

3. TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO₂

En este apartado se estudian los tres procesos de captura de CO₂ que actualmente se están desarrollando a nivel comercial y experimental. El objetivo de la captura es no emitir CO₂ a la atmósfera. El combustible quemado contiene el carbono que después se transformará en CO₂. El nombre de la tecnología depende de donde se actúe dentro de un proceso de combustión convencional. Si el CO₂ se capta en la chimenea cuando el proceso de combustión ha finalizado a este tipo de tecnología se le conoce con el nombre de captura en *Post-combustión*; cuando se elimina el carbono del combustible (lo que evita la formación de CO₂) antes de la combustión se le conoce como *Pre-combustión*; en cambio si la actuación es en la misma combustión entonces hablamos de *Oxi-combustión*.

3.1. Captura en Post-combustión

3.1.1. Introducción

Se trata de la familia de tecnologías más maduras, recogida de la experiencia de separación desarrollada en procesos industriales muy conocidos de obtención de: gases, acero, amoníaco, etc. También en la industria del petróleo es un proceso habitual para purificación del gas o petróleo.

Un sistema totalmente implantado a nivel industrial es el de la absorción química mediante aminas (monoetanoamina MEA o similares). Los radicales libres de la amina hacen que el CO₂ se combine con ella dando un compuesto que necesita muy poca energía para descomponerse y regenerar la amina.

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

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

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

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

La primera de ellas se basa en el proceso de fisisorción que se puede producir al pasar una corriente de mezcla de gases a través de un sólido poroso con una gran superficie específica como puede ser el carbón activo con más de 1000 m² de superficie por gramo. Una vez producida la adsorción del CO₂, el sólido se puede regenerar mediante variaciones de presión y/o temperatura. Los principales problemas que presenta este sistema son la baja capacidad de adsorción de estos sólidos lo que exigiría grandes instalaciones y, sobretodo, la falta de capacidad selectiva del absorbente.

El uso de membranas semipermeables para la separación de CO₂ de otros gases con mayor tamaño de molécula puede representar un sistema sencillo y de bajo coste aunque la experiencia actual es muy limitada para el CO₂ aunque no es así para separación de otros gases como CO₂ e hidrógeno.

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

3.1.1.1. Alternativas

Hay muchas posibilidades para separar un componente de una mezcla gaseosa, como son la absorción física o química, la adsorción o procesos de difusión a través de membranas.

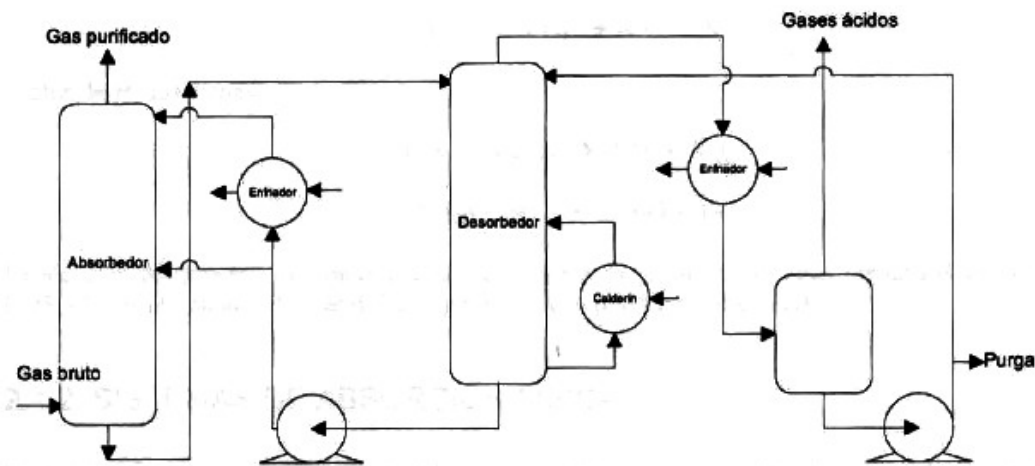
Caudal, composición, temperatura y presión de la mezcla así como selectividad y rendimiento respecto al componente a separar son los criterios básicos para decidir que tecnología emplear en nuestro caso, captación de CO₂, es muy importante su presión parcial y la proporción de otros compuestos de naturaleza similar.

3.1.1.1.1. Absorción

El CO₂ se puede captar por la absorción a contracorriente en un líquido que discurre por una columna de platos o relleno. La disolución se regenerará por desorción ("stripping") en otra columna que opera a vacío o con una corriente ascendente de gas o vapor. Estos procesos pueden ser divididos en absorción física o química.

Absorción química

Utilizan un reactivo alcalino que reacciona químicamente con los gases ácidos. El diagrama de flujos puede ser muy simple. Consiste en un absorbedor, un desorbedor, una bomba de recirculación, un calderín y un condensador como se muestra en el siguiente esquema.



Proceso típico de absorción química de gases ácidos [Meyers, 1984].

Fig. 3.1. Esquema de proceso de absorción química

La corriente gaseosa puede introducirse desde el exterior o generando una ebullición del líquido en el fondo de la columna.

La mayoría de los procesos químicos emplean el carbonato potásico o una alcanolamina. La monoetanolamina (MEA) y la dietanolamina (DEA) formarán soluciones alcalinas más fuertes que el carbonato de potasio, por lo que reducen en mayor grado el contenido de los gases ácidos. La capacidad de absorción es también mayor para las alcanolaminas.

En el caso del carbonato potásico para mejorar la transferencia de masa en la absorción e inhibir la corrosión, se añaden activadores e inhibidores. Estos sistemas son conocidos como "activated hot potassium carbonate" (AHPC). La licencia más extendida es la del proceso Benfield de UOP y "Catacarb Process" de Eickmeyer&Associates. Estos procesos están diseñados para la captación de CO₂ en grandes cantidades, de corrientes a alta presión, produciéndose un CO₂ de alta pureza.

Las curvas de equilibrio para la presión parcial de CO₂ frente la carga de CO₂ para varios activadores muestran que la capacidad de carga máxima para las soluciones utilizadas en estos procesos requieren una presión parcial de CO₂ de la corriente a tratar de unos 700 kPa.

Los procesos de Benfield y Catacarb ofrecen una necesidad mínima de presión parcial de CO₂ de 210 a 345 kPag (1449 a 2380 kPa) y el Benfield es propuesto para el tratamiento de gases de combustión aunque todos los datos muestran que la presión parcial óptima de trabajo será 700kPag (4830 kPa) {36}.

No obstante, la mejor capacidad de absorción de la amina está mezclada por que se necesita más energía térmica para regenerar la solución de MEA o DEA debido a su mayor afinidad por los ácidos. También ocurre que las alcanolaminas pueden dar lugar a reacciones químicas no deseadas, formándose productos que degradan la solución e incrementan la corrosión.

Un aspecto importante de la absorción química y que se comentará más adelante es el hecho de que se vea afectada favorablemente por una presión parcial baja de los gases ácidos a tratar en contra de lo que pasará con la absorción física que se trata a continuación.

Algunos de los procesos de absorción química más conocidos se muestran en la tabla 3.2.

PROCESO	ABSORBENTE(en solución acuosa)
Con Aminas	
Adip (Shell Dev. Co.)	Diisopropanolamina
Amine Guard (Union Carbide)	MEA+inhibidores de corrosión
DEA	Dietanolamina
Econamine(Fluor Corp)	Diglicolamina
Con Carbonatos	
Benfield(Union Carbide)	K ₂ CO ₃ +aditivos
Catacarb(Eickmeyer&Ass)	K ₂ CO ₃ +aditivos
Gianmarco-Vetrocoke(Gianmarco..)	K ₂ CO ₃ +aditivos

Fig. 3.2. Procesos típicos de absorción química y absorbentes en solución acuosa

Absorción física

En estos procesos no hay reacción química entre los gases y la disolución. La absorción depende únicamente de la solubilidad del gas, y por lo tanto de la presión parcial del mismo.

A baja presión parcial, la capacidad de absorción de los absorbentes físicos es considerablemente inferior a la de los químicos, pero la cosa cambia cuando la presión parcial es suficientemente alta. Por lo tanto la absorción física se suele emplear en procesos a alta presión. También hay que tener en cuenta que la temperatura influye en la solubilidad de los gases en los líquidos, siendo mayor a menor temperatura.

Otra ventaja de la absorción física es su habilidad para eliminar trazas de otros compuestos no deseados, tales como hidrocarburos de alto peso molecular y compuestos orgánicos sulfurados, sin la formación de productos de reacción no deseados.

La desventaja es que el proceso de absorción física puede complicarse debido a la presencia de absorción selectiva en etapas, desorción en varias etapas, los recirculaciones, etc.

Desde el punto de vista económico las bajas temperaturas de operación y la resistencia a la corrosión hacen que el material de construcción de la planta pueda ser el acero al carbono.

Dado que no existen reacciones químicas entre el solvente y el soluto, se necesita un menor consumo de energía para desorber los gases ácidos.

3.1.1.1.2. Adsorción

No es un método adecuado para separar grandes cantidades por lo que no se considerará como forma primaria de captación. Su campo de aplicación típico es la separación de componentes minoritarios con miras a la purificación de la corriente principal. Puede servir para purificar el CO₂ una vez obtenido de modo que cumple con las especificaciones indicadas de cualquier uso posterior.

3.1.1.1.3. Membranas

La utilización de membranas se ve afectada por el alto coste de compresión necesario para obtener una alta presión en la alimentación del proceso. Por ejemplo un sistema de separación por membranas que ofrece UOP opera a unos 30bares (3000kPa) {35}. También influye negativamente la presencia de contaminantes como SO_x, NO_x o HCl.

Actualmente no existen aplicaciones comerciales para la recuperación del CO₂ de los gases de combustión, aunque el proceso ha sido utilizado en muchos proyectos de EOR (mejora de la recuperación del petróleo) para reciclar el CO₂ del gas asociado.

En la práctica, la mayoría de las aplicaciones de membranas se dan en pequeñas plantas sobre plataformas móviles donde el CO₂ con cierta impureza es aceptable para aplicaciones que pueden obtener ventajas de su tamaño compacto y su bajo peso. También existen plantas que utilizan sistemas híbridos: Membrana-Aminas y Membrana-separación criogénica que también tendrían interés por su tamaño compacto y su bajo peso.

3.1.1.2. Comparación de los métodos

A continuación se muestra una tabla resumen de la figura 3.3 donde se comparan los métodos según la cantidad de gas que se puede tratar y la presión parcial de CO₂ requerida.

Tipo de proceso	Cantidad de gas a tratar	Presión parcial
Absorción en solución alcalina	Alta	Baja
Absorción física	Alta	Alta
Membranas	Baja	Alta
Adsorción	Baja	Baja

Fig. 3.3. Comparativa respecto cantidad y presión parcial de CO₂ del gas

Observando los métodos comentados podemos observar que todos menos la absorción química necesitan para un buen desarrollo de la operación, unas presiones parciales altas de los gases ácidos a tratar.

Por otro lado teniendo en cuenta que los gases de escape que provienen de la mayoría de los procesos de combustión están a baja presión (normalmente cerca de la atmosférica), hace que nos centremos en la absorción química como solución a nuestro objetivo.

Como ya se ha comentado en el apartado que habla acerca de la absorción química, las soluciones de alcanolaminas son las más reactivas por su fuerte carácter alcalino y su capacidad de carga de gases ácidos será mayor que en las soluciones de carbonato potásico (alternativa más cercana también evaluada). Por este motivo, en posteriores capítulos se hará un estudio amplio de las soluciones de alcanolaminas como solvente para la captación de CO₂.

3.2.1. Alcanolaminas para la captación de CO₂

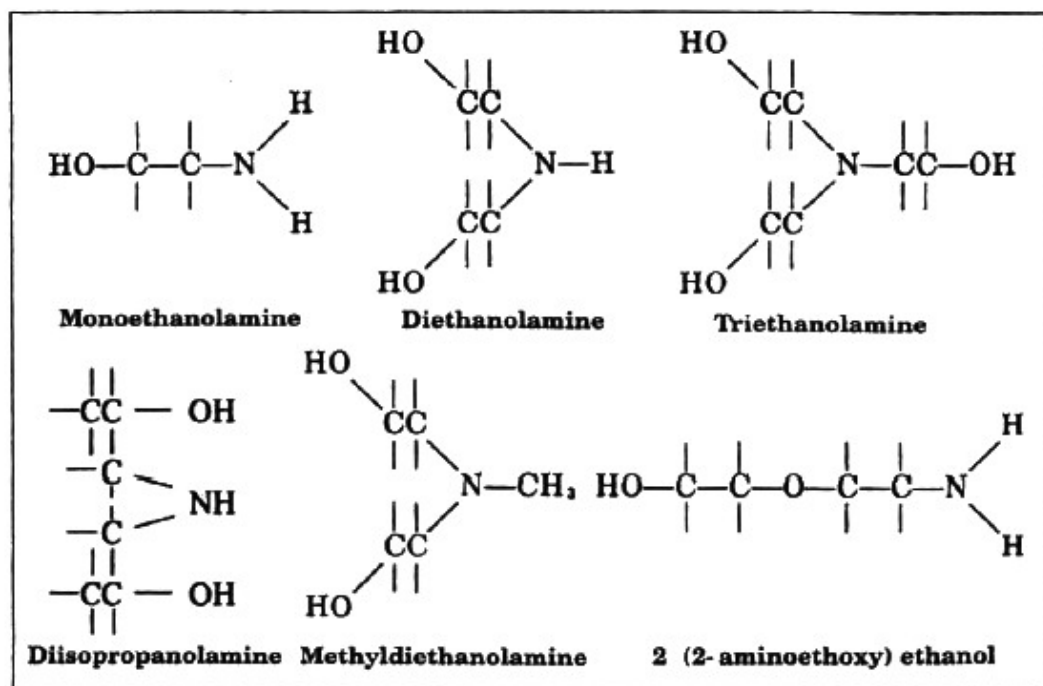
En esta sección se va a hacer una evaluación de la utilización de las alcanolaminas como solución para la absorción del CO₂. Las aminas que han despertado un mayor interés para la purificación de gases son:

- Monoetanolamina (MEA)
- Dietanolamina (DEA)
- Metildietanolamina (MDEA)

Es habitual la adición de aditivos a las soluciones de alcanolaminas formándose así fórmulas propias para cada distribuidor. Los principales ofertantes son: Dow Chemical (GAS/SPEC), UOP, Union carbide, Huntsman Corporation, Texaco, TEXTREAT y BASF (activated MDEA).

3.2.1.1. Química básica

En la figura se muestran las estructuras de las alcanolaminas más comúnmente utilizadas.



Structural formulas for alkanolamines used in gas treating.

Fig. 3.4. Estructuras de las alcanolaminas típicas

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

Las aminas que tienen dos átomos de hidrógeno enlazados directamente a un átomo de nitrógeno como la MEA y la 2-(2-aminoetoxy) etanol (DGA), se denominan aminas primarias y son generalmente las más alcalinas.

Dietanolamina (DEA) y Diisopropanolamina (DIPA) tienen un átomo de hidrógeno directamente enlazado al nitrógeno y son denominadas aminas secundarias.

La trietanol amina (TEA) y Metildietanolamina (MDEA) tienen la molécula de nitrógeno completamente substituida sin ningún átomo de hidrógeno enlazado a éste y son denominadas aminas terciarias.

Las principales reacciones que ocurren cuando la solución de una amina primaria se utiliza para la absorción de CO₂ son:

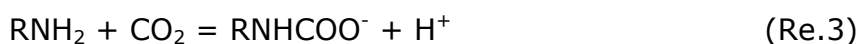
Ionización del agua



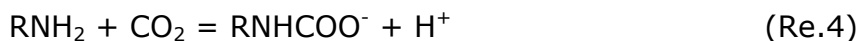
Hidrólisis e ionización del CO₂ disuelto



Protonización de la alcanolamina



Formación del carboanión



Otras reacciones adicionales pueden ocurrir produciéndose otras especies que son importantes para el proceso básico de la absorción y desorción. Un ejemplo de éstas sería la disociación del bicarbonato para producir iones carbonato y la reacción del CO₂ con algunas aminas para producir compuestos no regenerables.

Aunque las reacciones anteriores Re.3 y Re.4 son específicas para aminas primarias, como la MEA, pueden ser aplicables a aminas secundarias como DEA. Las aminas terciarias pueden realizar todas las reacciones aquí expresadas menos la Re.4 donde la alcanolamina reacciona directamente con el CO₂.

Las concentraciones de equilibrio del CO₂ molecular son proporcionales a la presión parcial en la fase gas (según la ley de Henry). Por ejemplo la reacción Re.2 es conducida a la derecha por el incremento de la presión parcial del gas ácido.

Las reacciones de equilibrio son sensibles a la temperatura aumentando la presión de vapor del gas ácido a medida que aumenta la temperatura. Todas estas sustancias se caracterizan por liberar el gas ácido absorbido por la solución de amina al aplicar calor lo que permite la regeneración.

Si la reacción Re.4 es la predominante como en el caso de las aminas primarias, el ión carbonato enlaza con el ión alcanoamonio por la reacción Re.3 y la capacidad de la solución se limita a 0,5 moles de CO₂ por mol de amina, teniendo el gas a tratar una alta presión parcial. La razón de esta limitación es la alta estabilidad del ión carbonato y su bajo ratio de hidrólisis a bicarbonato.

Las aminas con impedimento estérico se definen estructuralmente como una amina primaria donde el grupo amino se enlaza a un átomo de carbono terciario o una amina secundaria donde el grupo amino se enlaza a un átomo de carbono secundario o terciario. Este tipo de sustancias se caracteriza por ser muy adecuado para la captación del CO₂ por su alta selectividad, su gran capacidad para cargar gas ácido y su alta pureza en productos, pero su utilización se ve limitada por el factor económico ya que su tecnología es aun muy cara para su aplicación industrial.

3.2.1.2. Selección de la solución de proceso

La selección de la solución de proceso está determinada por las condiciones de presión y temperatura en las que el gas está siendo tratado, composición del gas y nivel de recuperación al que se quiere llegar.

