza a disminuir, el H₂ se separa del solvente antes de que lo haga el CO₂. Si se continúa disminuyendo la presión de operación de este tanque, comienza a desorberse el CO₂ con mayor intensidad. El gas generado en este tanque es recirculado a la entrada de la torre de absorción, por lo que se desea que tenga la mayor cantidad posible de H₂ para que no quede presente en la corriente final de CO₂. También se debe tener en cuenta que no es económicamente conveniente recircular CO₂ en el proceso, puesto que el objetivo es separarlo de la corriente procesada. Por esto es que, para elegir la presión de operación, se contempló que la corriente recirculada contenga la mayor cantidad de H₂ posible sin que genere una recirculación de CO₂ muy importante. Se eligió una presión de operación de 0,5 MPa (5 bar) para el tanque flash intermedio. A esta presión se logró una buena recuperación del H₂ (aunque no la máxima) y se mantuvo acotada la recirculación de CO₂ en un valor razonable (alrededor del 10% del CO₂ total que ingresa a la unidad de reformado).

Para determinar la temperatura del tanque flash atmosférico se evaluó cómo afecta esta temperatura a la recuperación de CO₂, a la vaporización de solvente y al flujo mínimo de solvente necesario. Para un determinado flujo de solvente, se puede lograr una mayor recuperación de CO₂ aumentando la temperatura del flash. A pesar de este hecho, no es conveniente trabajar con una temperatura de flash muy elevada, debido a que se incrementaría la energía necesaria para el proceso y a que el solvente comienza a vaporizar junto con el CO₂.

La vaporización de solvente presenta un incremento exponencial que se debe al incremento en la presión de vapor del solvente, que es mayor cuanto más se acerca a su temperatura de ebullición (202 °C a presión atmosférica). Los resultados de las simulaciones muestran que un precalentamiento de la corriente que ingresa al flash atmosférico hasta una temperatura de 190°C provoca una vaporización del solvente mayor al 4%. La vaporización excesiva de solvente implica el aumento en la corriente de solvente condensado que se recircula. Asimismo, si la vaporización de solvente en el tanque flash atmosférico es demasiado grande, puede disminuir la recuperación de CO₂ en la unidad de captura. Esto se debe a que cuando condensa el solvente vaporizado, lo hace arrastrando consigo una fracción del CO₂ de esa corriente gaseosa. Cuanto mayor sea el flujo de solvente vaporizado, mayor será la fracción de CO₂ arrastrada en la condensación. Este fenómeno es importante cuando la temperatura de operación del flash es muy cercana a la temperatura de ebullición del solvente. Por último, se analizó la incidencia de la temperatura de precalentamiento

del flash en la cantidad de flujo de solvente necesaria para lograr una recuperación específica. Un incremento en la temperatura del flash disminuye el flujo de solvente necesario para alcanzar una recuperación deseada. Para temperaturas superiores a 180 °C no se obtiene un beneficio significativo en la disminución del caudal de solvente en nuestro diseño.

Basados en estos análisis, elegimos una temperatura de precalentamiento del flash atmosférico de 170 °C para el diseño final de la unidad de remoción. Los resultados obtenidos hasta aquí, corresponden al proceso Purisol sin contemplar la resolución técnica de la separación del agua absorbida. Para resolver esta separación, se modificó el diseño original del proceso. Esta modificación incluyó la incorporación de una etapa de condensación previa a la entrada de gas a la torre de absorción, el agregado de un tanque flash a presión atmosférica pero sin calentamiento previo y la incorporación de una torre de destilación que procesa la corriente que es condensada luego del flash atmosférico caliente.

Tabla 3. Condiciones de operación de la unidad de remoción y características de las corrientes de salida.

Parámetros del caso elegido de la Unidad de Remoción			
Temperatura de absorción			35 °C
Presión de absorción			2,14 MPa
Presión de Flash de presión media			0,5 MPa
Temperatura de precalentamiento de Flash atmosférico			170 °C
Caudal de solvente			
Recirculado			87.100 kmol h ⁻¹
Reposición			21 kmol h ⁻¹
Condiciones de las principales corrientes de salida de la Unidad de Remoción			
	Unidades	CO ₂ capturado	Combustible rico en
			H ₂
Temperatura	°C	37	35
Presión	MPa	0,10325	2,14
Flujo total	kmol h ⁻¹	2941	15.032
Composición molar			
CH ₄		1,31%	1,85%
H ₂ O		0,59%	-
H ₂		0,77%	92,9%
CO ₂		97,0%	1,00%
CO		0,28%	4,29%
NMP		0,09%	0,004%

El caudal del solvente que se utiliza en el proceso puede determinarse multiplicando el caudal mínimo de solvente por un factor de exceso que generalmente ronda entre 1,2 y 1,5. El caudal mínimo de solvente depende de las condiciones operativas y los requerimientos del proceso y surge de asumir que en el proceso de absorción se tienen infinitas etapas de equilibrio. Si bien no es posible simular un proceso con infinitas etapas de equilibrio, se puede lograr una aproximación razonable simulando el proceso de absorción con un número de etapas de equilibrio tal que un aumento en su cantidad no produzca una disminución importante del caudal necesario. Se realizaron, entonces, simulaciones con un número creciente de etapas de equilibrio. A partir de las 20 etapas, esta disminución es muy pequeña y adoptamos el valor de flujo necesario con 30 etapas de equilibrio como el flujo mínimo de solvente para nuestro diseño. El valor que se encontró para este flujo es 67.000 kmol h⁻¹ de NMP. Se utilizó como factor de exceso para el diseño el valor de 1,3 del flujo mínimo de solvente. Así, se realizó el diseño final de la unidad de separación con un flujo de solvente de 87.100 kmol h⁻¹. Para lograr una recuperación de CO₂ de 95% con esta cantidad de solvente, se necesitan 8 etapas ideales de equilibrio. La eficiencia de platos en la torre de

absorción de este proceso es de 33% (Lurgi, 2004). Por lo tanto, la cantidad real de etapas de contacto dentro de la torre de absorción se eleva a 24.