Aunque no existe una solución ideal para unas condiciones de operación concretas existen amplios estudios para llegar a utilizar una solución de alcanolaminas que se adecue bastante bien a nuestras condiciones.

A continuación se muestra un resumen de propiedades físicas y coste aproximado de las principales alcanolaminas utilizadas {35}.

Physical Properties of Alkanolamines						
Property	MEA*	DEA*	TEA*	MDEA*	DIPA*	DGA**
Mol. weight	61.09	105.14	149.19	119.17	133.19	105.14
Specific gravity, 20/20°C	1.0179	1.0919 (30/20°C)	1.1258	1.0418	0.9890 (45/20°C)	1.0550
Boiling point, °C						
760 mmHg	171	decomp.	360	247.2	248.7	221
50 mmHg	100	187	244	164	167	—
10 mmHg	69	150	208	128	133	—
Vapor pressure, mmHg at 20°C	0.36	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Freezing point, °C	10.5	28.0	21.2	-21.0	42	-9.5
Solubility in water, % by weight at 20°C	Complete	96.4	Complete	Complete	87	Complete
Absolute viscosity, cps at 20°C	24.1	380(30°C)	1,013	101	198(45°C)	26(24°C)
Heat of vaporization, Btu/lb at 1 atm	355	288(23 mm) (168.5°C)	230	223	184.5	219.1
Approximate cost, \$/lb***	0.59	0.60	0.61	1.40	—	0.93
Notes:						
*Data of Union Carbide Chemicals Company (1957) except for pricing.						
**Data of Jefferson Chemical Company, Inc. (1969) except for pricing.						
***Kenney (1995). Prices are for bulk sales. Add \$0.10 per pound for drum sales.						

Fig. 3.5. Propiedades y precios de aminas típicas

Monoetanolamina (MEA)

Las soluciones acuosas de monoetanolamina, las cuales han sido utilizadas durante mucho tiempo en la eliminación del CO₂ y H₂S del gas natural, han sido reemplazadas por otros sistemas más eficientes; particularmente para el tratamiento de gas natural a alta presión. No obstante, la monoetanolamina es aún el solvente preferido para el tratamiento de gases que contienen una baja concentración de CO₂. Este es especialmente óptimo cuando el gas se trata en condiciones de baja presión y se requiere una alta captura de CO₂. Otras ventajas de su aplicación son su alta alcalinidad y su facilidad de descarga que hace que pueda ser regenerado fácilmente.

Esta solución se caracteriza por la formación de productos irreversibles al reaccionar con COS y CS₂ habiendo de esta manera pérdidas de MEA importantes que imponen un límite al contenido de estos contaminantes.

También es apreciable un mayor índice de corrosión que en la mayoría de las otras aminas, especialmente si la solución excede del 20% en peso y está altamente cargada de gas ácido. Este hecho limita la carga de la MEA con el gas ácido en el caso en que exista una presión parcial alta de gas ácido. Este hecho se contrarresta con el uso de inhibidores de la corrosión. En general estos inhibidores son efectivos para la captura del CO₂, permitiendo que se puedan utilizar soluciones de MEA de hasta un 30% en peso.

Otra desventaja de la MEA es el alto calor de reacción con el CO_2 (sobre un 30% más que las soluciones de DEA). Esto hace que se necesite mayor energía para la regeneración en los sistemas de MEA y seguido por otro lado su relativa alta presión de vapor causa pérdidas por vaporización; aunque este problema puede ser fácilmente subsanado con un tratamiento de lavado sobre el gas tratado.

Dietanolamina (DEA)

Las soluciones acuosas de dietanolamina (DEA) han sido también utilizadas para el tratamiento de gases de refinerías que contengan una cantidad apreciable de COS y CS_2 .

La baja presión de vapor de la dietanolamina la hace adecuada para la operación a baja presión ya que sus pérdidas por vaporización son mínimas. Esta solución necesitará que se aplique vacío en la destilación para la regeneración cuando la solución está contaminada, lo que da lugar a numerosas reacciones irreversibles con el CO_2 formando productos de degradación corrosivos. Por este motivo la DEA no sería adecuada para el tratamiento del CO_2 como gas ácido sin el uso de inhibidores.

Mezclas de MEA-GLICOL

Las mezclas de monoetanolamina con di- o trietilenglicol han sido utilizadas intensamente para la eliminación de gases ácidos y deshidratación del gas natural.

Este proceso conocido comúnmente como proceso de glicol-amina tiene su principal ventaja en el hecho de la purificación y deshidratación simultáneas además del bajo consumo de vapor comparándolo con algún método que utiliza soluciones simples por separado.

Un hecho a puntualizar es que para que esta disolución sea efectiva como deshidratante es que el contenido en agua de la disolución ha de mantenerse por debajo del 5%, requiriéndose altas temperatura en la regeneración. Estas altas temperaturas conllevan que se den problemas de corrosión en los intercambiadores, en el "reboiler" y dependiendo de las condiciones en el propio "stripper".

Otro hecho destacable de este método son las altas pérdidas por evaporación de la solución. Además de la baja presión del glicol, una solución de amina-glicol contaminada no puede ser regenerada por simple destilación como un sistema acuoso.

Diglicolamina

El uso de soluciones acuosas de Diglicolamina, 2-(2-aminoetoxi) etanol, fue comercializado conjuntamente por Fluor Corporation (ahora Fluor Daniel), El Paso GAS NATURAL y Jefferson Chemical Company Inc..

El proceso que utiliza este solvente es denominado 'Fluor Econamine'. Este solvente es en muchos aspectos muy similar a la MEA excepto en que su baja presión de vapor permite su uso en concentraciones mayores, típicamente entre el 40% y el 60%; por lo tanto necesitan un menor ratio de circulación y un menor consumo de vapor al compararlo con la MEA. En la tabla se puede observar como se comparan datos de operación de 2 instalaciones comerciales que utilizan soluciones de glicolmonoetanolamina y diglicolamina que tratan gas natural que contiene el 2% y el 5% de gas ácido a presión de 850 psig.

Comparison of Typical Operating Data of MEA-DEG and DGA Systems		
	MEA-DEG	DGA
Gas volume, MMscfd	121.2	121.3
Solution rate, gpm	714	556
Reboiler steam, lb/hr	50,700	40,100
Solution loading, scf acid gas/gal	4.0	5.5
H ₂ S in treated gas, grain/100 scf	0.25	0.25
CO ₂ in treated gas, Mol%	0.01	0.01

Source: Holder (1966)

Fig. 3.6. Comparativa de aminas MEA-DEG

En la comparación de este proceso con sistemas que utilizan soluciones de MEA se nota una reducción en el capital y en el coste de operación a parte de mejorarse la operación con relativa baja presión.

Disopropanolamina

La Diisopropanolamina (DIPA) fue utilizada en los procesos de ADIP y SULFINOL, ambos bajo la licencia de SHELL. En el proceso de sulfinol, el solvente DIPA es utilizado junto con un solvente orgánico.

Este solvente ha sido ampliamente aceptado en Europa para el tratamiento de gases y líquidos de refinerías limpiándolos de H₂S y CO₂. Se caracteriza por tener bajos requerimientos de vapor para la regeneración de la solución y no ser corrosivo.

Gradualmente se ha ido reemplazando el uso de DIPA por MDEA.

Metildietanolamina

Este solvente se caracteriza por utilizarse para la absorción selectiva de H₂S en presencia de CO₂, especialmente en el caso de que el ratio de CO₂ sobre H₂S sea muy alto. Las aminas terciarias pueden absorber el H₂S con una gran selectividad bajo condiciones de operación adecuadas y suponiendo tiempos de contacto bajos. Ha adquirido un interés importante en la purificación de gases que no provienen de hidrocarburos, como son los resultantes de la gasificación del carbón. Principalmente, son procesos de Fluor Daniel.

Aminas con impedimento estérico (Sterically Hindered Amines)

Aunque las aminas con impedimento estérico no son necesariamente alcanolaminas sus características como purificadores de gas son bastante parecidas a las de las alcanolaminas para ser incluidas en este capítulo.

Una familia de solventes basados en aminas impedidas están bajo la licencia de Exxon bajo el nombre genérico de Flexsorb Solvents.

Las "hindered" aminas se utilizan como promotores en los sistemas de carbonato potásico caliente, como componente en sistemas que combinan componentes orgánicos/aminas y es el principal agente para soluciones acuosas encargadas de la absorción selectiva de H₂S en la presencia de CO₂. Cada sistema utilizará una amina con una configuración molecular específica.

3.2.1.3. Concentraciones de aminas en solución

La elección de la concentración de amina puede ser bastante arbitraria y normalmente se hace a partir de la experiencia en operación.

Típicamente el rango de concentración de la MEA varía del 12% en peso a un máximo del 32% en peso. Se ha de anotar que para utilizar una solución con una concentración mayor del 32% se han de añadir inhibidores de la corrosión a ésta y el gas a tratar ha de ser únicamente CO₂.

Las soluciones de DEA que se utilizan para el tratamiento de gases de refinería contienen el 20% y el 25% en peso. Estas concentraciones aumentan entre el 25 y el 30% en la purificación del gas natural.

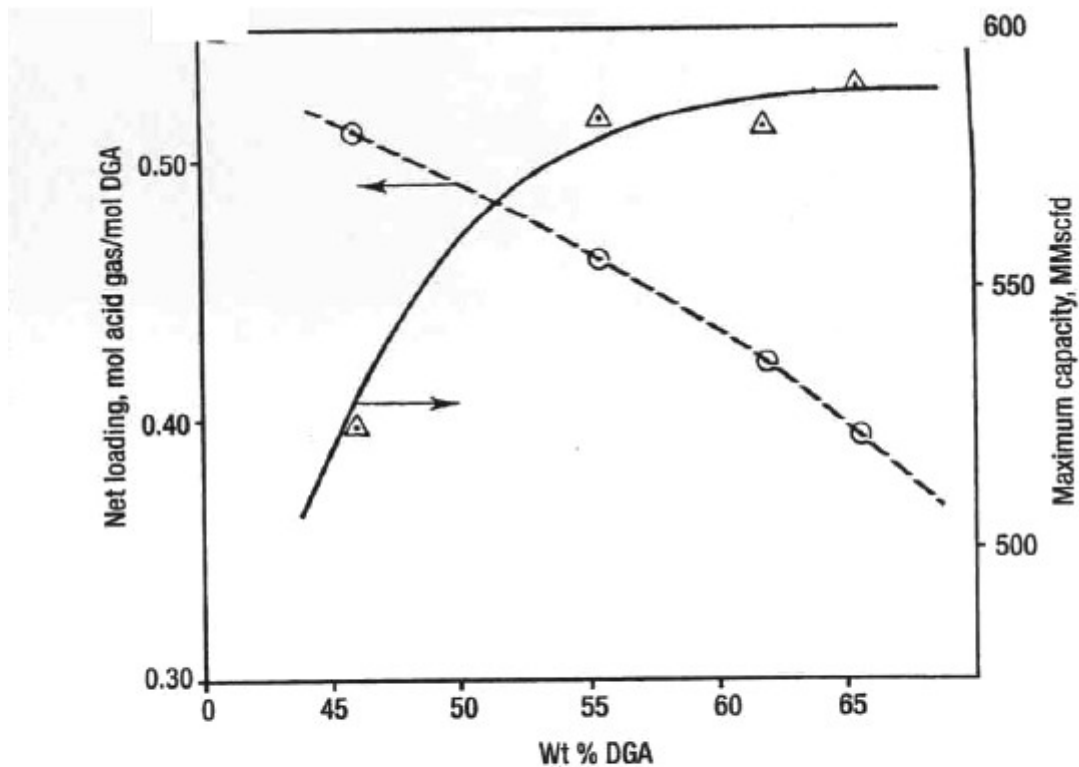
Las soluciones de DGA normalmente contienen de un 40 a 60% en peso y las de MDEA oscilan en un rango de 35 a 55 % en peso.

Es importante destacar que aumentando la concentración de la amina generalmente se reduce el ratio de circulación de la solución de la planta y por lo tanto los costes de operación de ésta. Sin embargo el efecto no es tan grande como cabe esperar, la principal razón es que la presión de vapor

del gas ácido es mayor sobre una solución más concentrada para ratios molares de gas ácido/amina equivalentes.

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

El efecto de aumentar la concentración de amina en una planta de operación específica que utiliza DGA al 15% para la captura de gas ácido se muestra en la figura 3.7 {36}.



Effect of DGA concentration on maximum plant capacity and net solution loading in a large commercial plant (Huval and van de Venne, 1981)

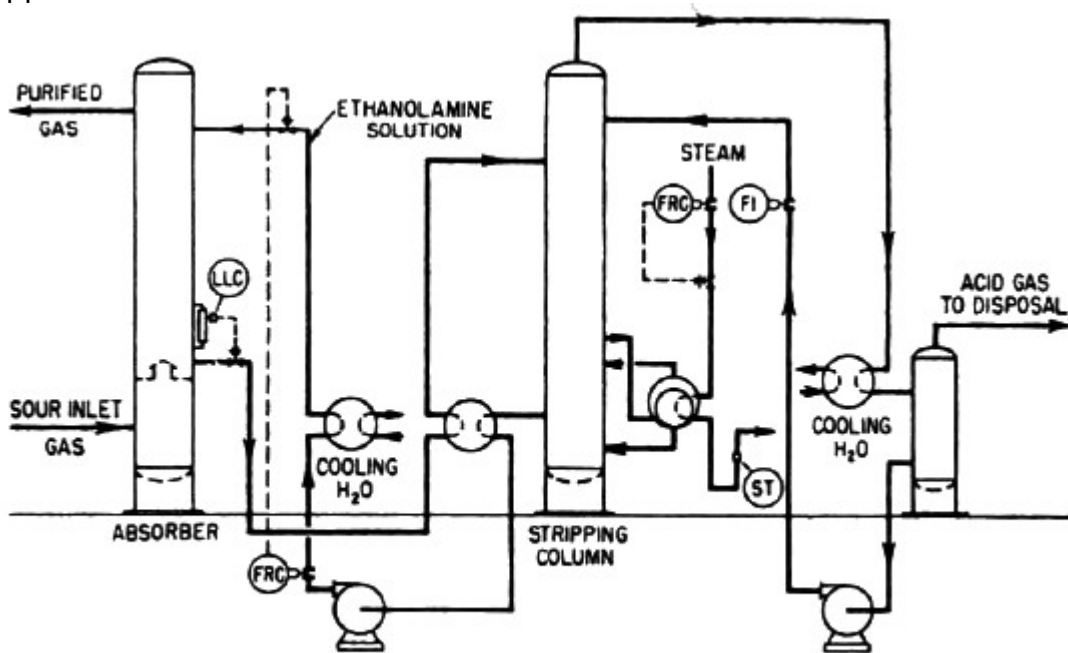
Fig. 3.7. Efecto de la concentración en la efectividad de absorción

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

3.2.1.4. Características del proceso

Esquema básico

El diagrama básico para todos los procesos de absorción con alcanolaminas se muestra en la figura 3.8. El gas a tratar pasa a través del absorbedor, donde se encuentra la solución a contracorriente. La solución rica que sale por colas del absorbedor es calentada a través del intercambio de energía cedida por la solución pobre que sale por colas del "stripper", y es introducida como alimentación en algún punto de la parte superior del "stripper".



Basic flow scheme for alkanolamine acid-gas removal processes.

Fig. 3.8. Esquema básico de un proceso de absorción de aminas

La solución pobre después de un enfriamiento parcial en el intercambiador antes mencionado se hace pasar por otro que enfría mediante aire o agua y la solución pobre alimenta cabezas del absorbedor para así completar el ciclo.

El gas ácido que es eliminado de la solución en el stripper, se enfría condensando así la mayor parte del vapor de agua que arrastra. Esta agua condensada se devuelve al circuito para evitar que la solución de amina se vaya concentrando cada vez más. Generalmente toda esta agua o la mayor parte de ella se introduce al sistema por la parte superior del stripper, por encima de la alimentación de la solución rica, porque de esta manera se absorbe y se devuelve los vapores de amina que son arrastrados con la corriente de gas ácido.

Se han propuesto muchas modificaciones de este esquema básico para reducir el consumo de energía o el coste de los equipos. Una modificación mínima que aspira a reducir el coste de la columna de absorción es la utilización de múltiples puntos de alimentación de la solución

pobre. La mayoría de la solución pobre se alimenta al absorbedor por el punto medio para eliminar así la mayor parte de gas ácido en la parte baja de la unidad. Sólo una pequeña parte de la corriente pobre se introduce por la parte superior para hacer un limpiado final del gas, pudiéndose reducir de esta manera el diámetro del absorbedor.

Otra modificación que ha sido utilizada satisfactoriamente para aumentar la carga de gas ácido en la solución rica (y por lo tanto disminuir el ratio del caudal de solución) es la instalación de un enfriador para reducir la temperatura del absorbedor. La localización para este enfriador sería en la parte inferior, donde se libera la mayor parte del calor de reacción.

Lavado con agua para la recuperación de la amina

Una modificación simple en el diagrama de flujo que representa la figura anterior es la inclusión de un lavado con agua por la parte superior del absorbedor para evitar las pérdidas de amina con el gas tratado. Este sistema de lavado se utiliza principalmente en los sistemas de MEA especialmente cuando operan a baja presión, porque relativamente a alta presión de vapor de la MEA puede causar considerables pérdidas por evaporación.

Las otras aminas normalmente tienen la presión de vapor suficientemente baja para que no sea necesario en el proceso un lavado con agua. El agua utilizada para este propósito es la obtenida de la condensación de la corriente de gas ácido que sale por cabezas del "stripper". Además, este agua es necesario que vuelva al circuito en algún punto aunque se debe tener en cuenta que el agua obtenida de la condensación está saturada de gas ácido con lo que este gas ácido se volverá a introducir al sistema.

Si el volumen de gas a tratar es muy grande comparado con el agua de lavado no habrá consecuencias. A pesar de esto si los estudios indicasen que la cantidad de gas ácido que se reintroduce es excesiva, se podría utilizar un "stripper" para purificar el agua utilizada en el proceso.

El número de platos utilizados para un lavado con agua varía de 2 a 5 en las instalaciones comerciales. La experiencia indica que con unos 4 platos se puede recuperar un 80% de la amina vaporizada que acompaña al gas tratado.

División de las corrientes circulantes (SPLIT-STREAM CICLES)

Una modificación que ha sido propuesta para las soluciones acuosas de aminas con el fin de disminuir la demanda de vapor se muestra en la figura 3.9.

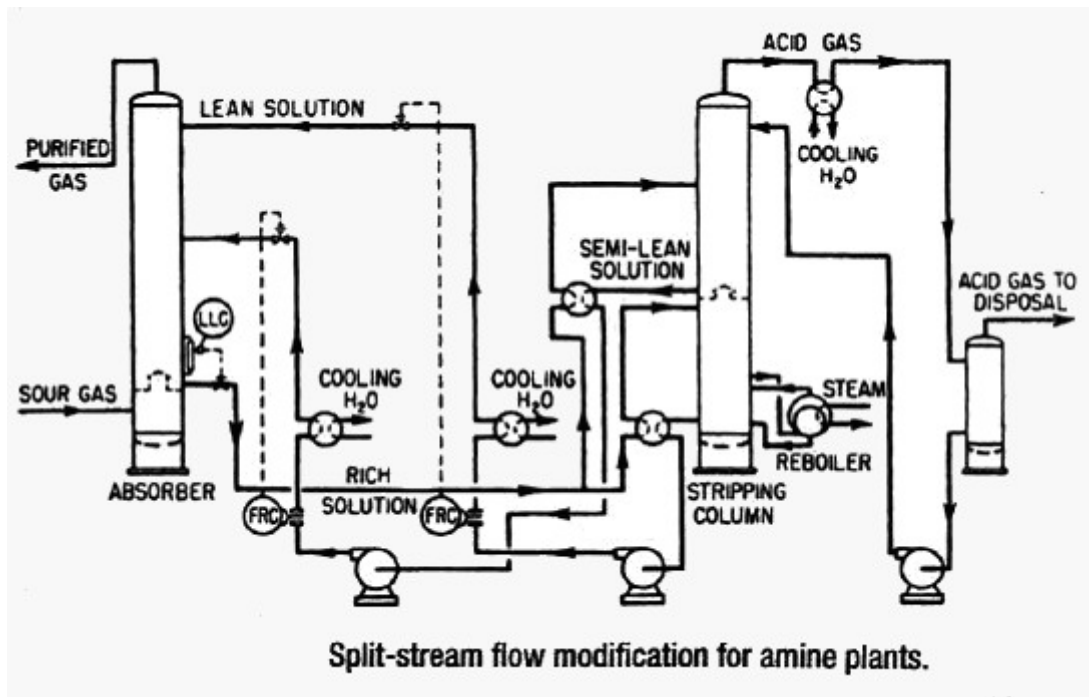


Fig. 3.9. Esquema modificado de un proceso de absorción de aminas

La solución rica de la parte inferior del absorbedor se divide en dos corrientes. Una de ellas alimenta la parte superior del "stripper" y otra el punto medio de éste. El flujo introducido por la parte superior fluye a contracorriente con los vapores que suben hasta un punto que está por encima de la segunda entrada donde, se retiran. El líquido retirado de la parte superior del "stripper" no está completamente regenerado y se recicla al absorbedor para absorber la mayor parte del gas ácido en la parte baja de la columna de absorción.

La parte de solución que es introducida cerca del punto medio del "stripper" fluye a través del "reboiler" y la amina libera la mayor parte de los gases ácidos capturados. Esta solución se devuelve a la parte superior del absorbedor donde reacciona con el gas ácido hasta alcanzarse unos niveles bajos deseados de concentración.

En este sistema la cantidad de vapor que sube a través del "stripper" es menor que en una planta convencional. No obstante, el ratio de líquido a vapor es menor en las dos secciones porque ninguna de ellas carga la corriente total de líquido.

Los inconvenientes de esta modificación del proceso es el incremento del coste inicial. El "stripper" tiene una altura superior y está compuesto de un sistema más complejo. Por otra parte la separación de las dos corrientes requiere dos sistemas de tuberías, dos bombas y más intercambiadores y enfriadores.

Una forma más sencilla de hacer una división de corriente sería dividir la solución pobre antes de introducirla en el absorbedor en dos corrientes diferentes. La corriente mayor en masa alimenta el punto medio del absorbedor mientras que la pequeña alimenta la parte superior de la

columna. En el caso en que se trata una alta concentración de gas ácido este esquema es más económico que el básico porque el diámetro de la sección superior del absorbedor puede ser considerablemente más pequeño que la parte inferior.

Además, la solución pobre alimentada en la parte media del absorbedor no ha de ser enfriada a temperatura tan baja como el flujo de la parte superior de la columna, reduciéndose de esta manera la superficie de intercambio de calor.

3.2.1.5. Aspectos de diseño

En este apartado se quiere dar una visión general de los factores que se han de tener en cuenta para el diseño preliminar de una planta de captación de CO₂ con aminas. El diseño de una planta de aminas se centra alrededor del absorbedor y el sistema de "stripping" el cual debe proveer, adecuadamente regenerado, el solvente al absorbedor.

Después de seleccionarse el tipo de amina y las concentraciones, es necesario conocer el ratio de flujos necesario, el tipo de absorbedor y "stripper"; alturas y diámetros del absorbedor y "stripper", así como las necesidades térmicas para todos los equipos.

El método que se va a utilizar es la comparación de las condiciones de trabajo obtenidas de plantas similares, a partir de las cuales se pueden obtener relaciones extrapolables para la evaluación de otras plantas.

3.2.1.5.1. Comparación de columnas de platos frente columnas de relleno para columnas de absorción y "stripper"

Aunque los platos con campana de borboteo y el empaquetado con anillos Raschig son los sistemas de trabajo más comunes, las plantas modernas se diseñan para utilizar platos más efectivos, por ejemplo perforados o con válvulas, o un empaquetado con formas mejoradas por ejemplo "Pall rings".

La elección entre relleno o platos es un poco arbitraria ya que ambas elecciones pueden ser diseñadas para hacer un trabajo adecuado y rara vez el factor económico es decisivo.

Por otra parte las columnas de platos perforados son probablemente las más populares para absorbedores y "strippers" en grandes plantas convencionales de tratamiento de gases con aminas, mientras que las columnas de relleno son utilizadas para mejorar la capacidad o la eficiencia de aplicaciones especiales.

Las columnas de platos son particularmente aplicables para procesos de alta presión donde las especificaciones de pureza del gas tratado pueden ser conseguidas con unos 20 platos.

El relleno es a menudo específico para las columnas de captura de CO₂, en la que se desea un alto grado de captura de CO₂, ya que la baja eficiencia de los platos haría necesariamente torres muy altas. También en procesos donde puede existir problemas de espumación y elevada pérdida de carga se requerirá la utilización de columnas de relleno.

La tabla siguiente es una comparación de capacidades y eficiencias según la utilización de rellenos o platos. En la tabla a los platos de válvula de separación de 24" se les asigna el índice de capacidad y eficiencia de 100 y los otros tipos de formas internas de columna, se evalúan a partir de la referencia del 100 {35}.

Los datos muestran que la columna puede ser modificada hasta alcanzar un 132% de la capacidad original con la misma eficiencia convirtiendo de platos a con minianillos del n°3 dispuestos al tresbolillo.

Alternativamente la eficiencia de la columna de platos puede ser aumentada con la misma capacidad poniendo minianillos de n° 2 o n° 2,5.

Por otra parte, aunque el relleno desordenado no muestre ninguna ventaja de capacidad ni eficiencia sobre los platos, sí que lo hará en lo que a pérdidas de carga se refiere.

Performance Comparison of Trays and Packing		
	Capacity Index	Efficiency Index
<i>Valve Trays</i>		
24-in. spacing	100 (1)	100 (1)
18-in. spacing	83	133
30-in. spacing	114	80
<i>Conventional Random Packing (Ballast Rings)</i>		
1.5-in.	83	123
2-in.	91	100
3.5-in.	121	88
<i>High-Performance Random Packing (Cascade Mini Rings)</i>		
#2	98	143
#2.5	109	120
#3	132	100
<i>Structured Packing (Gempak)</i>		
4A	88	385
3A	109	268
2A	125	188
1A	167	109
<i>Note:</i>		
1. Basis for comparison, valve trays at 24-in. spacing = 100.		
Source: Gangriwala (1987)		

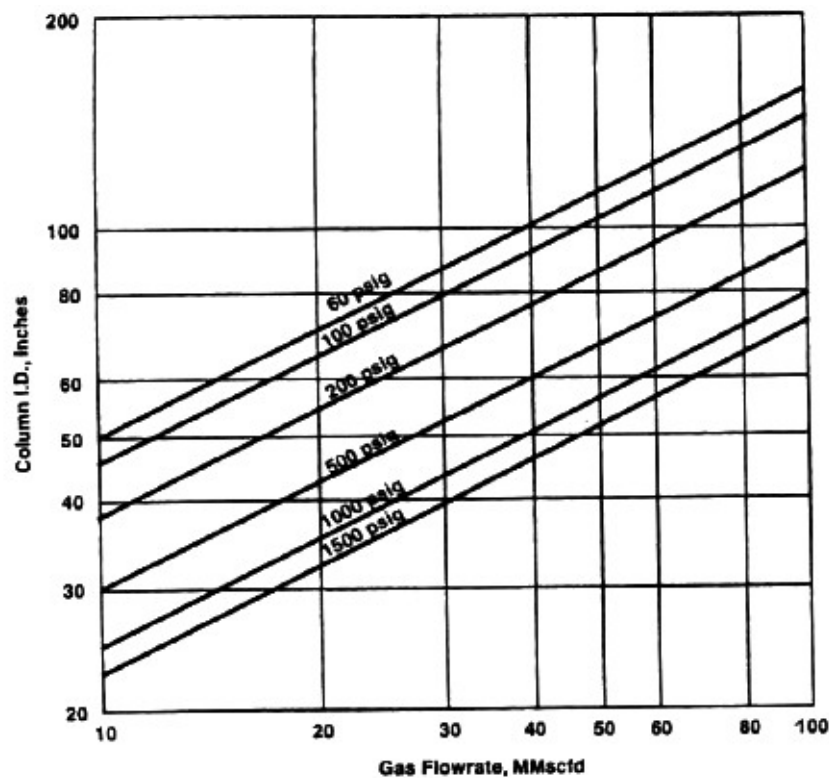
Fig. 3.10. Comparación de capacidades y eficiencias según la utilización de rellenos o platos. (*Packing*: distribución de anillos internos que contienen las sustancias reaccionantes; *Random Parking*: distribución aleatoria o al tresbolillo; *Structural parking*: distribución ordenada)

3.2.1.5.2. Diámetro de la columna

Después de determinar los ratios de líquido y gas, las condiciones de operación de la columna y las propiedades físicas de las dos corrientes se puede determinar los diámetros del absorbedor y el stripper por técnicas convencionales.

Es usual utilizar un factor de seguridad en conjunción con las correlaciones de agrupamiento publicadas para prever los efectos de la espumación y las deposiciones de sólidos.

La curva representa un esquema simplificado para estimar el diámetro requerido en el absorbedor de platos de plantas de aminas. El diámetro del "stripper" podrá ser determinado de la misma forma que el absorbedor.



Approximate diameter required for tray-type amine plant absorbers. (*Khan and Manning, 1985*)

Fig. 3.11. Estimación del diámetro requerido para absorbedores de platos/bandejas

3.2.1.5.3. Altura de la columna

La altura de los absorbedores y "strippers" en las plantas de aminas se establece normalmente a partir de la experiencia de plantas similares. La mayoría de las instalaciones que utilizan aminas primarias y secundarias para una captura completa de gas ácido son diseñadas con unos 20 platos (o si es de relleno la altura equivalente a 20 platos) en el absorbedor.

Para condiciones de trabajo estándar es suficiente con emplear columnas de absorción de 20 platos, aunque puede ser necesario un mayor número de platos si el CO_2 en la solución pobre está muy cerca del equilibrio. Esto es debido a que se tiene un sistema de regeneración que no es eficaz.

En el absorbedor típico de 20 platos, la mayoría del gas ácido es absorbido en la parte inferior de la columna mientras que la parte superior sirve para captar sólo una fracción mínima de ácido. Con el número de platos y el caudal de amina necesario la purificación dependerá y estará limitada por el equilibrio con la solución pobre a la temperatura de salida del gas.

Cuando el lavado con agua es necesario para minimizar las pérdidas de amina (por ejemplo al utilizar MEA) se pondrán de 2 a 4 platos adicionales por encima de la sección de absorción.

Los "strippers" normalmente tendrán de 12 a 20 platos debajo del punto de alimentación y de 2 a 6 platos por encima para captar la amina vaporizada. En caso de plantas con corrientes divididas se necesitarán más platos de los antes mencionados.

Las aminas menos volátiles como la DEA y MDEA requieren menos platos por encima del punto de alimentación para recuperar los vapores de amina. Típicamente los "strippers" que utilizan DEA y MDEA utilizan de 2 a 4 platos mientras que los sistemas de MEA utilizan 4 a 6 por encima del punto de alimentación.

3.2.1.5.4. Etapas teóricas y eficiencia de las etapas

Por etapas teóricas se entiende las divisiones en el proceso completo de absorción, que realmente se desarrolla de forma continua. La aproximación de etapas teóricas se utiliza aún en muchos procesos de diseño. Es particularmente útil en el diseño de plantas para la captación o eliminación de CO_2 donde se desea una alta eficiencia y para el diseño de "strippers", donde se busca una alta eficiencia de cada plato.

Se sugiere que el absorbedor y el "stripper" han de ser dimensionados de forma gráfica evaluando el número de etapas teóricas necesarias y la eficiencia necesaria de cada plato.

En la tabla que se muestra a continuación se dan datos empíricos de eficiencias de platos y alturas teóricas equivalentes {35}.

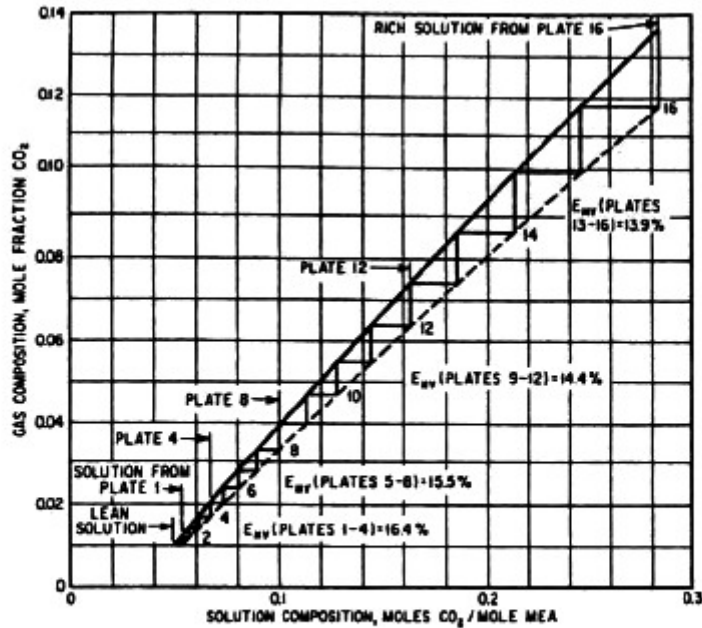
HETP and Tray Efficiency Ranges for CO ₂ Removal Plants Operating on Hydrogen or Synthesis Gas		
Service	Type of Packing	Typical HETP Ranges, ft
HETPs		
Absorber	1½-in. high eff. rings	10
Absorber	2-in. high eff. rings	12
Absorber	Saddle packing	10-16
Stripper	1½-in. high eff. rings	2-3
Stripper	2-in. high eff. rings	3-4
Stripper	Saddle packing	3-6
Tray Efficiencies		
Absorber		15-30%
Stripper Column		<70%
<i>Source: Gagliardi et al., 1989</i>		

Fig. 3.12. Eficiencias de platos para alturas teóricas

La figura 3.13 muestra un diagrama de etapas para la absorción de CO₂ con solución de MEA. Esta figura está basada en datos de una planta actual de 16 platos con campana de borboteo que trabaja a presión atmosférica en un proceso de recuperación de CO₂ en gases de escape.

En el diagrama se indica para cada uno de los platos situados a 16 alturas de la columna de absorción cual es el contenido de CO₂ en el gas ácido que se está tratando y en la disolución de aminas. La bandeja 1 está situada a mayor altura (la parte superior capta sólo una fracción mínima de ácido) y la bandeja 16 a menor altura (normalmente es en la parte inferior de la columna donde se absorbe más cantidad de ácido), y además, la disolución que sale de esta bandeja tiene una gran concentración de CO₂ ya que está en contacto con más gas ácido.

A causa de los bajos valores de carga de la solución, la línea de equilibrio es casi coincidente con el eje x, y no se muestra. En cambio se ha trazado una pseudolínea de equilibrio para mostrar la composición de líquido y gas para cada etapa. La eficiencia de platos mide la fracción absorbida de CO₂ de cada bandeja y en esta columna varía del 14% en la parte baja de la columna al 16% en la parte alta (en este proceso, es habitual que la eficiencia de platos no se mantenga constante a lo largo de toda la columna).



Graphical analysis of plate-efficiency data for CO_2 absorption with 14.5% aqueous monoethanolamine in an atmospheric pressure bubble-cap column. *Data of Kohl (1956)*

Fig. 3.13. Análisis de platos frente eficiencia

La figura 3.14 muestra un diagrama de etapas aproximado del "stripping" de CO_2 de una solución de MEA al 17%. La curva de equilibrio está basada en la extrapolación de datos disponibles sobre presión de vapor. La concentración en el líquido se expresa como fracción molar de CO_2 respecto agua y MEA porque el contenido en agua de la solución varía entre el punto de alimentación y el "reboiler".

Las condiciones asumidas para el "stripper" son:

- Presión de 24 psia y temperatura de 116°C en el "reboiler".
- Presión de 20 psia y temperatura de 98°C en cabeza de columna.

Se puede observar que las etapas teóricas son 8 para un vapor de cabeza que contiene 2.1 moles de H_2O por mol de CO_2 . Para estas condiciones de operación, la solución pobre carga 0,14 moles de CO_2 por mol de MEA.