Con estas condiciones operativas, la corriente de CO₂ que sale del proceso hacia la etapa de inyección tiene una pureza de 97%. En la tabla 3 se resumen las condiciones operativas de la unidad de remoción y las características de las corrientes principales de salida de la misma.

2.3 Integración energética

Tabla 4 Características energéticas de las corrientes calientes y frías del proceso.

Corrientes Calientes		T_{INICIAL} °C	T_{FINAL} °C	F*cp MW (°C)⁻¹	Q_{TOTAL} MW
F1	Gas efluente del quemador	1100	150	0,2243	213,12
F2	Salida del reformador	945	211	0,1985	145,67
F3	Salida del reactor WGS	332	150	0,1933	35,19
F4		150	50	0,5061	50,61
F5	Gas de entrada Flash 1	53	35	0,3252	5,85
F6	Solvente para absorción	169	35	4,5924	615,39
F7	Gas de salida de Flash 4	170	35	0,1118	15,09
F8	Gas de salida de destilación	167	35	0,0047	0,62
F9	Solvente fondo de destilación	204	35	0,0349	5,89
Corrientes Frías		T_{INICIAL} °C	T_{FINAL} °C	F*cp MW (°C)⁻¹	Q_{TOTAL} MW
F10	Gas combustible	30	230	0,0246	-4,92
F11	Aire	30	270	0,1711	-41,07
F12	Gas de proceso	30	720	0,0613	-42,31
F13	Agua-Vapor	30	720	0,2652	-182,96
F14	Entrada Flash 4	39	170	4,6142	-604,46
F15	Entrada destilación	35	77	0,0316	-1,33

Una vez evaluadas y diseñadas las unidades de reformado de gas natural y de separación de CO₂, se realizó la integración energética de las mismas. La tabla 4 muestra las corrientes de procesos organizadas como calientes (que ceden calor) y frías (que requieren calor) y los rangos de temperatura en los que intercambian calor. También se informan los valores de F*cp (producto del caudal por la capacidad calorífica de la corriente) y de calor que necesita intercambiar cada corriente. Los valores promedio de F*cp se calculan empleando los valores de entalpía de las corrientes obtenidos en la simulación del proceso.

Existen posibilidades de integrar varias de las corrientes frías con las calientes tanto de la unidad de reformado como de la unidad de separación de CO₂. El calor disponible en la unidad de reformado surge de las corrientes que salen del reformador primario, del reactor de conversión de agua y de enfriar la salida del quemador desde 1.100 °C hasta 150 °C. En la unidad de separación hay calor disponible del enfriamiento de las corrientes de gas y solvente que ingresan a la torre de absorción y del enfriamiento (para condensar el solvente vaporizado) de la corriente de CO₂ recuperado. Además hay calor disponible en el condensador a la salida de la torre de destilación. Se necesita suministrar calor para precalentar el gas natural, el aire y el agua de la unidad de reformado, para el precalentamiento del flash atmosférico y de la corriente de entrada a la torre de destilación. También se necesita calor para el rehervidor de esta torre. Para el cálculo de los requerimientos de calor, se empleó el método de Linnhoff et al., 1979. Los resultados de estos cálculos indican que el proceso no requiere servicio de calentamiento. El calor acumulado final es 210,38 MW. Esta es la cantidad de calor que es necesario remover del proceso.

La causa de este exceso de energía en el proceso es la especificación de diseño impuesta a la temperatura del gas saliente del quemador en la unidad de reformado. El exceso de calor del rango de temperaturas elevadas proviene de sólo dos fuentes. Una es el enfriamiento de los gases efluentes

del quemador desde 1.100 hasta 730 °C (83 MW_t) y la otra es el enfriamiento de la corriente de gas de proceso que sale del reformador desde 945 hasta 730 °C (43 MW_t). esta disponibilidad de energía se utiliza en nuestro diseño para la producción de potencia eléctrica y para suministrar el vapor necesario en la columna de destilación. El exceso de energía en el menor rango de temperaturas es consecuencia, principalmente, del calentamiento del solvente en la unidad de separación de CO₂. Solamente alrededor de 3 MW de esta cantidad de calor están disponibles a temperaturas superiores a 100 °C y podría ser aprovechada para servicios de vapor de baja presión. No obstante, esta disponibilidad no es tenida en cuenta en nuestro diseño por tratarse de una magnitud, aunque significativa, relativamente menor. El resto de este calor, que se encuentra a temperaturas inferiores a 100 °C se remueve mediante el uso de agua de enfriamiento (20 °C-25 °C).

Tabla 5 Características energéticas y capacidad de remoción del proceso.

Parámetro	Unidades	Ciclo Combinado con combustible rico en H ₂
CO ₂ capturado	Gg año ⁻¹	1100
Gas natural total alimentado a la planta	Nm ³ h ⁻¹	136000
Gas natural para combustión	Nm ³ h ⁻¹	46920
Gas natural para reformado	Nm ³ h ⁻¹	89080
Calor total de la red de intercambiadores	MW _t	879,6
Calor extra disponible de la integración energética	MW _t	116,2
Suministro de vapor al rehervidor de la torre de destilación	MW _t	8,9
Empleado para generar potencia eléctrica	MW _t	107,1
Agua de enfriamiento	MW _t	89,9
Potencia eléctrica consumida		
Bomba	MW _e	5,9
Compresor	MW _e	0,9
Potencia generada		
Generada con el CC-H ₂	MW _e	609
Generada con el calor extra	MW _e	37,5
Potencia Total	MW _e	639,7
Eficiencia global de la central referida al caudal total de gas alimentado a la planta	%	47,4*

*136 000 Nm³ h⁻¹ de gas natural (gas de proceso + gas combustible necesario para el reformado)