Al ejemplo expresado en la figura le corresponde "strippers" que contienen de 12 a 16 platos por debajo de la alimentación, indicando entonces una eficiencia de etapa de un 50% a un 67% {36}.

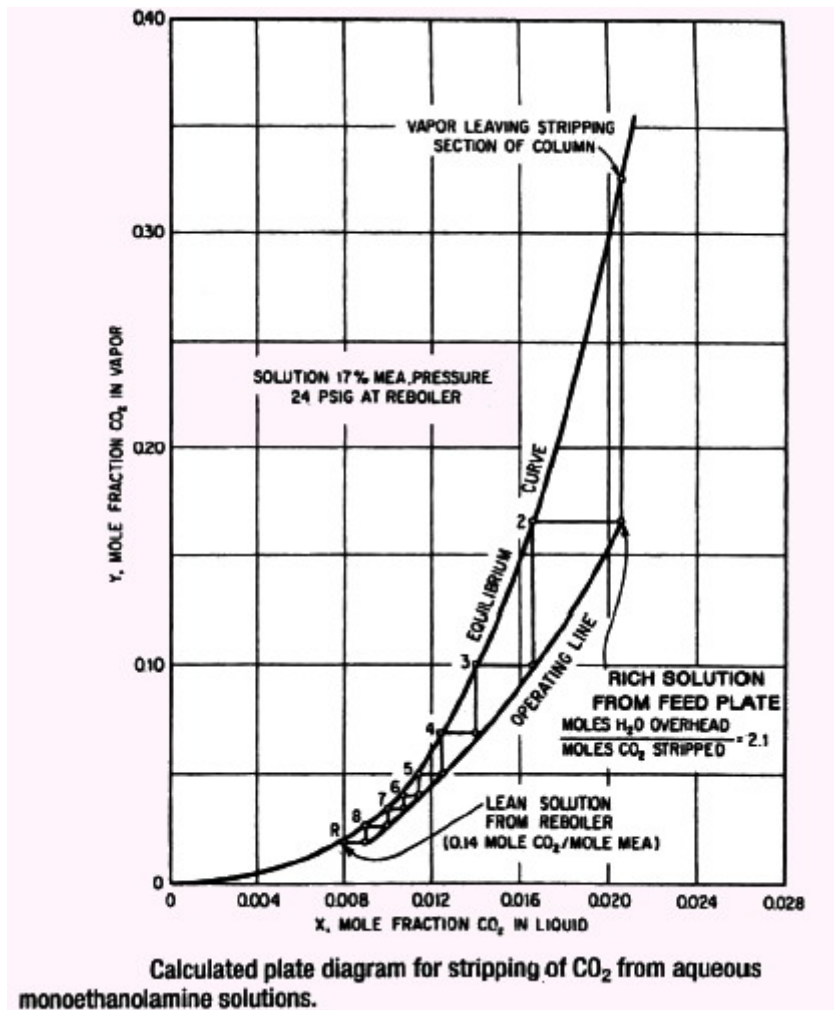


Fig. 3.14. Diagrama de etapas aproximado del "stripping" de CO₂ de una solución de MEA

3.2.1.5.5. Efectos térmicos en el absorbedor

El absorbedor actúa como reactor y como intercambiador. Una considerable cantidad de calor es liberada en el proceso de la absorción y en las subsiguientes reacciones del gas ácido en la solución de amina. Además otra pequeña cantidad de calor puede ser liberado (o absorbido) por la condensación (o evaporación) de vapor de agua.

En la forma habitual de operación la solución pobre se alimenta por la parte superior del absorbedor, con una temperatura ligeramente más alta que la del gas que entra, por la parte inferior. Como resultado el calor será transmitido del líquido al gas en ausencia de absorción de gas ácido.

El calor de reacción es generado en la fase líquida, lo cual hace aumentar la temperatura del líquido y se fomenta la transferencia de calor al gas. Dado que la mayoría de la absorción (y por tanto la generación de calor) ocurre normalmente cerca de la parte inferior de la columna, el gas es calentado por el líquido cercano a los bajos de la columna y luego se va enfriando por la solución pobre que entra por la parte superior.

Cuando el gas a tratar contiene una gran fracción de gas ácido (sobre el 5%) la cantidad de solución que se requiere es normalmente tan grande que el gas tratado que sale por la cabeza de la columna lo hace de la columna a una temperatura muy cercana a la de la solución pobre. En estos casos la mayoría del calor de reacción es extraído por la solución rica.

El perfil de temperaturas en el absorbedor puede ser con un simple balance de energía alrededor del absorbedor a partir de las temperaturas de solución pobre, gas de alimentación y gas tratado, ya que el calor liberado se puede conocer a través de datos disponibles sobre las soluciones. Un perfil típico de temperatura para un absorbedor de este tipo se muestra en la figura 3.15.

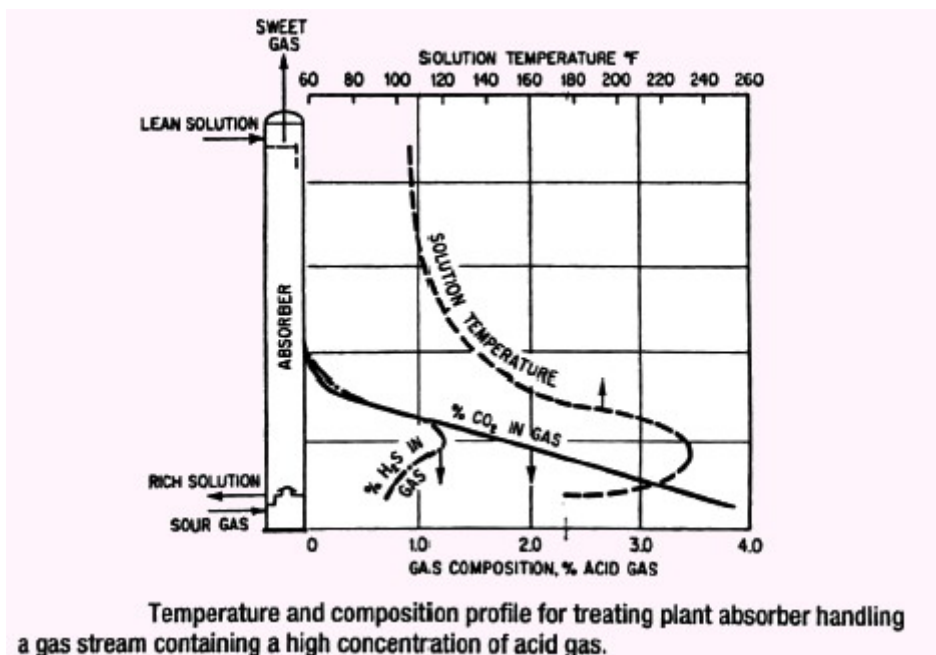


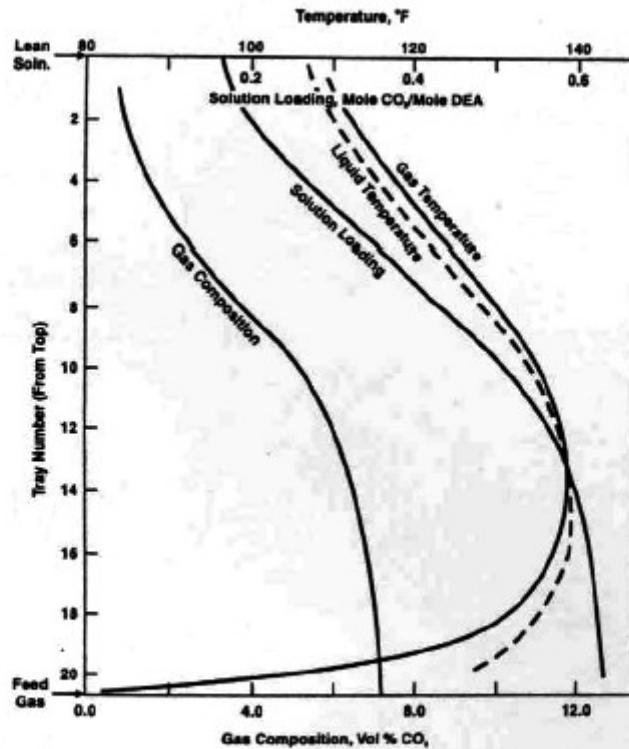
Fig. 3.15. Perfil de temperaturas para columna de absorción

El perfil mostrado es de un sistema, de glicol-amina, aunque perfiles muy similares han sido observados para plantas que utilizan MEA y DEA. El máximo de temperatura es el resultado del enfriamiento de la solución rica con el gas de entrada, y el enfriamiento de la solución pobre a medida que se asciende por la columna al ceder calor al gas tratado.

El tamaño, la forma y la localización de la curva depende de en qué zona del absorbedor es absorbida la mayor parte del gas ácido, el calor de reacción y de los caudales relativos de gas y líquido que fluyen a través de la columna.

En general para la absorción de CO_2 , la curva es aguda y baja en la columna para las aminas primarias, ancha para las aminas secundarias, y muy ancha para las aminas terciarias, las cuales absorben el CO_2 de forma bastante lenta y con un bajo calor de reacción.

Como el calor es transferido del líquido caliente al gas frío en la parte inferior de la columna y en la dirección opuesta en la parte superior, los perfiles de temperatura del gas y del líquido se cruzan cerca de la zona de mayor absorción. Este efecto se puede observar en la figura 3.16.



Composition and temperature profile of absorber employing 27% DEA solution to absorb CO₂ from high pressure natural gas based on computer simulation. Data of Sardar and Weiland (1985)

Fig. 3.16. Perfil de composiciones y temperatura en absorbedor

Cuando el gas de alimentación contiene poco gas ácido, la cantidad de solución requerida debe ser menor, pero en relación, porque si no el gas que deja la zona de contacto cargará con más calor de reacción que lo que se lleva el líquido. Un caso extremo se muestra en la figura 3.17. La solución rica es enfriada aproximadamente a la temperatura del gas de entrada antes de dejar la columna y la mayoría del calor de reacción es eliminado de la columna por el gas tratado, que aumenta de temperatura en la parte superior de la columna.

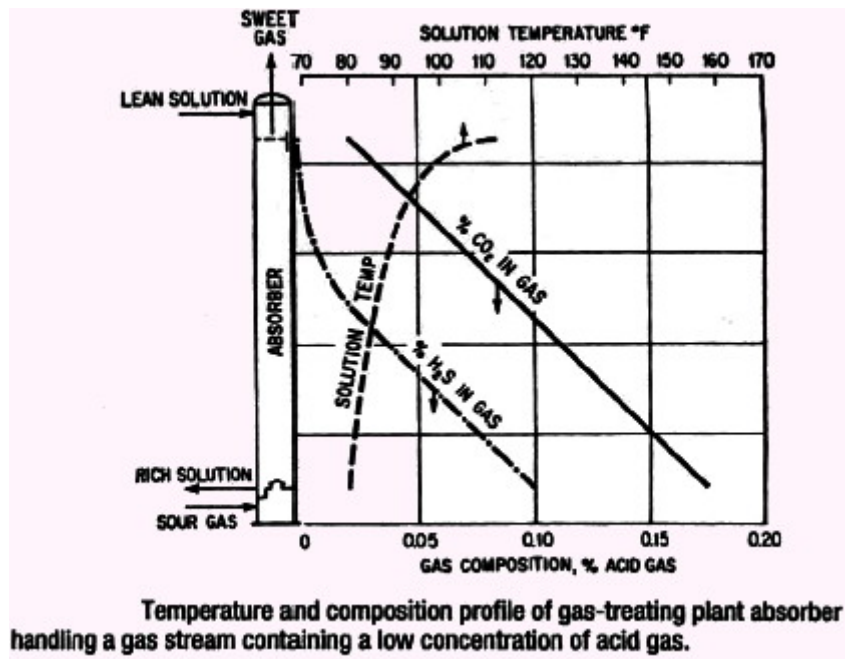


Fig. 3.17. Perfil de temperatura cuando la carga del gas ácido es muy baja

3.2.1.5.6. Consideraciones del "stripping"

En las operaciones de "stripping" convencionales, el calor es suministrado por vapor o a través de un sistema de tubos que se encuentran en el interior del "reboiler" y ceden la energía necesaria (contacto directo o indirecto).

El calor debe ser el suficiente para:

- Suministrar el suficiente calor sensible para aumentar la temperatura de la solución de alimentación hasta la temperatura de solución pobre que deja el "reboiler".
- Suministrar la suficiente energía para hacer reversibles las reacciones de amina-gas ácido y disociar los componentes que forman la amina gas-ácido.
- Suministrar el calor latente y sensible necesario para convertir el agua de recirculación en vapor el cual servirá como vapor de "stripping".

La cantidad de vapor de "stripping" requerida dependerá de qué nivel de purificación de la solución se demanda, la altura de la columna de "stripping", la naturaleza de solución, el ratio de CO₂ capturado en la solución rica, y la presión de operación del regenerador.

El vapor de agua que sale de la columna de "stripping" con el gas ácido es normalmente condensado y devuelto a la columna como agua de recirculación.

El ratio de molar de agua/gas ácido que sale de la columna se emplea en el diseño como una medida conveniente de la cantidad de vapor que se ha de suministrar al proceso.

La proporción molar de recirculación típicas en las columnas comerciales van desde 3:1 a menos de 1:1. En general las soluciones acuosas de MEA requieren el mayor recirculación, es típico que este esté entre 2:1 y 3:1; si se opera con DGA y DEA puede ser operada con ratios apreciablemente menores mientras que la MDEA requiere el menor recirculación. En este último caso, la experiencia con soluciones de DEA indican que una recirculación de 1.5 moles de agua por mol de gas ácido es satisfactoria para un "stripping" adecuado. Para MDEA las recirculaciones van desde 0,3 a 1 mol de agua por mol de gas ácido siendo estos valores bastante efectivos.

La operación de una columna típica de "stripping" se puede observar en la figura 3.18, que muestra los perfiles de composición y temperatura de una columna utilizada para el "stripping" de CO₂ en una solución de MEA. La figura representa una columna con 37 ft (12 m) de altura con anillos Pall de 2" (5 cm) que opera a una presión de 12.8 psig (). La alimentación consiste en una solución de MEA al 20% con una carga de CO₂ de 0,5 mol/mol.

La solución rica es alimentada a la columna a 4 ft (1.32 m) por debajo de la parte superior del relleno a una temperatura de 105°C (221°F). El agua de recirculación se añade a la columna por la parte superior a 55°C (130°F).

En un tramo corto de 10 ft (30 m) se produce un calentamiento muy brusco hasta 116°C (240°F). A partir de este punto y hasta la llegada al "reboiler" es más suave hasta los 120°C (248°F) finales {35}.

La carga de CO₂ de la solución comienza a decrecer por debajo del punto de alimentación y finalmente deja el "reboiler" con una carga de CO₂ de 0,12 mol/mol.

Como es de esperar, las curvas de composición de líquido y vapor tienen la misma forma, se aprecia que por encima del punto de alimentación la fase vapor contiene un tercio de CO₂ y dos tercios de agua, representado una recirculación de 2:1 mol H₂O/mol CO₂.

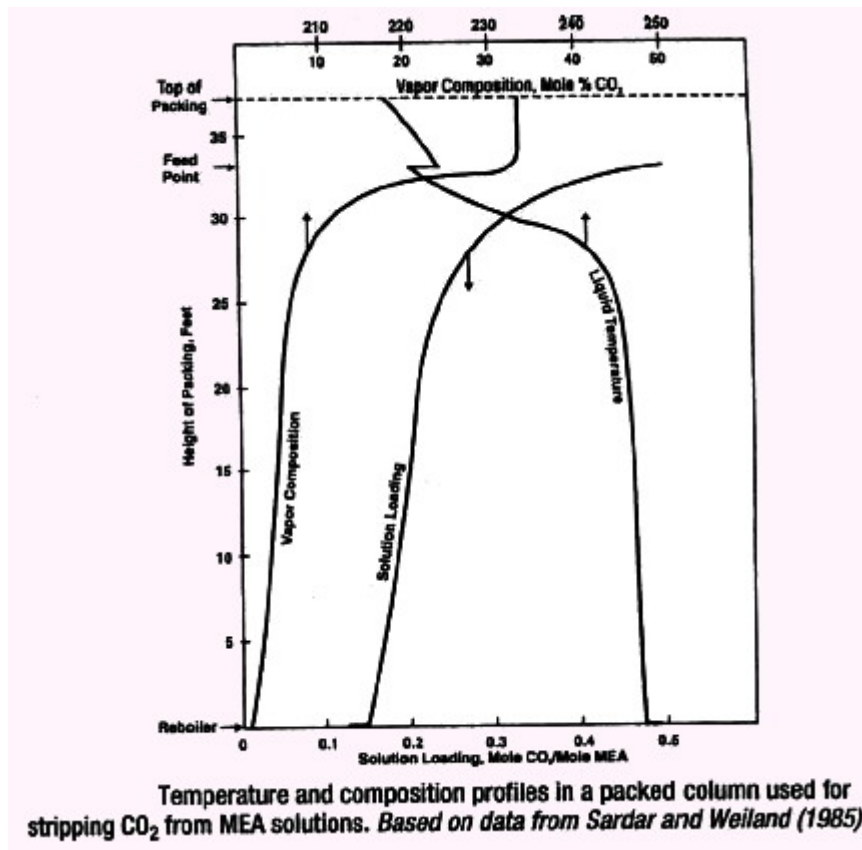
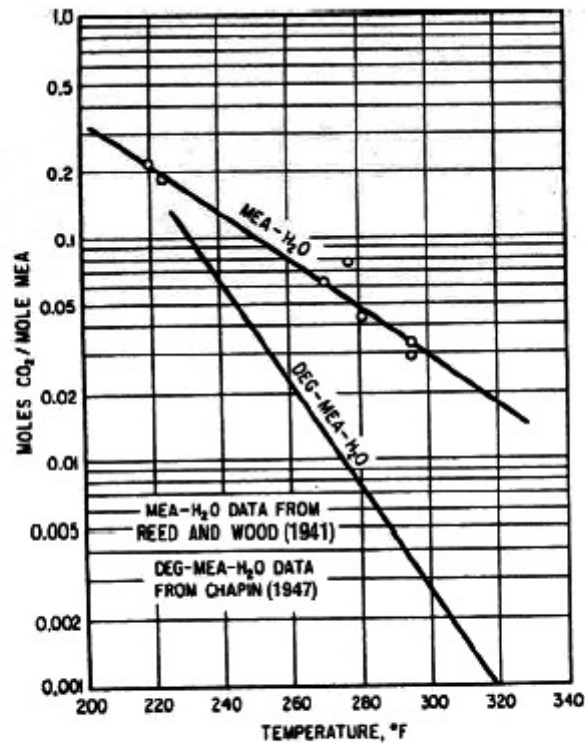


Fig. 3.18. Composición de vapor y de líquido dentro del "stripper"

Este ejemplo es interesante porque muestra cómo evolucionan las composiciones y el proceso de descarga del CO₂ a medida que nos movemos por la columna. Los resultados pueden ser comparados con la figura 3.19, la cual también muestra la salida de vapor del "stripper" de una unidad de MEA-CO₂ con un reflujo de 2:1 molH₂O/mol CO₂.

Para aumentar el grado de la temperatura de operación puede incrementarse la presión o reducir el contenido de agua de la solución mediante la adicción de compuestos volátiles como el glicol. En el caso de la figura se ha optado por incrementar la presión.

El motivo de que el "stripping" del CO₂ de la solución de MEA aumente con el aumento de la presión del "reboiler" se debe al efecto de la temperatura en la presión de vapor. La presión de vapor del CO₂ sobre una solución de amina generalmente aumenta con la temperatura más rápidamente que lo que aumenta la presión de vapor de la mezcla agua/amina sobre la misma solución.



Effect of temperature on degree of stripping obtainable for monoethanolamine solutions. Temperature increased for aqueous MEA solution by increasing regenerator operating pressure. (Reed and Wood, 1941; Chapin, 1947)

Fig. 3.19. Efecto de la temperatura en el grado de "stripping"

La demanda de vapor para el proceso de "Stripping" se suele expresar en Kg de vapor por litro de solución circulante (libras de vapor por galones de solución circulante). Este valor está próximo a la relación de recirculación, que también depende de la temperatura de la solución rica, de la fracción recirculada y de la temperatura de la solución pobre que cede de la columna. Los valores típicos de libras de vapor por galones de solución van desde menos de 1 a 1,5 (1.72 a 2.58 Kg/l). En la mayoría de los casos, un ratio de 1 lb/gal es suficiente para obtener una solución con un grado de pureza aceptable para el tratamiento cuando se utilizan soluciones de monoetanolamina.

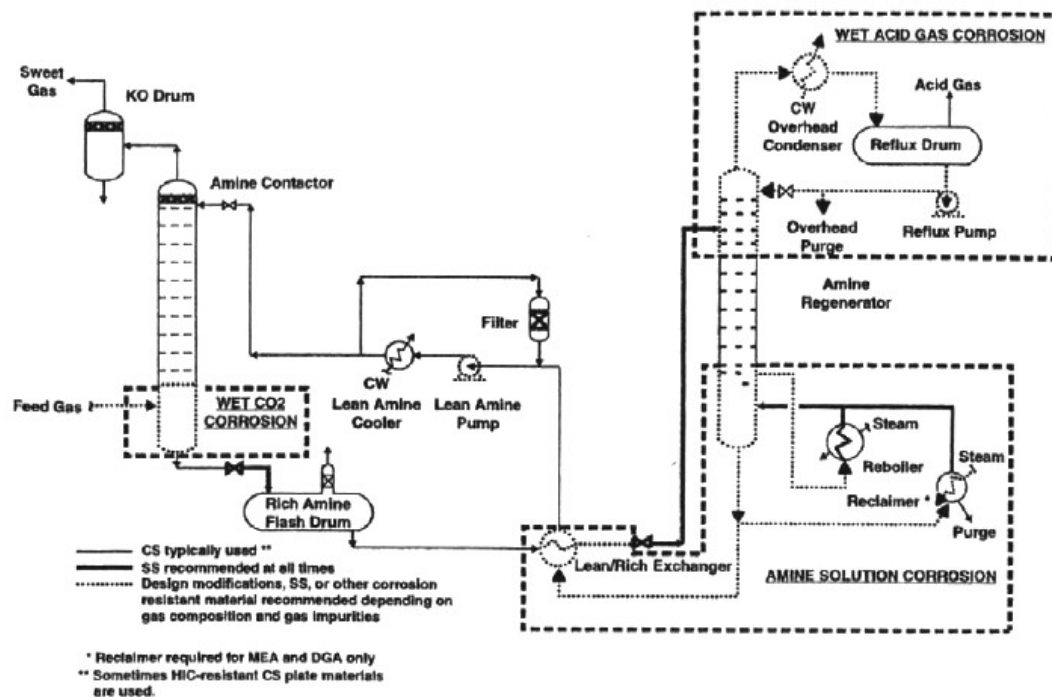
3.2.1.6. Características del proceso de operación

Una de las razones por las que el proceso de captación del CO₂ se hace con las alcanolaminas es por las pocas dificultades que presenta el proceso de operación. No obstante, hay que tener en consideración una serie de aspectos que afectan habitualmente a todas las plantas de este estilo y que pueden alterar en gran medida a explotación económica. Los aspectos abordados a lo largo de este capítulo son: la corrosión, espumación, pérdidas de solvente y su degradación de la solución.

a) Corrosión

El problema más serio encontrado en las plantas de alcanolaminas es el de la corrosión causada por el CO₂ presente en la fase vapor de la solución. A continuación se describirá dónde se produce la corrosión en las plantas, los mecanismos de corrosión y las prácticas preventivas para minimizar la corrosión.

La figura 3.20 representa una planta típica de tratamiento con alcanolaminas. El gas de alimentación que contiene CO₂, se hace pasar a través de una columna de relleno donde contacta con la solución de amina. El componente ácido del gas se elimina por reacción química con la amina. El gas purificado se deja escapar a la atmósfera mientras que la solución rica de amina se hace pasar por un intercambiador para que coja temperatura antes de entrar a un regenerador. La energía cedida por el intercambiador es la de la solución pobre que se ha de enfriar antes de llevarla de nuevo al absorbedor.



Flow diagram of a typical amine plant showing principal areas of corrosion and suggested materials of construction.

Fig. 3.20. Zonas de mayor corrosión

En la figura 3.20 se muestra que la mayoría del equipo y tuberías de la planta tipo están construidas de acero al carbono. De hecho sería posible construir toda una planta de este material pero las condiciones de operación en el regenerador, el nivel de temperatura, la concentración de solución y la captura de gas ácido habrían de ser bajas. La práctica habitual es la construcción de ciertas partes o secciones de la planta con acero inoxidable u otros materiales más resistentes a la corrosión.

El uso selectivo de materiales resistentes a la corrosión permite trabajar con concentraciones de aminas más altas y carga de gas ácido más elevada mejorándose de esta forma el tratamiento. Las líneas remarcadas de la figura indican donde el acero al carbono se suele sustituir por el acero inoxidable. Las líneas punteadas indican donde modificaciones en el diseño o la utilización de materiales resistentes a la corrosión dependerá de la composición del gas tratado y las condiciones de operación.

Corrosión del gas ácido húmedo

Las soluciones de gas ácido con mayor actividad corrosiva aparecen en la cabeza del regenerador y por colas del absorbedor si el gas de alimentación está saturado de agua. En esta zona la solución que contiene gas ácido y un poco o nada de amina, que está en contacto directo con la superficie del metal.

Corrosión de la solución de amina-CO₂

Las aminas puras y las mezclas de estas con agua o con otras aminas no son corrosivas porque tienen una conductividad baja y un pH elevado. A pesar de esto, la solución rica de amina (combinación de la amina con el gas ácido) tiene una alta conductividad y un pH significativamente menor que la solución de amina pobre, por lo que puede presentar carácter corrosivo.

Control de la carga de gas ácido

La carga de gas ácido se puede controlar regulando las condiciones de operación en la absorción y en el "stripping". Para controlar el "stripping" el primer factor a variar es el caudal de vapor. La cantidad de vapor utilizada en el "stripping" se expresa normalmente en ratio de recirculación (moles de vapor de agua por gas ácido que abandona el "stripper") o los kg de vapor que entran en el "reboiler" por unidad de volumen de solución de amina rica.

Existen dos métodos comunes para controlar el grado de "stripping" de la amina. El primer método se muestra en la figura 3.20 y utiliza la regulación del caudal de recirculación para controlar el calor cedido en relación al caudal de la amina rica. La mayoría de las aminas ricas pueden ser regeneradas adecuadamente usando entre 110 y 133 kg de vapor por m³ de solución de amina rica.

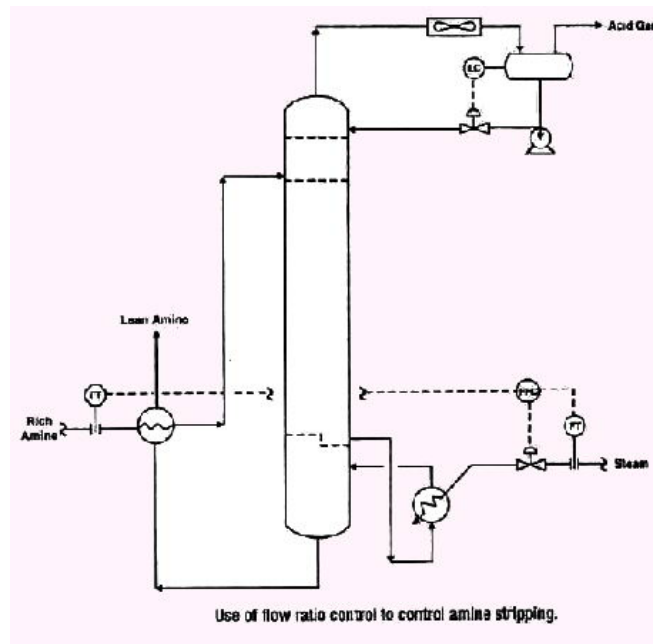


Fig. 3.20. Control del stripping por regulación del caudal de recirculación

El segundo método de control se observa en la figura 3.21 y utiliza la temperatura en la cabeza de la columna para regular el gasto de vapor aportado al proceso.

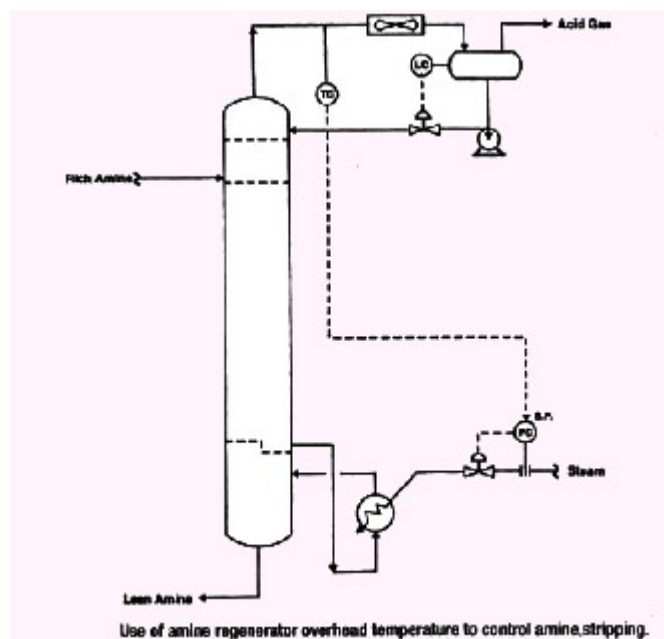


Fig. 3.21. Control de "stripping" por regulación de la temperatura en cabeza de columna

Este sistema controla el caudal molar de agua de recirculación frente al caudal molar de gas ácido que sale por la cabeza del "stripper", porque para una presión de operación fija la temperatura por encima de la última etapa del "stripper" es directamente proporcional al tanto por ciento de agua en el gas ácido que abandona la torre. El ratio usual es de 1 a 2 moles de agua por mol de gas ácido para la mayoría de aminas.

La temperatura en el absorbedor puede utilizarse para controlar el flujo de la solución de amina y la carga de gas ácido que adquiere. En un absorbedor típico de aminas la mayoría del calor de reacción se libera en la parte inferior de la torre. Si hay poca amina en relación con el gas ácido el máximo de la curva se desplazará más a la parte superior de la torre. Si la solución de amina es excesiva la temperatura máxima se desplazará más a la parte inferior de la torre bajando la carga de gas ácido en la amina.

Una carga de amina rica constante hace que se minimice la corrosión producida por la sobre carga de la amina rica y el coste del "stripping".

b) Espumación

La espumación en las soluciones de alcanolaminas es probablemente el problema de operación más común. Suele suceder en el absorbedor, aunque también en ocasiones puede suceder en el stripper.

Causas de la espumación

La espumación en las unidades de aminas es causada por contaminantes de las soluciones, los más comunes son hidrocarburos condensados si no hubiera buena combustión y la degradación de aminas ácidas. El gas de combustión también puede intervenir arrastrando aceites lubricantes y sustancias anticorrosivas.

Otras causas de la espumación pueden provenir del proceso de operación y mantenimiento, por ejemplo una excesiva utilización de antiespumantes o sustancias provenientes de la regeneración del carbón activo usado para eliminar los productos de degradación de las aminas.

Existen otros elementos como serían las incrustaciones de tuberías que no causan espumación sino que estabilizan la espuma que se ha formado.

Síntomas indicativos de que un sistema presenta espumación

Cuando en una planta de aminas sufre de espumación presenta las características siguientes:

- Un alto grado de pérdidas de aminas y un remanente de éstas dentro de los equipos.

- Reducción de la eficiencia en la captura del gas ácido.
- Nivel alto o erróneo en las diferencias de presión medidas a lo largo del absorbedor o el stripper.
- La solución de amina presenta aspecto opaco y presenta sólidos en suspensión.
- Más de un 10% de la amina está formando sales estables.
- Aumento en el coste de operación (electricidad, vapor, costes de filtración).
- Instrumentos obturados con partículas.

Formas de prevenir la espumación

La espumación puede ser reducida o controlada a partir de poner en práctica estas técnicas:

- Un lavado con agua del gas de entrada puede eliminar aerosoles y partículas ultra finas que éste arrastre.
- Filtración mecánica y con carbón activo. Una filtración mecánica de 10 micras a una parte de la solución de entre el 10% y el 20% es suficiente. También se puede combinar la actuación de un filtro mecánico y uno de carbón activo.
- Se recomienda que la fracción de solución que se desvía al regenerador térmico no sea mayor del 10%.
- Asegurarse que la temperatura de la solución de amina pobre que alimenta al absorbedor está de 9.5°C a 12°C (10°F a 15°F) por encima de la temperatura del gas que entra.
- Las plantas que lleven trabajando un largo periodo de tiempo están habitualmente contaminadas con aceites, residuos de soldadura y inhibidores de la corrosión. Para estos casos un lavado del sistema con sosa cáustica y un lavado posterior con condensados puede eliminar estas impurezas y prevenir la formación de espuma.

La espumación puede ser en muchos casos controlada por la utilización de un inhibidor de la espumación, más conocidos como antiespumantes. Los antiespumantes más utilizados son los compuestos de silicona o los alcoholes de alto punto de ebullición. En los sistemas donde se utilizan aminas, las siliconas son generalmente las más utilizadas.

En la instalación de un equipo de adición de antiespumante los puntos típicos de inyección están antes de la bomba de recirculación del regenerador y antes de la bomba que lleva la amina pobre al absorbedor.

En el caso que el filtro de carbón activo esté aguas abajo de la bomba de amina pobre, el antiespumante se colocará aguas abajo del filtro de carbón activo.

Normalmente el antiespumante se aplica de forma intermitente aunque en algunas plantas grandes se ha añadido en continuo.

Por otro lado para cada planta funcionará con mayor efectividad un antiespumante u otro, dependiendo de su estructura y componentes. También se puede dar el caso de que un antiespumante que ha funcionado bien en el pasado pierde su efectividad habiéndose de cambiar a otro producto.

c) Pérdidas de solvente

En todas las plantas de aminas es habitual que se den pérdidas de solvente, los dos motivos principales son la volatilidad intrínseca de las alcanolaminas y la degradación inevitable de la solución.

Pérdidas por volatilidad

Las pérdidas de aminas por volatilidad no son normalmente significativas porque tienen una presión de vapor baja en las condiciones normales de trabajo del absorbedor o del "stripper". No obstante, la MEA tiene substancialmente mayor presión de vapor que otras aminas y las pérdidas por volatilidad en absorbedores que trabajan a poca presión puede llegar a ser significativas. En muchos casos un lavado con agua es suficiente para evitar las pérdidas.

Degradación de la solución

La degradación de la solución viene determinada por reacciones irreversibles de la alcanolamina con las especies que intervienen en el proceso. A continuación se comentan estas reacciones típicas.

d) Reacciones con el Oxígeno

Las alcanolaminas se degradan con el contacto con el oxígeno libre. Se dan varias reacciones pero la principal es la oxidación directa de las alcanolaminas a ácidos orgánicos.

La MEA es más vulnerable a la oxidación que las aminas secundarias o terciarias, ya que, al degradarse por oxidación, puede formar ácido fórmico, amoníaco, amidas o polímeros de alto peso molecular.

e) Reacciones irreversibles con el CO₂

La mayoría de las aminas comerciales reaccionan con la presencia de CO₂ para formar productos de degradación. Los productos degradados pueden reducir la capacidad de absorción de las soluciones de amina, aumentar la viscosidad de la solución, formar espumas y, en algunos casos contribuir a la corrosión.

Las reacciones de degradación de las aminas con el CO₂ son relativamente lentas, pero ocurren con una velocidad significativa bajo las condiciones que se dan en la sección de regeneración de una planta. Para evitar este tipo de reacciones se deben evitar las temperaturas elevadas para lo que limita la temperatura del "reboiler" y el caudal de recirculación.