Tras haber determinado los requerimientos mínimos de servicios para el proceso, se diseñó la red de intercambio. Para este diseño no se tuvieron en cuenta los requerimientos de las corrientes de entrada a la columna de destilación (F8) y de salida por el tope de la columna (F15) por requerir intercambios de calor relativamente pequeños en comparación con el resto de las corrientes. Para el diseño de esta red, se busca minimizar la cantidad de intercambios de calor y esto incrementa el servicio de enfriamiento necesario y disminuye el calor extra disponible con respecto a los valores teóricos. Asimismo, se confeccionó la red teniendo en cuenta que los intercambios de calor propuestos fueran termodinámicamente posibles para lo que se verificó que en ningún caso la diferencia mínima de temperaturas (entre la corriente caliente y la fría) es inferior a 10 °C. El servicio de enfriamiento necesario obtenido con el diseño de esta red (89,9 MW) es un 15% mayor que el mínimo. Asimismo, el calor disponible de este diseño (116,2 MW) es 12,5% menor que el máximo teórico. Este calor está disponible en la corriente de gas efluente del quemador (F1) al enfriarla desde 1100 °C hasta 582 °C. De este calor se utilizan 8,9 MW para satisfacer el calor requerido por el rehervidor de la columna de destilación (7,4 MW). Los 107,3 MW restantes se utilizan para generar electricidad. La energía térmica se convierte en electricidad mediante la producción de vapor para un ciclo de potencia. Se asumió una eficiencia de 35 %, representativa de un ciclo de este tipo y se obtuvo una potencia eléctrica extra de 37,5 MW_e. En la tabla 5 se resumen

las principales características del proceso. En la figura 6 se muestra un diagrama de flujo del proceso completo, con la red de intercambio diseñada a partir de la integración energética.

Por último, se calculó el caudal de agua necesario para satisfacer el servicio de enfriamiento determinado mediante el diseño de red de intercambio. Asumiendo una corriente de agua que entra a 20 °C y sale a 35 °C, se calculó que el caudal de agua requerido es de $1.277 \text{ m}^3 \text{ seg}^{-1}$, que equivale a 3,31 millones de metros cúbicos de agua por mes. El límite máximo del caudal de extracción establecido para el río Limay, donde se encuentra la planta de referencia mencionada en el presente trabajo, es 1,1 millones de metros cúbicos por mes. En consecuencia, la cantidad de agua necesaria requiere la incorporación de un ciclo de enfriamiento de agua.

2.4 Estimación de costos

Para cuantificar la importancia relativa de las distintas unidades y equipos involucrados en la unidad de recuperación de CO_2 previa a la combustión, se realizó una estimación del costo del diseño final siguiendo el método propuesto por Peters y Timmerhaus (1991). Mediante esta metodología es posible estimar el costo de compra e instalación de los equipos principales de una planta sobre la base de las dimensiones clave de cada uno de ellos. Para este fin, las columnas de absorción y de destilación de la unidad de remoción, así como los intercambiadores de calor, fueron dimensionados según el método de diseño rápido (en inglés *shortcut*) reportado por Douglas (1988). El costo de cada torre se calcula empleando la altura, el diámetro, el número y tipo de platos y la presión de operación, mediante las correlaciones de Guthrie (1969) actualizadas por Ulrich (1984). El costo de los intercambiadores de calor se calculan de manera similar con el área de intercambio, la presión de operación y el tipo de material como parámetros. La correlación utilizada para calcular el costo del compresor requiere como datos la potencia, el material y el tipo de compresor. Los costos de estos equipos, estimados para el año 1984, fueron actualizados al año 2000 mediante los índices de Marshall y Swift. El costo de la unidad de reformado se estimó sobre la base del caudal de H_2 producido, a partir de la información de una planta local de menor tamaño (Laborde, 2004). Este costo incluye el reactor de reformado, el reactor WGS y los equipos complementarios de la unidad. En la tabla 7 se resumen los resultados obtenidos. El costo total estimado para los equipos principales ($\sim \text{u}\$s 301 \cdot 10^6$) es de una magnitud significativa cuando se lo compara con la inversión real que demandó la instalación de la central térmica de referencia ($\sim \text{u}\$s 590 \cdot 10^6$). El costo de la unidad de reformado ($\sim \text{u}\$s 229 \cdot 10^6$) equivale al 76% del costo total de compra e instalación del equipamiento mayoritario. Este resultado refleja que la producción de H_2 en la unidad de reformado es el componente más demandante en los procesos de captura de CO_2 previa a la combustión. El costo de todos los intercambiadores de calor ($\sim \text{u}\$s 69 \cdot 10^6$) es el segundo en importancia y representa casi el 23% del costo total calculado. Este costo está dominado por la batería de intercambiadores requerida para la recuperación de calor entre las corrientes de solvente en la unidad de remoción de CO_2 . El costo del absorbedor y de la columna de destilación ($\sim \text{u}\$s 2 \cdot 10^6$) es relativamente bajo cuando se lo compara con el resto del equipamiento detallado. La baja incidencia de este costo difiere con el caso de la captura de CO_2 posterior a la combustión reportado por Amadeo *et al* (2004). Este trabajo considera el mismo caudal de gas natural alimentado a la central de referencia. La separación de CO_2 es el factor dominante en la opción de captura posterior a la combustión y el costo del equipamiento de separación ($\sim \text{u}\$s 50 \cdot 10^6$) representa la contribución mayoritaria para ese caso.

Tabla 7

Costos estimados del equipamiento mayoritario para el proceso de recuperación de CO₂ pre-combustión.

Equipo	Descripción	Costo (mill. de u\$s)	Costo relativo
Unidad de reformado	Reformador primario de 501 tubos de 13 m de longitud, 12,56 cm de diámetro interno y 1,32 cm de espesor. Reactor WGS de 4,5 m de diámetro y 5 m de altura de lecho.	228,6	75,9%
Absorbedor	Columna de 17 m de alto y 3,8 m de diámetro con 24 platos con espaciado de 61 cm. (2 ft) entre etapas.	1,14	0,4%
Destiladora	Columna de 6 m de alto y 0,8 m de diámetro con 18 platos separados cada 30,5 cm (1 ft). Además, un condensador ($A=20\text{ m}^2$) y un rehervidor ($A=210\text{ m}^2$).	0,63	0,2%
Intercambiadores de calor	174 intercambiadores de entre 58 m^2 y 1100 m^2 con un área promedio de 1043 m^2 .	69,1	22,9%
Compresor	Compresor centrífugo de acero al carbón de 0,85 MW de potencia eléctrica.	1,58	0,5%
Total		301	100%

3. CONCLUSIONES

La unidad de reformado, compuesta principalmente por los reactores de reformado y de conversión de gas con vapor, es el componente más importante del proceso de captura previa a la combustión y su costo domina la inversión total. Para maximizar el uso del gas natural como materia prima y minimizar su uso como combustible, es fundamental la optimización del reactor de reformado. Cuando se incrementa la conversión en el reactor, la cantidad de gas natural necesaria como combustible aumenta pero también se incrementa el CO₂ capturable, ya que el CH₄ no convertido se quema junto con el H₂ para producir potencia eléctrica y genera CO₂ que no es ingresado al proceso de captura. La conversión de CH₄ está dominada por la transferencia de calor en el reactor de reformado y por lo tanto, conviene operar en condiciones de elevada turbulencia para lograr una buena transferencia. Esto se consigue incrementando el flujo por tubo hasta el valor con el que se alcance la pérdida de carga máxima aceptable para el reactor de reformado. Para una determinada longitud de tubo, la disminución del tiempo de residencia del gas en el reactor, producida por el aumento del flujo por tubo, no afecta significativamente la conversión de CH₄.

La optimización del sistema de separación entre el CO₂ y el gas de síntesis para el caso de una central termoeléctrica difiere significativamente de los procesos que emplean gas de síntesis como materia prima. En el caso de la captura en centrales termoeléctricas no es necesario purificar la corriente rica en H₂, ya que se utiliza para quemar en el ciclo combinado. El proceso de captura de CO₂ previa a la combustión de gas natural se aplica solamente a la remoción del CO₂ producido en el gas de reformado y permite una captura que alcanza casi un 50% del total de CO₂ producido por la central.

El tamaño del equipamiento, la cantidad de energía involucrada y sus costos asociados ponen en evidencia los extraordinarios requerimientos de este tipo de emprendimiento. El costo estimado para la compra e instalación del equipamiento mayoritario de la planta diseñada es de 301 millones de dólares y representa el 51% de la inversión que fue realizada para la instalación del CCGN de referencia. La mayor parte de este costo (75,9%) corresponde a la unidad de reformado, mientras que el costo del equipamiento mayoritario para la unidad de remoción de CO₂ representa sólo el 24%. Este último costo está dominado por el equipo necesario para la transferencia de calor entre corrientes de solvente (19,3%), mientras que los costos para la transferencia de materia y

cantidad de movimiento de esta unidad son del mismo orden y contribuyen entre ambos con el 1,2%. El costo de los restantes equipos de intercambio de calor representa el 4,7% del costo total.

La mayor eficiencia esperable para los ciclos de generación eléctrica que utilizan H_2 y la generación adicional de electricidad con la recuperación del calor excedente del proceso de reformado permiten obtener potencias similares a las obtenidas con el gas natural original. Aún cuando es posible obtener una potencia eléctrica equivalente a la que se produce con un ciclo combinado de gas natural, el aspecto negativo de este proceso radica en el hecho de que el alto costo de inversión se traslada al precio de la electricidad producida. Así, la adopción de esta tecnología depende de la implementación de políticas de reducción de gases de efecto invernadero y de la respuesta del mercado frente a ellas.

Vale la pena mencionar que este estudio sobre captura de CO_2 considera una tecnología de última generación tal como los CCGN que tiene una concentración relativamente baja de CO_2 en el gas efluente. La introducción de esta tecnología de generación eléctrica constituye en sí misma una opción de mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero para aquellos países donde la sustitución de combustibles con mayor contenido de carbono a gas natural es una posibilidad atractiva para el sector de generación eléctrica. Este no es el caso de la Argentina, donde la electricidad se produce con emisiones de CO_2 comparativamente bajas debido al parque de generación eléctrica basado principalmente en las energías térmica a gas, hídrica y nuclear. De todas maneras, considerando que los CCGN son la elección de los generadores privados de electricidad y que involucran enormes volúmenes de CO_2 , la captura del CO_2 producido en estos ciclos es un candidato si se decide capturar el CO_2 proveniente de grandes fuentes fijas en nuestro país.

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. Los resultados presentados en este trabajo forman parte de la Tesis de Ingeniería de J.A. Poggi presentada en diciembre de 2004 en la Universidad de Buenos Aires.

REFERENCIAS

- Allam, R.J., Spilsbury, C.G., 1992. A study of extraction of CO_2 from the flue gas of a 500 MW pulverised coal fired boiler. Proceedings of the First International Conference on Carbon Dioxide Removal, Amsterdam.
- Amadeo, N., H. Bajano, J. Comas, J.P. Daverio, M.A. Laborde, J.A. Poggi, D.R. Gómez, 2004. Assessment of CO_2 capture and storage from thermal power plants in Argentina, En, E. S. Rubin, D. W. Keith and C. F. Gilboy (Eds.), *Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Volume 1: Peer-Reviewed Papers and Plenary Presentations*, IEA Greenhouse Gas Programme, Cheltenham, UK, (en prensa).
- Armor, J.N. 1999. The multiples roles for catalysis in the production of H_2 , *Applied Catalysis A*, 176: 159-176
- Audus, H., A.J.B. Jackson 2000. Abatement by the combustion of H_2 -rich fuels in gas turbines, en *Greenhouse Gas Control Technologies*; Proc. 5th Intl. Conf. on Greenhouse Gas Control Technologies, Eliasson, B., Riemer, P., Wokaun, A., Eds.; Elsevier Science Ltd., Cairns, Australia.
- Biegler, L. T., I. E. Grossmann, A. W. Westerberg, 1997. *Systematic method of chemical process design*, Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, New Jersey.
- Bolland, O., P. Mathieu, 1998. Comparison of two CO_2 removal options in combined cycle power plants. *Energy Convers. Manage.* 39 (16–18), 1653–1663.
- Bolland, O., S. Sather, 1993. New concepts for natural gasfired power plants which simplify the recovery of carbon dioxide. *Energy Convers. Manage.* 33 (5–8), 467–475.