3.2.1.7. Purificación de la solución degradada

Como ya se ha comentado las soluciones de amina se degradan por la reacción con CO₂, oxígeno, compuestos sulfurados y otras impurezas del gas a sales estables y productos procedentes de la degradación de las aminas. Estos contaminantes causan corrosión y disminución de la capacidad de tratamiento de la solución de amina.

Las plantas de recuperación de CO₂ tienen normalmente como límite que la concentración de productos de descomposición no debería exceder del 10% de la amina activa. Una vez la amina degradada alcanza estos niveles se tendrá que actuar haciendo una purga, realizando un cambio de la solución o utilizando un sistema de purificación.

Las unidades de purificación serán las encargadas de mantener unas concentraciones máximas aceptables de productos degradados y evitar una acumulación excesiva de estos. Las técnicas utilizadas para purificar las soluciones de aminas incluirán:

Filtración mecánica

Para grandes sistemas se recomienda la filtración en continuo de un mínimo del 10% al 15% de solución circulante. La mayoría de los filtros mecánicos se colocan en la solución pobre aguas abajo de la bomba y el enfriador.

Filtración con carbón activo

Cuando la espumación es causada por contaminantes de carácter tensioactivo, disueltos o componentes orgánicos de alto peso molecular, estas sustancias pueden ser eliminadas haciendo pasar la solución a través de un lecho de carbón activo.

No todos los carbones activos son adecuados para la filtración de soluciones de aminas. Se recomienda que el carbón activo tenga un bajo contenido en fósforo, ya que un alto contenido podría ser causa de espumación. Por otro lado un carbón activo con un alto índice de yodo es efectivo en recoger productos degradados de las aminas, mientras que un índice bajo será óptimo para eliminar hidrocarburos líquidos en solución.

Destilación al vacío o a baja presión (regeneración térmica)

La filtración mecánica y la adsorción son utilizadas para la eliminación de partículas sólidas (filtración) y compuestos orgánicos de alto punto de ebullición con carácter tensioactivo que favorecen la formación de espuma (adsorción). Los productos que provienen de la descomposición térmica pueden ser eliminados de las soluciones de amina a través de un proceso de destilación de una parte de corriente, normalmente entre el 0,5 y 2 % de la corriente total. Esta solución es retirada del reboiler alimentando a un regenerador por vapor o por fuego directo.

Normalmente para las soluciones de MEA el regenerador trabaja a la misma presión que el reboiler permitiéndose así que los vapores del regenerador sean utilizados directamente por el reboiler, minimizando así el coste por eliminar la necesidad de un condensador.

En las plantas que utilizan específicamente MEA la purificación se realiza con un proceso de destilación semicontinua. En dicho proceso, es habitual adicionar carbonato sódico o hidróxido sódico para liberar la amina de la sal estable y aumentar el pH, minimizando así la corrosión.

Después de la carga inicial del calderín del regenerador y habiendo transcurrido un tiempo la solución de amina ya tendrá una concentración tal que el vapor en equilibrio que va saliendo del regenerador puede adicionarse directamente a la solución limpia ya que contiene la misma cantidad de amina que ésta.

3.2. Captura en Pre-combustión

3.2.1. Introducción

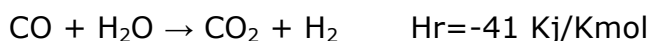
La captura de CO₂ en el proceso de precombustión es básicamente la descarbonización del combustible, la separación del CO₂ (la presión parcial de CO₂ es más elevada que en el proceso de post-combustión, haciendo que sea más fácil la separación) y la combustión del hidrógeno. Todos estos métodos pasan por la obtención de un gas de síntesis (syngas, H₂ + CO) mediante alguno de los siguientes procesos, cuyas reacciones principales se describen a continuación:

- Reformado con vapor de agua (reformado de metano con vapor, "Steam Methane Reforming" + conversión de CO a CO₂, "Water Gas Shift"; SMR+WGS)
- Oxidación parcial ("Pacial OXidation", POX)
- Reformado autotérmico ("Auto-Thermal Reforming", ATR)

La elección de la tecnología de reformado influirá en la eficiencia térmica de la planta y en el costo (instalación) del reformador, también en la necesidad de una planta de producción de O₂ (si fuera necesaria). Uno de los desafíos más grandes es la integración energética de los procesos de generación y conversión de syngas.

En la actualidad, la fuente principal de producción de hidrógeno industrial son los combustibles fósiles (aproximadamente el 96%) y el método más barato es el reformado con vapor agua del gas natural. Parece claro que, a corto y medio plazo, la producción de hidrógeno más aceptable desde el punto de vista económico se realizará a partir de combustibles fósiles, pero, si queremos utilizar un hidrógeno limpio, habrá que añadir sistemas que permitan eliminar la emisión de contaminantes asociada (captura y confinamiento de CO₂). Respecto a las otras dos tecnologías, actualmente no son competitivas respecto al reformado con vapor de agua.

En las plantas que usan como combustible carbón hay aplicar un proceso de gasificación el combustible, del que se obtiene CO e H₂ como gases mayor fracción molar. Adicionalmente, mediante la reacción WGS:



Se puede incrementar la producción de hidrógeno, y capturar el CO₂ de forma directa (captura en Pre-combustión), utilizando procesos comerciales y habituales en la industria de síntesis química. La captura del CO₂ del gas a presión, en este proceso, resultaría mucho más económica que su extracción de los gases de combustión de plantas convencionales de carbón pulverizado, o ciclos combinados de gas natural {33}.

3.2.2. Tecnología de gasificación

3.2.2.1. Introducción

A pesar de la emergencia de nuevas fuentes de energía, como el gas natural y las renovables no hidráulicas, gran parte de la producción de energía eléctrica se basa en los combustibles fósiles que podemos llamar convencionales y en concreto en el carbón. A escala mundial se estima que del carbón se obtiene el 39% {3} de la electricidad consumida y que esa proporción prácticamente se mantendrá en el año 2020. En España más del 30% de la energía eléctrica se produce con carbón {11}.

Para la planificación del aprovisionamiento futuro de electricidad juegan tres factores cuyas importancias relativas, condicionadas por diversas sensibilidades o percepciones, en diferentes períodos, determinan la solución que se adopte. Estos factores son la seguridad de abastecimiento, el problema ambiental y el precio final de la energía admisible para los consumidores.

La gasificación del carbón es un proceso mediante el cual pueden eliminarse los contaminantes antes de la combustión del gas, utilizando la captura en Pre-combustión del CO₂. Además este gas se puede quemar en un ciclo combinado con rendimiento muy elevado, lo que reduce las emisiones de CO₂ por unidad de energía eléctrica producida y previsiblemente lo hará aún más en futuras instalaciones. La gasificación y el proceso de limpieza del gas encarecen sin embargo la energía producida.

La experiencia adquirida tras cuatro años de operación de la Central de ELCOGAS en Puertollano (320MW), permite incluir datos reales y hacer consideraciones basadas en la práctica que muestran que esta tecnología puede ser competitiva en precio de la electricidad producida y en respeto ambiental frente a otras alternativas disponibles, además de sus ventajas en seguridad de abastecimiento.

En la actualidad existen más de 130 plantas de gasificación en el mundo, con una capacidad de producción superior a 400 millones de Nm³ de gas de síntesis al día, equivalentes a más de 43.000 MW térmicos {30}. No todas las aplicaciones del gas producido son para generación eléctrica. En la figura 3.22 se han resumido las distintas posibilidades existentes en una planta de gasificación.

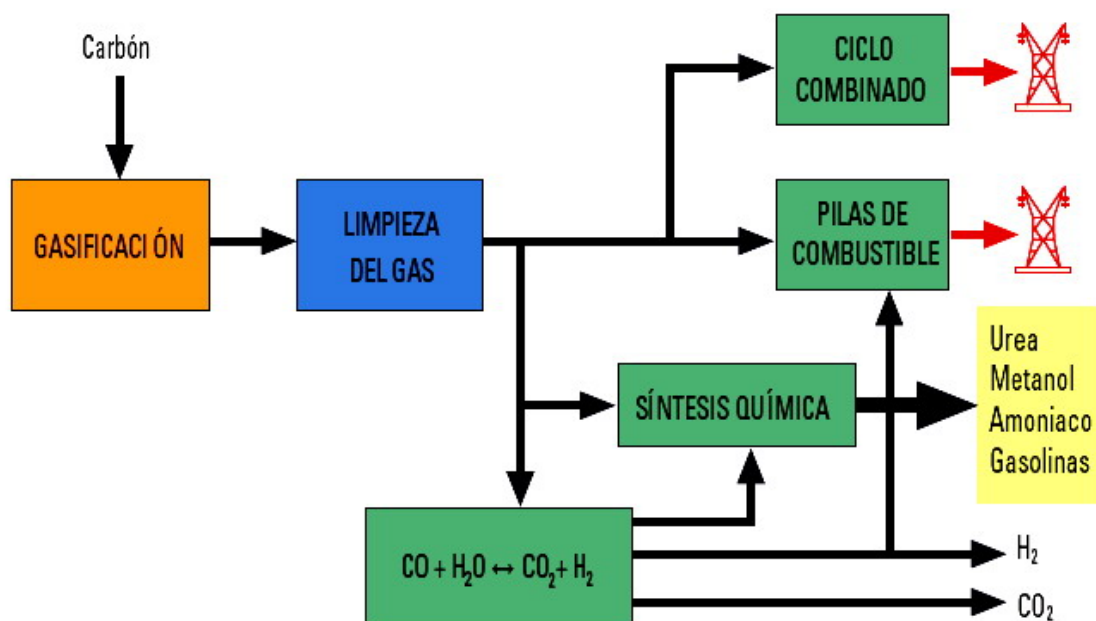


Fig. 3.22. Aplicaciones de la gasificación

3.2.2.2. La Gasificación de combustibles sólidos

La gasificación es un proceso termoquímico por el que se transforma el carbón en un gas combustible (gas de síntesis), mediante oxidación parcial con aire, oxígeno o vapor de agua.

A diferencia de los procesos de combustión de carbón, la gasificación se realiza con defecto de oxígeno. De esta forma, el gas combustible obtenido está compuesto principalmente de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂), y conserva la mayor parte de la energía del combustible inicial.

A nivel industrial, la gasificación de carbón no es un proceso novedoso, sino largamente conocido y empleado. A comienzos del Siglo XIX ya era usado para la producción del gas ciudad, empleado para calefacción e iluminación. Posteriormente la gasificación ha sido ampliamente utilizada para la síntesis de productos químicos como amoníaco, urea, metanol y gasolinas.

Recientemente, ha cobrado un gran interés la aplicación de la gasificación a la generación de electricidad en ciclos combinados. Esto es debido a que esta tecnología posibilita el uso de carbón como combustible en las modernas centrales de ciclo combinado, de forma limpia y eficiente.

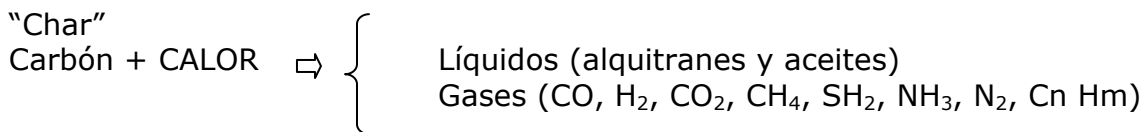
3.2.2.2.1. Fundamentos de la gasificación

Química de la gasificación

En el proceso de gasificación se producen simultáneamente un gran número de reacciones químicas en serie y en paralelo, pudiéndose distinguir tres etapas fundamentales:

- *Pirólisis*

Tras el secado y calentamiento, en el que se desprenden volátiles, se produce la pirólisis o descomposición térmica del carbón. En este proceso, se origina una fracción gaseosa rica en H₂, y un residuo carbonoso ('char').



- *Combustión*

Los gases originados se queman, consumiéndose la mayor parte del oxígeno alimentado al gasificador. Las reacciones son exotérmicas, y desprenden el calor necesario para producir las reacciones de gasificación.

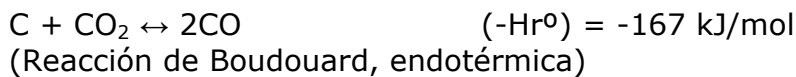


A su vez, el residuo carbonoso reacciona parcialmente con el oxígeno no consumido, hasta que éste se agota.

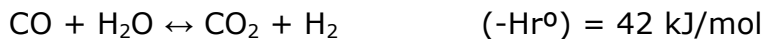


- *Gasificación*

Una vez consumido todo el oxígeno, se producen las reacciones entre los gases de combustión (CO_2 y H_2O) y el "char", generando CO y H_2 . Las reacciones de gasificación tienen lugar como consecuencia de que se alimenta únicamente entre 1/3 y 1/5 del oxígeno teórico requerido para la combustión total.



La relación en que se van a encontrar CO y H_2 , principales componentes del gas final, está determinada por la reacción de equilibrio agua-gas:



La composición final del gas de síntesis depende de las condiciones de presión y temperatura, que a su vez depende de los diferentes equilibrios que se establecen según el combustible y los agentes gasificantes (aire u oxígeno, vapor de agua) empleados.

A elevadas temperaturas, disminuyen las concentraciones de H_2O y CO_2 , mientras que aumentan las de CO y H_2 . En cambio, al aumentar la presión, disminuyen las concentraciones de CO y H_2 , aumenta la de H_2O , y apenas varía la de CO_2 .

Además, en los procesos a baja temperatura se producen cantidades apreciables de especies como metano (CH_4), alquitranes, aceites y fenoles.

Balance energético de la gasificación

El valor del gas de síntesis radica en que contiene la mayor parte de la energía química presente en el carbón inicial. En los gasificadores modernos, con elevada conversión del combustible, se puede establecer de forma aproximada este reparto de la energía alimentada con el combustible:

- Poder calorífico del gas de síntesis: 75% del poder calorífico de carbón.
- Calor sensible en el gas de síntesis: 15%. Esta energía se recupera en el enfriamiento del gas, mediante la producción de vapor.
- Calor en el residuo sólido (escoria fundida y ceniza seca), y pérdidas de calor al ambiente: 10%.

3.2.2.3. Tecnologías de gasificación

Existe un gran número de sistemas de gasificación diferentes. En función del régimen de flujo, se puede hablar de tres tipos de gasificadores:

- *Lecho fijo.* El carbón se alimenta seco por la parte superior del reactor, y desciende lentamente reaccionando con los gases que fluyen en contracorriente a través del lecho. En su camino descendente, el carbón experimenta de forma sucesiva los procesos de secado, calentamiento, pirólisis, gasificación y combustión. Las cenizas pueden extraerse secas o fundidas. El gas producto tiene baja temperatura (400-500°C), y contiene cantidades importantes de alquitranes y aceites.
- *Lecho fluidizado.* Las partículas de combustible se introducen en un flujo ascendente de gas, en el que se encuentran suspendidas mientras se produce la reacción. La temperatura de operación es inferior a la de fusión de las cenizas del combustible (800-1.050°C), para que éstas se puedan descargar en forma seca o aglomerada.
- *Lecho arrastrado.* El carbón y los agentes gasificantes fluyen en la misma dirección, con velocidades muy superiores a las que se dan en el resto de tipos de gasificadores. La alimentación del carbón pulverizado, que puede ser seca (con nitrógeno) o húmeda (en mezcla con agua), se realiza a través de quemadores de oxidación parcial. La temperatura de operación es muy elevada (1.200-1.600°C), y las cenizas se extraen fundidas por la parte inferior.

Los tres tipos de gasificadores estaban ya desarrollados en los años 1950. Sin embargo, en los años 1970 y 1980 se adaptaron los diseños para trabajar en condiciones de alta presión, permitiendo aumentar la capacidad de producción y el rango de aplicaciones posibles. En la figura 3.23 se puede observar un esquema de los tres tipos de gasificadores.

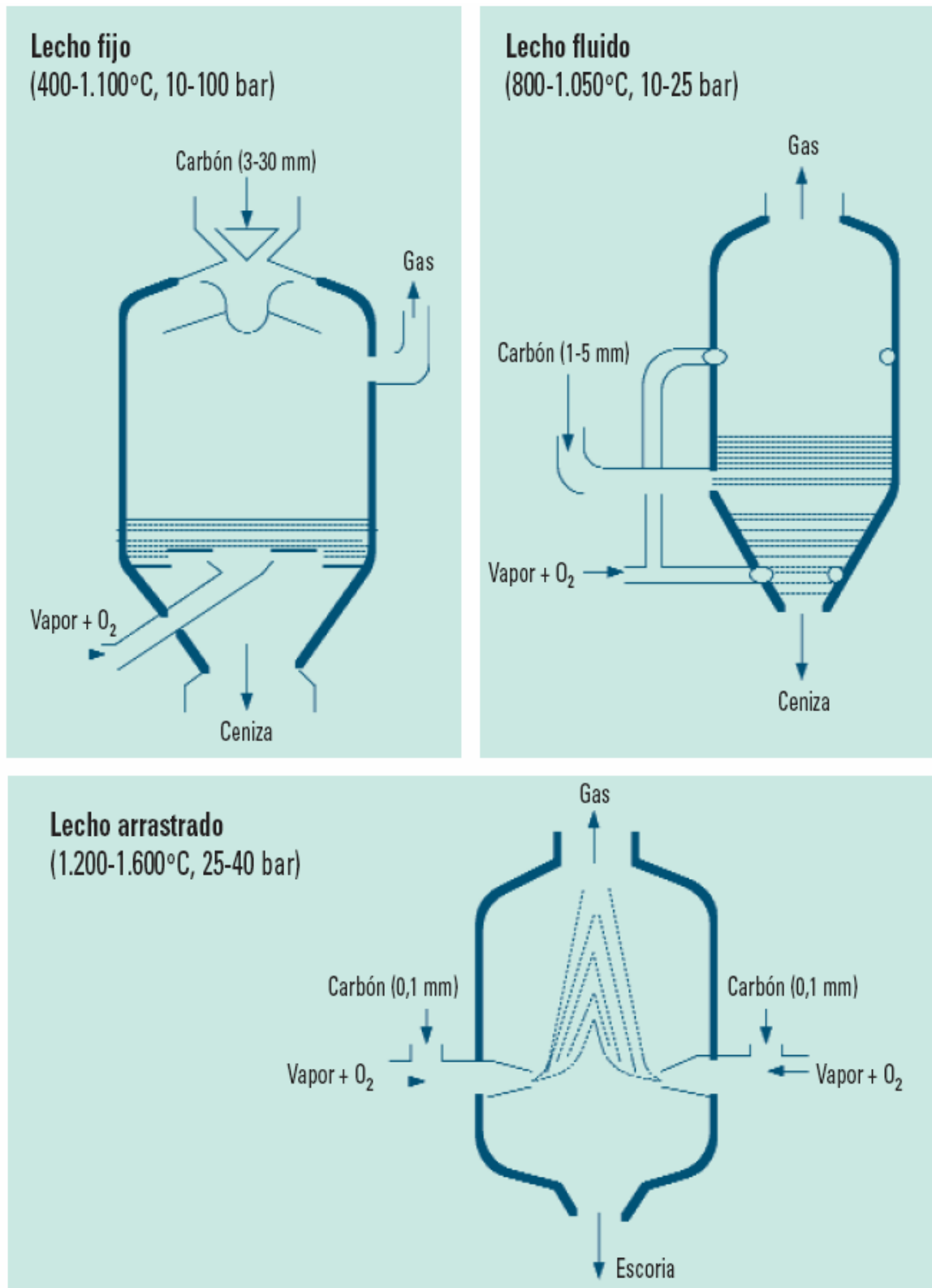


Fig. 3.23. Tecnologías de gasificación: Lecho fijo, lecho fluido y lecho arrastrado

3.2.3. Reformado con vapor de agua

El diagrama de bloques del proceso completo (SMR + WGS) es el siguiente:

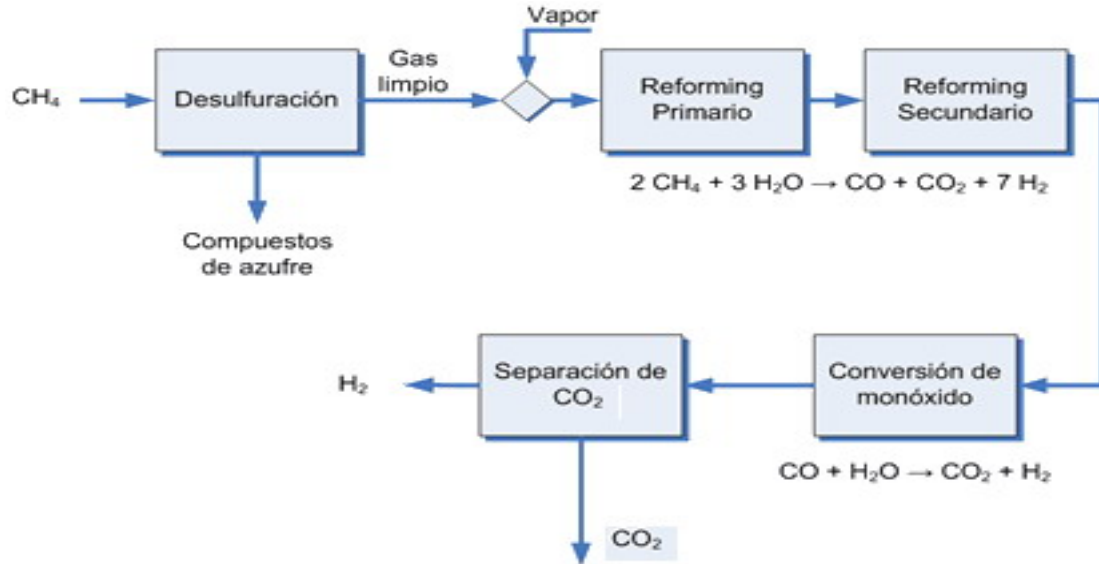


Fig. 3.24. Diagrama de bloques del proceso de reformado con vapor de agua

3.2.3.1. Reformado de CH₄ (SMR)

Los reformadores industriales en plantas de producción de hidrógeno operan típicamente a temperaturas máximas hasta de 850 °C a la salida del proceso. A esta temperatura la presión a la salida del reformador está limitada por las consideraciones metalúrgicas de los tubos y por un valor de presión aproximadamente de 350 Psig (24.5 bar) (que corresponde a una presión de alimentación de alrededor de 400 Psig (29 bar), implicando una caída de presión de 50Psig (4.5 bar)). Las siguientes reacciones fuertemente endotérmicas tienen lugar en el reformador:



De acuerdo con esto, en muchas plantas de hidrógeno los reformadores se diseñan para operar a una presión de 350 Psig (24 bar) en efluente, ya que aunque esto disminuye el grado de conversión de la reacción de reformado, la economía global de la planta es favorecida por tales presiones {38}.

Las altas temperaturas y las bajas presiones favorecen la producción de monóxido de carbono e hidrógeno. Si bien la presión suele venir determinada por los requerimientos del uso final del hidrógeno, siempre se precisan elevadas temperaturas para alcanzar una conversión aceptable. Para alcanzar tales temperaturas (800-900°C) en la zona gaseosa del proceso, los tubos rellenos de catalizador donde tiene lugar la reacción se

encuentran inmersos dentro de la sección radiante de un horno (reformador primario), en el cual el calor se intercambia directamente entre la llama y la superficie del tubo (intercambio radiante).

Según se aprecia en la figura 3.24, el gas libre de azufre se mezcla con el vapor de agua y la mezcla alimenta de forma uniforme a los tubos del reactor de reformado paralelos por medio de un sistema de entrada múltiple ("manifolds"). Los tubos de reformado se encuentran conectados al sistema de entrada por medio de conducciones flexibles denominadas "colas de cerdo" ("pigtailes").

La caída de presión del gas en estas colas de cerdo garantiza una distribución uniforme de la mezcla gas-vapor a través de todos los tubos, fabricados al Cr-Ni para aguantar la presión y temperatura del proceso. El proceso en el tubo de reformado puede dividirse en tres fases: precalentamiento, reacción y sobrecalentamiento.

En primer lugar, la mezcla de vapor y gas se calienta hasta la temperatura de reacción. Dicha reacción es, como ya se ha señalado, altamente endotérmica y el calor necesario debe generarse por combustión. La tercera fase del proceso, que tiene lugar en la parte más baja del tubo de reformado, está constituida por el sobrecalentamiento de los productos y por el ajuste de las condiciones de equilibrio en el gas resultante. Este gas procedente de todos los tubos es recogido por medio de un sistema de salidas múltiples y alimenta posteriormente convertidores.

Los tubos del reformador realizan una doble misión. Por un lado, se encargan de retener el catalizador y los gases de reacción bajo presión y, por otro, aseguran una transferencia de calor eficiente desde el gas de combustión al gas de proceso y al catalizador para promover la reacción. Como los hornos del reformador operan a elevadas temperaturas, la vida de los tubos se encuentra limitada por la resistencia a la rotura de los materiales usados. Se utilizan aleaciones con una elevada resistencia a la rotura puesto que así se logran paredes más finas que permiten una mejor transferencia de calor. Además de la resistencia a la rotura, existen otras propiedades de los materiales que también son deseables como una alta ductilidad, una buena resistencia a la oxidación y a la "carburización" y facilidad para la soldadura. La alimentación entra en el tubo del reformador a través de las "colas de cerdo". Una parrilla de catalizador situada en la parte inferior del tubo se encarga de sujetar el catalizador. A través de las aberturas de la parrilla, el gas de proceso se descarga hacia el sistema de salida múltiple.

Cada tubo del reformador consta de tres o más secciones soldadas ya que la tecnología de fabricación no permite longitudes ilimitadas. Además el calibre de los tubos suele encontrarse rebajado ligeramente en la parte final para eliminar la porosidad inútil, de forma que se logra una pared más uniforme y más delgada. El diseño de un reformador no puede evitar la exposición de los tubos a temperaturas y presiones elevadas, de forma que aquellos operan bajo condiciones críticas. Por ello, a pesar de todas las mejoras en las aleaciones y en la fabricación, los tubos del reformador continúan representando una cuestión delicada y una causa potencial de

fallo, bien cuando se va alcanzando el final de su vida o cuando se produce un sobrecalentamiento excesivo. En el mercado existen diferentes diseños que incluyen conexiones flexibles entre el final de los tubos del reformador y el sistema de salida múltiple. Estas conexiones también reciben el nombre de "colas de cerdo" y deben resistir la máxima temperatura del gas a presión, además de compensar las expansiones térmicas del colector de salida múltiple y de los tubos. El material de construcción disponible para los tubos limita actualmente la temperatura de su superficie a unos 1000 °C, lo que corresponde a una temperatura del gas de proceso (dentro del tubo) alrededor de 920 °C.

A esta temperatura de operación, con una razón de alimentación molar típica vapor de agua/carbono de entre 3 y 5 a una presión moderada, se convierte prácticamente el 98% del metano. Si se pretendiese obtener una mayor conversión de metano, será necesaria una etapa adicional de combustión (reformado secundario). Para ello, el efluente gaseoso del reformador primario se mezcla con cantidades controladas de aire u oxígeno en un vaso recubierto de material refractario y lleno de catalizador.

Otra mejora ampliamente adoptada en el sistema de procesamiento del gas natural es el uso de turbinas de gas que proporcionen oxígeno para la combustión en el horno del reformador primario. La principal razón para la integración de turbinas de gas con quemadores es un ahorro de energía como consecuencia de la recuperación de la entalpía del gas de escape de la turbina para el proceso de calentamiento. Disposiciones de este tipo se han aplicado con éxito en plantas de producción de amoníaco y en plantas petroquímicas de reciente diseño. Sin embargo, existen otros aspectos de esta integración que resultan tan importantes como la mejora que introduce en el aprovechamiento energético; así, la combustión del combustible con el gas de escape deriva en una reducción de la temperatura de llama adiabática de los quemadores disminuyendo la formación de óxidos de nitrógeno en el horno.

De esta forma, la combinación de la turbina de gas y del horno del reformador se convierte en un sistema de combustión muy eficiente con bajas emisiones a la atmósfera.

3.2.3.1.1. Diseño del reformador primario

Los tres tipos de hornos para el reformador primario más utilizados en la industria se diferencian en la posición de los quemadores y el tipo de patrón de flujo:

Hornos con quemadores en la parte superior

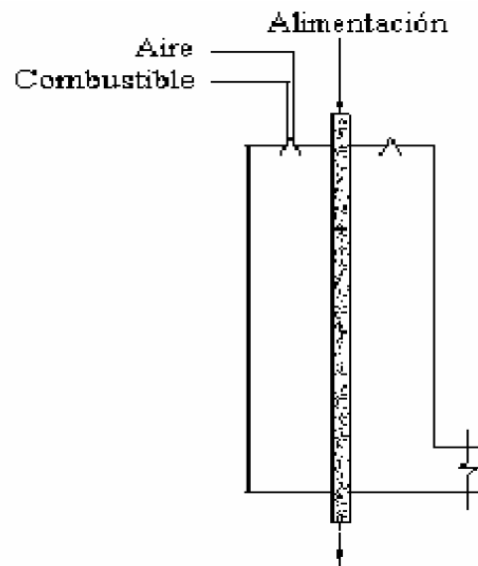


Fig. 3.25. Hornos con quemadores en la parte superior

Se caracteriza por el flujo en isocorriente de los gases de síntesis y de proceso. De este modo se asegura que el enfriamiento máximo debido a la reacción endotérmica se logra en la zona donde el tubo se encuentra expuesto a la máxima radiación de la llama.

A la salida del tubo, donde la mayor parte del metano ya ha reaccionado y el consumo de energía es menor, los gases de combustión están más frío y la temperatura de la superficie del tubo continúa en valores moderados. Esta temperatura de la superficie permanece, por tanto, casi constante, mientras que el flujo de calor varía significativamente a lo largo del tubo.

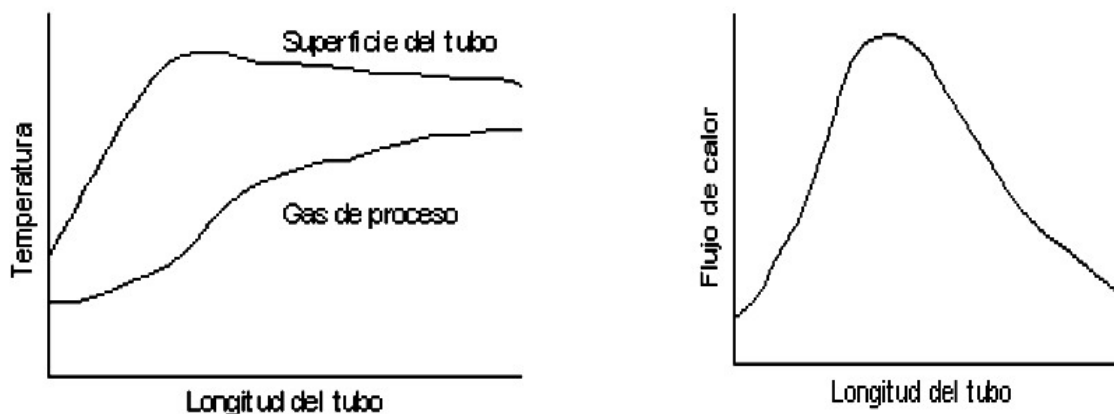


Fig. 3.26. Diagramas de variación de temperatura y de flujo de calor para hornos con quemadores superiores

Hornos con quemadores en la parte inferior

El gas de calentamiento y el gas de proceso fluyen en contracorriente. De esta forma, los flujos máximos de calor se obtienen en la parte inferior del horno, donde también se alcanzan las temperaturas máximas del gas de proceso y donde ha ocurrido prácticamente la totalidad de la conversión del metano. Con este diseño, si se quieren alcanzar altas conversiones, se corre el riesgo de un sobre-calentamiento de la superficie del tubo en la zona final, debido a una absorción insuficiente del calor por parte de la reacción endotérmica que, en ese punto, ya ha tenido lugar de forma casi completa.

Hornos con quemadores laterales

Esta disposición ofrece un flujo de calor muy homogéneo a lo largo de toda la longitud del tubo. Sin embargo, la temperatura de la superficie del tubo alcanza su máximo en la parte más baja de los tubos de reacción; este hecho condiciona la selección del material precisamente en función de la porción que sufre mayor calentamiento.

Los reformadores que responden a este diseño requieren un gran número de quemadores (aproximadamente 4 veces más) si se comparan con los dos modelos anteriores. Este requerimiento se considera una desventaja cuando se utiliza un flujo forzado de aire, como en la integración de turbinas de gas. Además, es preciso un control más cuidadoso del gasto de combustible quemado en el calentamiento.

Por regla general, este tipo de hornos se encuentra dispuesto en dos secciones conectadas normalmente por la parte superior mediante una salida común para el gas de combustión. Cada sección suele constar de dos filas de tubos en "ese" con los quemadores situados a los lados y a diferentes alturas.

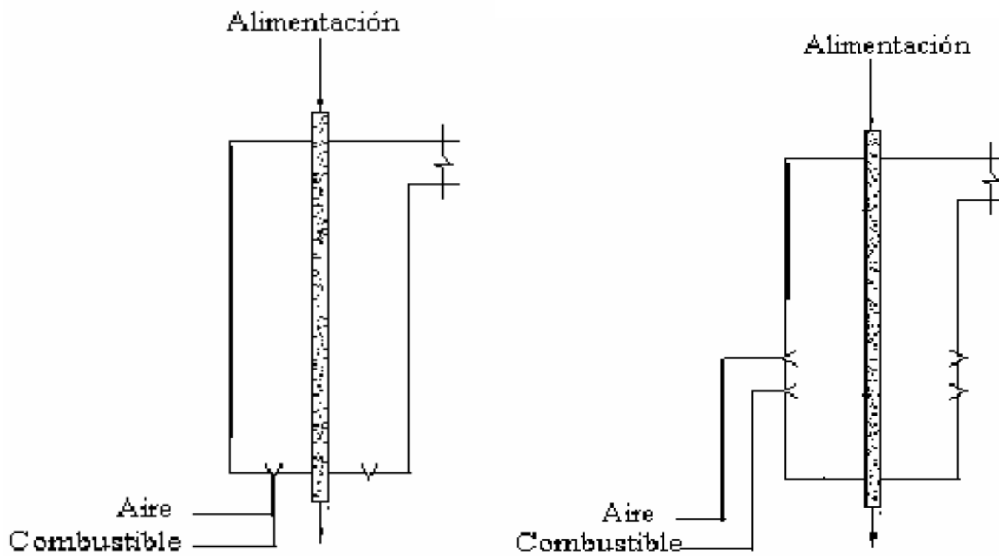


Fig. 3.27. Hornos con quemadores en la parte inferior y laterales

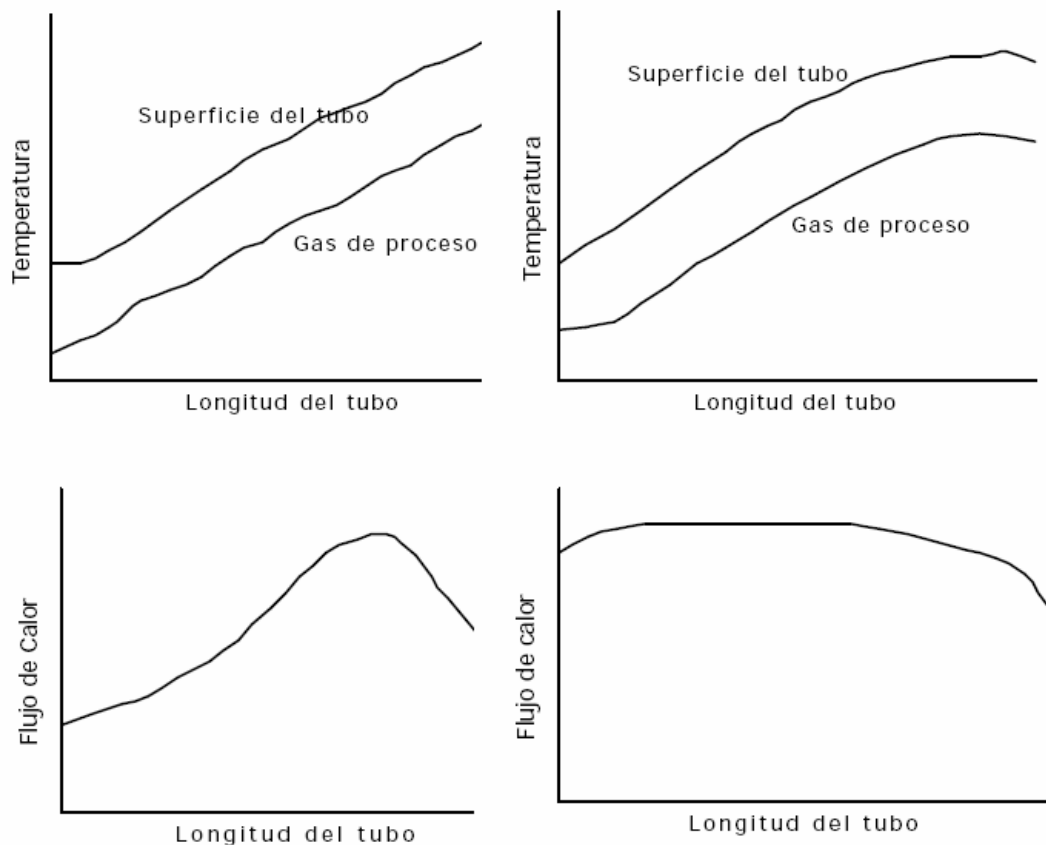


Fig. 3.28. Diagramas de variación de temperatura y de flujo de calor para hornos con quemadores inferiores y laterales

Teniendo en cuenta las características expuestas, se tiende a la utilización de los hornos con quemadores en la parte superior, predominantes especialmente en las instalaciones de gran capacidad,

puesto que combinan el diseño más barato con un mayor abanico de aplicaciones y un horno de menores dimensiones.