- Chakma, A., 1995. Separation of CO₂ and SO₂ from flue gas streams by liquid membranes. *Energy Convers. Manage.* 36(6–9), 405–410.
- Chauvel, A., G. Lefebvre, 1989. *Petrochemical processes Vol 1*, Technip, París.
- Chunxi, L., W. Fürst, 2000. Representation of CO₂ and H₂S solubility in aqueous MDEA solutions using an electrolyte equation of state. *Chemical Engineering Science*. 55(15): 2975-2988.
- Daverio, J.P., H. Bajano, D.R. Gómez. 2003. Estudio de caso sobre captura y secuestro de dióxido de carbono proveniente de centrales termoeléctricas en Argentina. *5^{as} Jornadas de Preservación de Agua, Aire y Suelo en la Industria del Petróleo y del Gas*, Mendoza.
- De Ruyck, J., 1992. Efficient CO₂ capture through a combined steam and CO₂ gas turbine cycle. Proceedings of the First International Conference on Carbon Dioxide Removal, Amsterdam.
- 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.
- Douglas, J. M., 1988. *Conceptual design on chemical processes*, Mc Graw Hill, Singapur.
- Dybkjær, Ib, 1995. Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes. *Fuel Processing Technology* 42: 85-107.
- Elnashaie, S.S.E.H., S.S. Elshishini, 1993. Modeling, simulation and optimization of industrial bed catalytic reactors. *Catalytic Reactors Topics in Chemical Engineering Vol 7*, en: *Topics in Chemical Engineering*, Gordon and Breach Sci. Publishers, Amsterdam
- Erga, O., Juliussen, O., Lidal, H., 1995. Carbon dioxide recovery by means of aqueous amines. *Energy Convers.Manage.* 36 (6–9), 387–392.
- Ettouney, H. M., H.I. Shaban, L. J. Nayfeh, 1993. Theoretical analysis of high and low temperature shift converters. *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*, Part A, 71, 189-195.
- Falk-Pedersen, O., Dannstrom, H., 1997. Separation of carbon dioxide from offshore gas turbine exhaust. *Energy Convers. Manage.* 38 (Suppl.), S81–S86.
- Farina I. H., O. A. Ferretti, G. F. Barreto, 1986. *Introducción al Diseño de Reactores Químicos*. Eudeba, Buenos Aires.
- Feron, P.H.M., Jansen, A.E., 1997. The production of carbon dioxide from flue gas by membrane gas absorption. *EnergyConvers. Manage.* 38 (Suppl.), S93–S98.
- Froment, G.F., K.B. Bischoff 1979. *Chemical reactor analysis and design*, Wiley, Nueva York.
- Gale, J. 2002. Overview of CO₂ emission sources, potential, transport and geographical distribution of storage possibilities, Proc. IPCC Workshop on Carbon Dioxide Capture and Storage, Regina. Canadá.
- Guthrie, K. M., 1974. *Process plant estimating, evaluation and control*. Craftsman Book Company of America, Solana Beach, California.
- Haldor Topsøe, 2004a. Steam reforming catalysts, R-67-7H. Disponible en <http://www.haldortopsoe.com>
- Haldor Topsøe, 2004b. Medium Temperature Shift catalyst, LK-811. Disponible en <http://www.haldortopsoe.com>
- Hendriks, C.A., Blok, K., 1992, Carbon dioxide recovery using a dual gas turbine IGCC plant. Proceedings of the First International Conference on Carbon Dioxide Removal, Amsterdam.
- IEA GHG, 2000. Leading options for the capture of CO₂ emissions at power stations, Report number PH3/14, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Stoke Orchard, Cheltenham, UK.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2001, *Climate change 2001 The scientific basis*. Cambridge University Press, Cambridge.
- IPCC 2002. Draft Report of the Nineteenth Session of IPCC, Geneva 17-20 April 2002, Appendix C decision 7: 45-46 (www.ipcc.ch)
- Laborde, M. A., 2004. Comunicación personal.
- Linnhoff, B., D. R. Mason, I. E. Wardle, 1979. Understanding heat exchanger networks. *Computers & Chemical Engineering*, 3(1-4): 295-302.
- Lurgi, 2004. Comunicación personal con Ulrich Koss.

- Maddox, R., D. J. Morgan 1998. (4th ed) *Gas conditioning and processing, Vol 4: Gas treating and liquid sweetening*. Campbell Petroleum series, Oklahoma.
- Meisen, A., Shuai, X., 1997. Research and development issues in CO capture. *Energy Convers. Manage.* 38, S37–S42.
- Mimura, T., Satsumi, S., Iijima, M., Mitsuoka, S., 1999, Development on energy saving technology for flue gas carbon dioxide recovery by the chemical absorption method and steam system in power plant. Proceedings of the Fourth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Interlaken, Switzerland, 71–76.
- Murrieta-Guevara, F., A. Romero-Martínez, A. Trejo, 1988. Solubilities of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Propylene Carbonate, N-Methylpyrrolidone and Sulfolane. *Fluid Phase Equilibria*. 44: 105-115.
- Patel, N. C., V. Abovsky, S. Watanasiri, 2001. Calculation of vapor-liquid equilibria for a 10-componente system: comparison of EOS-GE and GE-Henry's law models. *Fluid Phase Equilibria*. 185: 397-405
- Peters, M. S., K. D. Timmerhaus, 1991. *Plant Design and economics for chemical engineers*, 4th edition. McGraw-Hill, Nueva York
- Piña, J. 2003. Simulación y optimización de reactores de reformado con vapor. Tesis doctoral en Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.
- Rajesh, J. K., S.K. Gupta, G. P. Rangaiagh, A.K. Ray 2000. Multiobjective Optimization of Steam Reformer Performance Using Genetic Algorithm, *Ind.Eng.Chem. Res.* 39: 706-717
- Rojey, A. A. Minkinen, J.-P. Arlie, E. Lebas, 2003. Combined Production of Hydrogen, Clean Power and Quality Fuels. Proceedings of the DGMK-Conference "Innovation in the Manufacture and Use of Hydrogen". 15-17 de octubre, Dresden, Alemania.
- Rostrup-Nielsen, J. R., 1993. Production of synthesis gas, *Catalysis Today*, 18(4): 305-324.
- Seider, E. D., J. D. Seader, D. R. Lewin, 1999. *Process design principles*, John Wiley & Sons Inc., Nueva York.
- Singh C. P., D. N. Saraf, 1979. Simulation of side-fired steam-hydrocarbon reformers. *Ind. Engng. Chem. Process Des. Dev.*, 18(1):1-7.
- Suda, T., Fujii, M., Yoshida, K., 1992. Development of fluegas carbon dioxide recovery technology. Proceedings of the First International Conference on Carbon Dioxide Removal, Amsterdam.
- Thambimuthu, K., J. Davison, M. Gupta 2002. CO₂ Capture and Reuse, en: IPCC workshop on carbon dioxide capture and storage, Regina, Canada
- Ulrich, G. D., 1984. A guide to chemical engineering process design and economics, Wiley, Nueva York.
- Undrum, H., Bolland, O., Aarebrot, E., 2000. Economical assessment of natural gas fired combined cycle power plantwith CO₂ capture and sequestration. Presented at the Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Cairns, Australia, August 2000.
- Xu, J., G. F. Froment 1989a. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics, *AIChE J.* 35: 88-96
- Xu, J., G. F. Froment 1989b. Methane steam reforming: II. Diffusional limitations and reactor simulation, *AIChE J.* 35: 97-103
- Zillman, J. W., 2001. The science of climate change: an update. En: Poceedings of the Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Csiro Publishing, Cairns, Australia (11-21)

Figuras

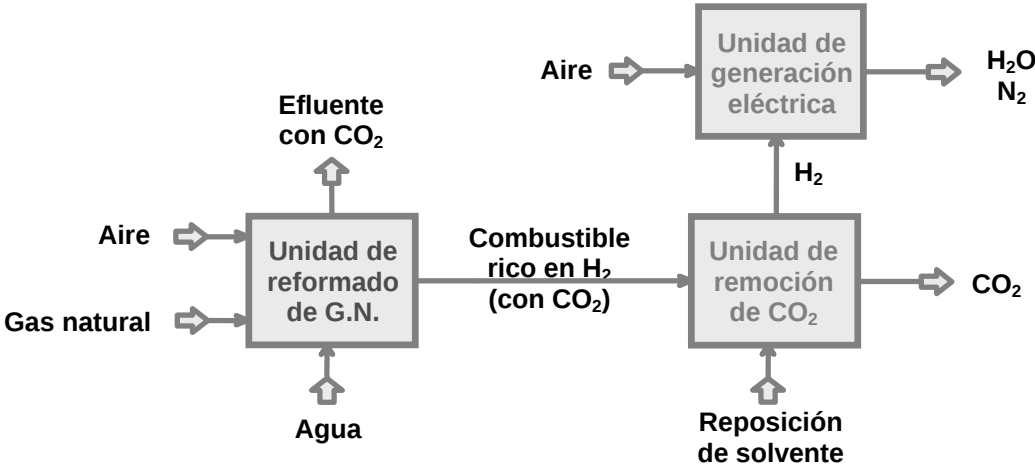


Figura 1. Diagrama de bloques para la captura de CO₂ previa a la combustión

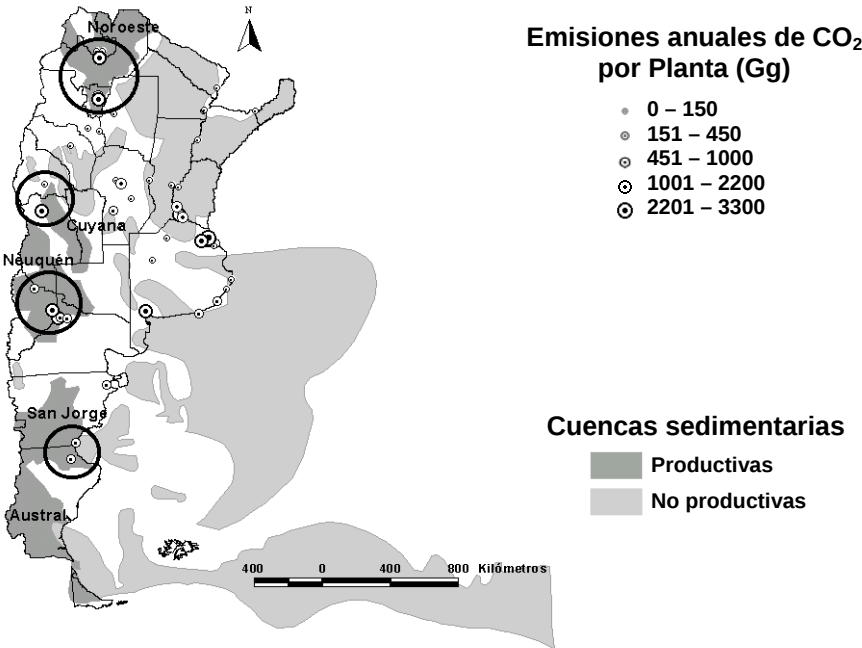


Figura 2. Vinculación entre fuentes estacionarias y potenciales sitios geológicos de almacenamiento

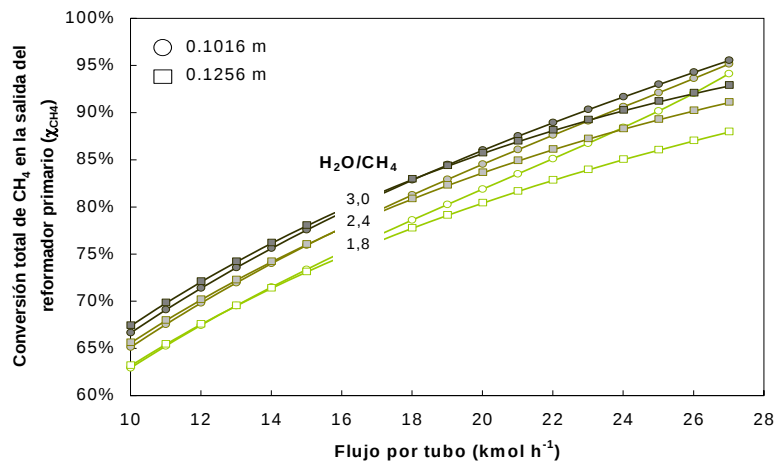


Figura 3 Conversión total de CH₄ a la salida del reformador primario como función del flujo molar por tubo a la entrada del reformador. Parámetros: diámetro interno de tubo (0,1016 y 0,1256 m) y relación H₂O/CH₄ (1,8 y 2,4 y 3,0)

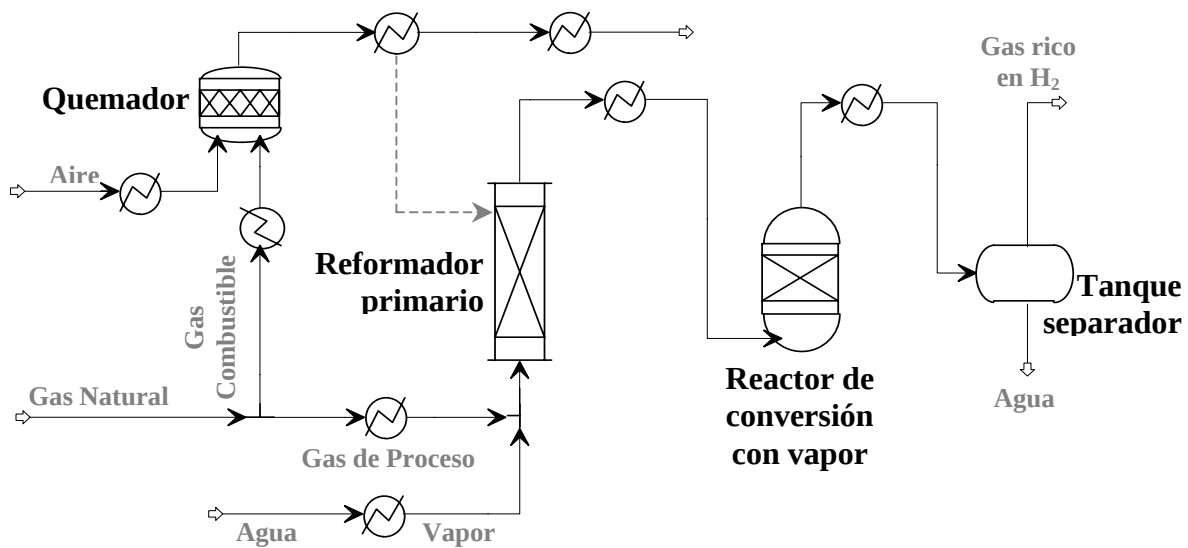


Figura 4 Diagrama de flujo preliminar para el diseño del reactor de conversión con vapor

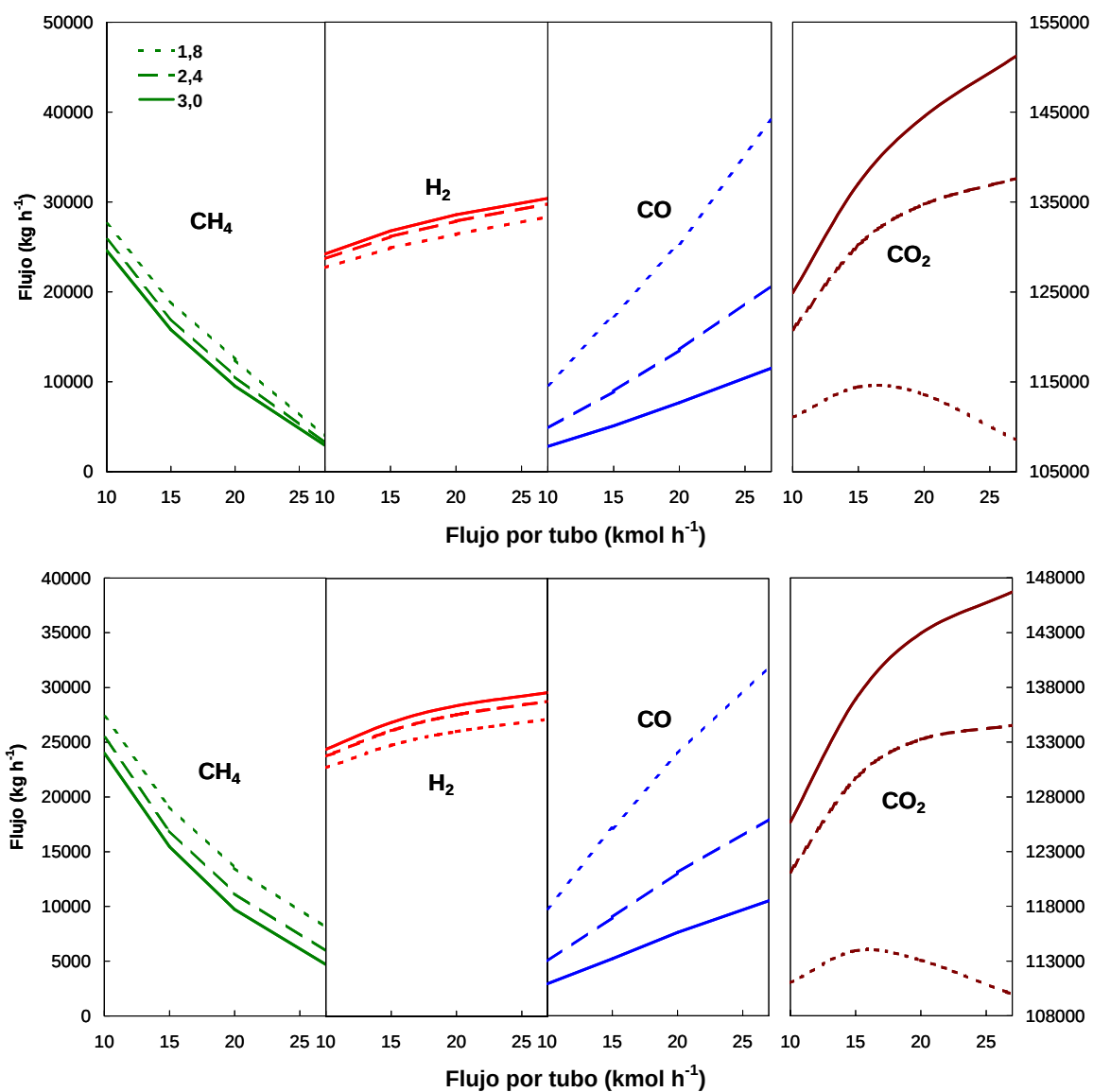


Figura 5 Flujo másico de reactivos y productos a la salida del tanque separador de agua posterior al reactor de conversión de vapor en función del flujo molar por tubo a la entrada del reformador pimario. a)Arriba: diametro interno 0,1016 m; b)Abajo: diámetro interno 0,1256 m

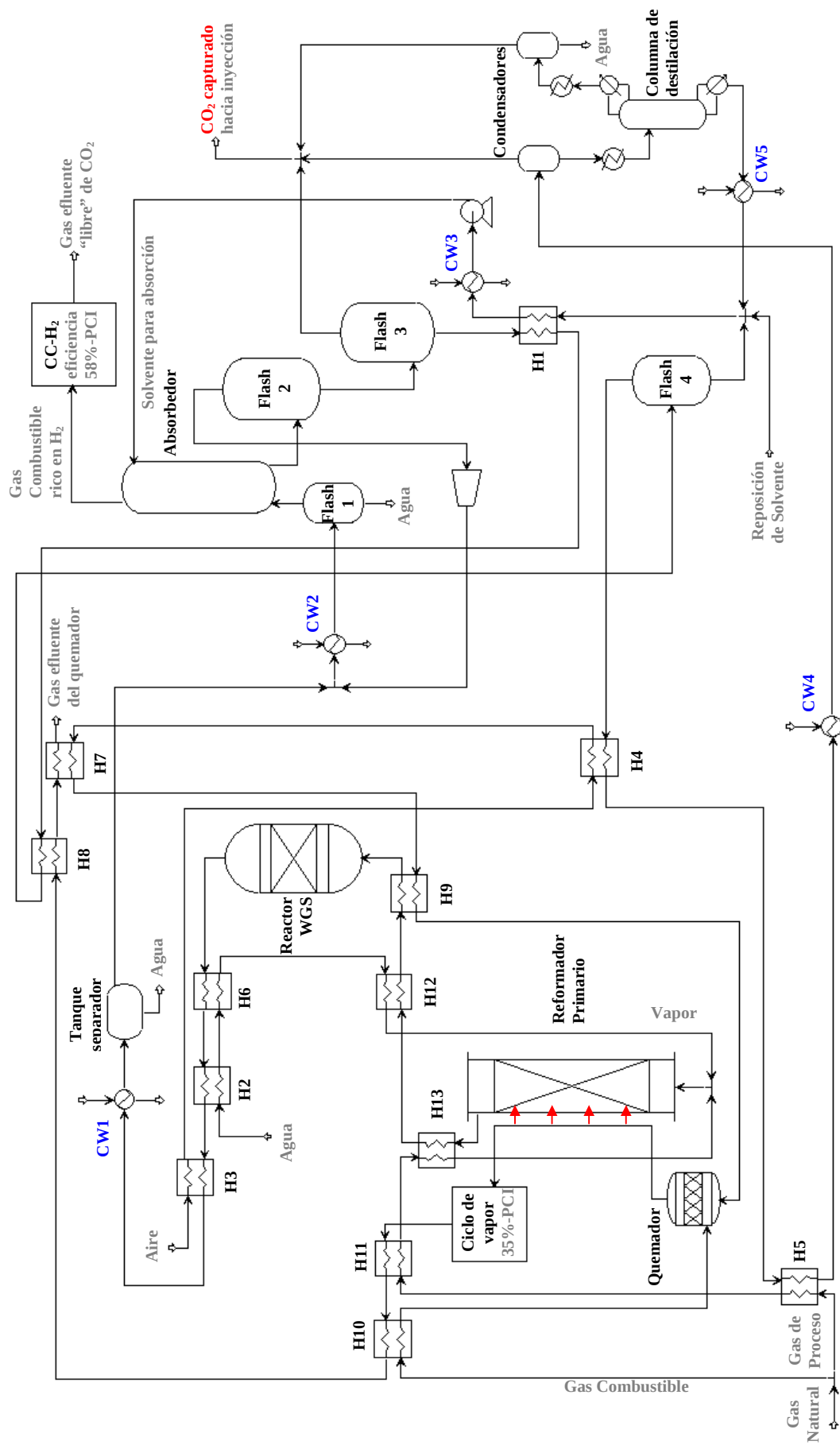


Figura 6 Diagrama de flujo del proceso de captura de CO₂ previo a la combustión con integración de energía.