Los aspectos más importantes que deben ser tenidos en cuenta a la hora de diseñar el sistema de combustión son los referidos a la liberación del calor, al tamaño de la cámara de combustión y a las temperaturas de precalentamiento.

Por otro lado, el combustible que se puede utilizar en un reformador con vapor se encuentra limitado a aquellos que no atacan las aleaciones con que se construyen los tubos del reformador; así, los combustibles con altos contenidos en azufre, vanadio y sodio ejercen un efecto perjudicial sobre dichos tubos ya que a elevadas temperaturas promueven la corrosión.

En las grandes plantas químicas y petroquímicas, el reformador con vapor está muy integrado con el resto del equipamiento con el fin de optimizar al máximo el aprovechamiento energético. En los reformadores con quemadores en la parte inferior del horno, entre el 55 y el 60% de la energía liberada en la combustión se utiliza como calor necesario para hacer progresar la reacción; por lo que, prácticamente la mitad de la energía inicial permanece disponible en el gas que sale del horno. Es por ello que los grandes reformadores están equipados con una sección de convección encargada de recuperar el calor sensible del gas de escape, de forma que la eficiencia global del reformador se eleva hasta un 85-88%. La aplicación más obvia de esta sección de convección es la de contribuir al precalentamiento de la mezcla metano/vapor y del aire de combustión. Sin embargo, la energía disponible en el gas de escape excede con mucho la necesaria para dicho precalentamiento, por lo que en muchos casos el calor se usa para producir vapor a media o alta presión. Una parte de este vapor se emplea para alimentar el proceso en el reformador; mientras que el resto se exporta, ya que una planta de hidrógeno con una producción de 60000 Nm³/h genera en torno a 50 Tm/h de vapor a alta presión que puede ser derivado hacia otros procesos {38}.

Junto con el calor disponible en los gases de combustión, las plantas convencionales de producción de hidrógeno también pueden recuperar energía a partir del efluente del reformador, el cual normalmente se encuentra a temperaturas superiores a los 800°C. Con esta finalidad, existen calderas especialmente diseñadas para reducir la temperatura del gas hasta unos 300-350°C antes de su entrada en los reactores de conversión de monóxido de carbono. Estas calderas consisten en una especie de tubo recubierto internamente con materiales refractarios que le permite resistir las severas condiciones que se dan a la entrada. Estas calderas son capaces de producir vapor con valores de presión de hasta 60 bares.

Las plantas pequeñas de producción de hidrógeno suelen localizarse en zonas industriales donde existe un bajo nivel de integración entre las diferentes unidades. En estos casos, apenas hay posibilidades de aprovechamiento para el vapor extra generado a partir de la sección de convección del reformador o de las calderas. En tales casos, se suele recurrir a reformadores de combustión presurizados con diseños de tubos

especiales ("regenerative") con la finalidad de reducir la energía disipada durante el proceso de reformado con vapor.

3.2.3.2. Water Gas Shift (WGS)

El hidrógeno del gas de síntesis contiene normalmente altos porcentajes de monóxido de carbono, el cual puede ser utilizado para la producción de monóxido de carbono con un "methane scrubber" o bien para reaccionar con agua produciendo hidrógeno y dióxido de carbono. Esta última reacción se designa comúnmente con la denominación inglesa "water-gas reaction" o "shift conversion":



El carácter exotérmico de esta reacción plantea varias implicaciones. Desde el punto de vista termodinámico, una mayor temperatura provoca la disminución de la conversión. Por el contrario, si se considera el aspecto cinético, todo incremento de la temperatura conduce a un aumento de la velocidad de la reacción.

En las condiciones de equilibrio, la conversión del monóxido de carbono es incompleta si se utilizan reactores adiabáticos y para obtener conversiones más elevadas resulta necesario contar con grandes cantidades de agua.

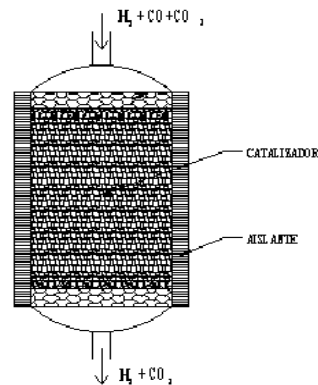


Fig. 3.29. Esquema de un reactor WGS

Por tanto si se dispone de volúmenes elevados de monóxido de carbono, resulta habitual el uso de varios reactores adiabáticos en serie con cambiadores de calor entre ellos. También se podrían utilizar reactores isotérmicos, aunque el grado de conversión sería menor.

En general, y atendiendo a estas cuestiones, existen dos tipos de reactores, como se comentan a continuación.

3.2.3.2.1. Conversión a alta temperatura ("high-temperature conversion")

Este tipo de reactor es válido únicamente para alimentaciones libres de gases ácidos, o sea, exentos normalmente de sulfuro de hidrógeno. Esta limitación se debe a que el compuesto mencionado produce un grave envenenamiento del catalizador usado en esta unidad. Dicho catalizador consiste fundamentalmente en óxido de hierro además de óxido de cromo y de magnesio. Los porcentajes de cada uno de los componentes se aproximan a los siguientes:

Fe₂O₃ 74%

Cr₂O₃ 10%

MgO 0,2%.

El resto de la composición corresponde a compuestos volátiles.

Las sustancias que pueden actuar como venenos de este catalizador son los compuestos de fósforo, el silicio, los sulfuros e hidrocarburos insaturados en presencia de óxidos de nitrógeno (NO_x). Los sulfuros pueden ser tolerados cuando se encuentran por debajo de algunos centenares de ppm.

Para este reactor, las temperaturas de reacción oscilan en un rango comprendido entre los 300 y los 530°C. Aunque en las plantas de reformado con vapor ("steam reforming") normalmente sólo se usa una etapa de alta temperatura.

Al disminuir la concentración de monóxido de carbono, no se utilizará este tipo de reactores, sino que se recurrirá a aquéllos que trabajan a bajas temperaturas.

Este tipo de reactor es apropiado para concentraciones de CO elevadas. Si la concentración es baja, se recurre a los reactores de baja temperatura que mencionan a continuación.

3.2.3.2.2. Conversión a baja temperatura ("low-temperature conversion")

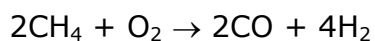
El catalizador que se usa en este tipo de reactores de baja temperatura se encuentra en su forma oxidada y contiene normalmente una mezcla de óxido de cobre y óxido de zinc, además de otros componentes como los óxidos de cromo y de hierro que actúan como estabilizadores. Como soporte, es frecuente la utilización del óxido de aluminio.

El rango de temperaturas a las que opera el reactor está comprendido entre 190 y 260°C. El límite inferior de la temperatura de operación viene determinado por la temperatura de rocío del gas. Por su parte, es la desactivación térmica del catalizador de cobre quien marca el límite superior.

Este tipo de catalizador es muy sensible a los sulfuros, los cuales producen la desactivación incluso cuando su contenido es de 0,1 ppm. De esta manera, habrá que usar un tamaño adecuado de reactor para asegurar que la desactivación del catalizador sea lo menor posible.

3.2.4. Oxidación parcial (POX)

La oxidación parcial (POX, "Partial OXidation") consiste en una oxidación incompleta de un hidrocarburo, por ejemplo gas natural, donde sólo se oxida el carbono (y sólo hasta CO), quedando libre el hidrógeno, según la reacción siguiente. La entalpía estándar de reacción es de -36 kJ/Kmol, siendo por tanto una reacción exotérmica, pudiendo así prescindir de quemadores externos para mantener la temperatura de la reacción {39}.



La reacción se desarrolla con oxígeno puro o con aire en presencia de catalizadores y transcurre a temperaturas superiores a 800°C. La elevada presencia de CO en el gas obtenido presenta el riesgo de deposición de carbono atómico (carbonilla), especialmente si la reacción ocurre a presión elevada, lo que es deseable para lograr reformadores más compactos. Esta carbonilla depositada sobre los catalizadores inhibe la actividad de los catalizadores y por tanto frena el proceso.

El CO formado se puede eliminar oxidándolo para formar CO₂ o bien desplazándolo con agua según la reacción WGS para obtener más hidrógeno y nuevamente CO₂.

El hecho de que la reacción sea exotérmica y de que se active con facilidad abre una expectativa interesante a la POX como medio para producir hidrógeno en aplicaciones de transporte, al poder utilizar así la experiencia de vehículos alimentados con gas natural, aunque en este caso no sería factible la captura de CO₂.

La eficiencia de este proceso de producción de hidrógeno es de alrededor del 70% en grandes producciones industriales.

3.2.5. Reformado autotérmico (ATR)

El reformado autotérmico (ATR, "Auto-Thermal Reforming") es un proceso conocido que se aplica a instalaciones de gran capacidad. Sólo recientemente se ha trasladado esta tecnología a pequeños equipos. Se trata de un método que combina el reformado con vapor (SMR + WGS) y el POX, de modo que el calor liberado en el último se aproveche para el primero, dando lugar a un balance neto nulo de energía.

3.2.6. Comparativa de las tecnologías

TECNOLOGIA	VENTAJAS	DESVENTAJAS
1) SMR (Reformado de metano por vapor)	<ul style="list-style-type: none"> * Amplia experiencia industrial * No requiere oxígeno * Requiere de temperaturas bajas para el proceso * Mejor relación H₂/CO para las aplicaciones de la producción de H₂ 	<ul style="list-style-type: none"> * Relación H₂/CO a menudo más alta de lo requerido cuando se produce también CO * Emisiones de aire muy altas.
2) Reformado por Intercambio de Calor	<ul style="list-style-type: none"> * Tamaño total compacto * La aplicación de la flexibilidad ofrece opciones adicionales para proveer incrementos en la capacidad. 	<ul style="list-style-type: none"> * Experiencia comercial muy limitada * En algunas configuraciones debe ser usada en tándem, es decir acoplada a otra tecnología de gas de síntesis.
3) Reformado en dos Etapas (SMR seguido por un reformador secundario de corrientes de oxígeno)	<ul style="list-style-type: none"> * El tamaño de SMR es más reducido * El contenido de CH₄ en el gas de síntesis puede ser fijado ajustando la temperatura de salida del reformador secundario. 	<ul style="list-style-type: none"> * Complejidad en el proceso de incrementos. * La temperatura del proceso es más elevada que la del SMR. * Usualmente se requiere O₂
4) ATR (Reformador Autotérmico)	<ul style="list-style-type: none"> * La relación H₂/CO a menudo es favorable. * Se requieren procesos con temperaturas más bajas que POX (Oxidación Parcial). * El contenido de CH₄ en el gas de síntesis puede ser fijado ajustando la temperatura de salida del reformador. 	<ul style="list-style-type: none"> * Experiencia comercial limitada. * Requerimiento de O₂
5) POX (Reformado por Oxidación Parcial no catalítico)	<ul style="list-style-type: none"> * No requiere desulfurización de la alimentación * La ausencia de catalizador le permite la formación de carbono y por lo tanto la operación sin vapor y el contenido de CO₂ en el gas de síntesis disminuirá notablemente. * La relación H₂/CO es pequeña y se presenta como una ventaja para las aplicaciones que requieren relaciones menores a 2.0 	<ul style="list-style-type: none"> * La relación de H₂/CO baja es una desventaja para las aplicaciones que requieren relaciones mayores a 2.0 * Temperaturas de operación en el proceso son muy elevadas * generalmente requiere de O₂ * El calor recuperado de las altas temperaturas y la formación de hollín provoca complejidad en el proceso. * El contenido de metano en el gas de síntesis es esencialmente bajo y no es fácilmente modificado para cubrir los requerimientos corriente abajo.

Fig. 3.30. Comparativa entre tecnologías de producción de gas de síntesis {38}

3.3. Captura con Oxi-combustión

3.3.1. Introducción

Esta tecnología de captura de CO₂ se denomina en Oxi-combustión porque se actúa en el propio proceso de combustión y conceptualmente es la más sencilla, ya que simplemente consiste en usar oxígeno como comburente, en lugar del aire (se elimina el nitrógeno del aire). Con ello se consigue que los humos de escape sean prácticamente en su totalidad CO₂

luego, no se necesita proceso de captación complejo. La separación del nitrógeno y el oxígeno se realiza mediante un separador de aire de los cuales existen diferentes tecnologías, algunos muy usados.

Como consecuencia de una combustión en estas condiciones, el gas detenido en la combustión estará constituido por CO_2 y vapor de agua con una pequeña presencia de oxígeno y partículas. La posterior condensación del vapor de agua permite obtener un gas con más de un 90% de CO_2 que permitiría su almacenamiento directo {41}.

Aunque inicialmente este proceso se desarrolló utilizando fuel como combustible, también sería de aplicación para el carbón lo que exigiría un esfuerzo adicional en evitar la entrada de aire en los sistema de alimentación al mismo tiempo que exigiría la implantación de un sistema de eliminación de óxidos de azufre. En todo caso se trata de una tecnología no madura que necesita resolver problemas importantes en el diseño de quemadores y turbinas para oxígeno, inquemados, temperaturas, materiales, etc.

Otro proceso para combustibles gaseosos que también se está desarrollado es el conocido como el de los transportadores metálicos de oxígeno. Como su nombre indica, se trata de usar un metal que en forma de óxido transfiera el oxígeno desde el carburante hasta el combustible. En el reactor de aire se produce la oxidación del metal base (hierro, níquel, cobalto) mientras que en el reactor de combustible se produce la reducción del óxido metálico que aporta el oxígeno necesario para la oxidación del combustible obteniendo CO_2 y agua. La posterior condensación del agua permite obtener el CO_2 con muy alta pureza. Esta tecnología no la contemplaremos por no ser aún viable.

El esquema ilustrativo para una central con ciclo combinado es el de la figura 3.31. En el caso de una central térmica convencional sería similar cambiando la turbina de gas por una caldera.

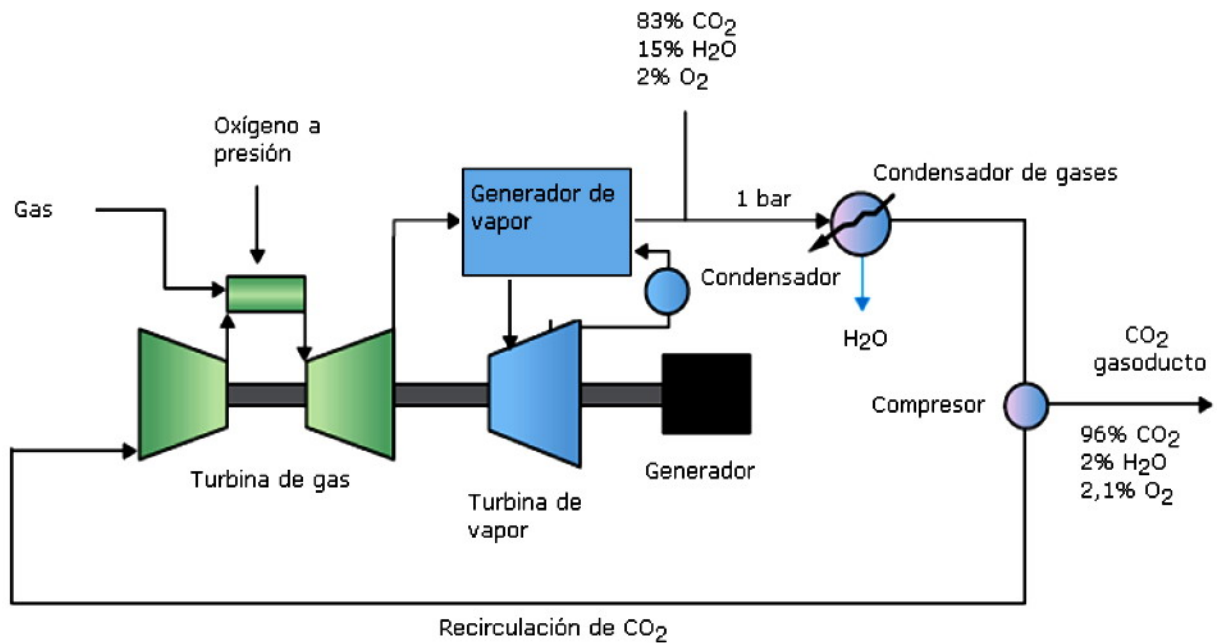


Fig. 3.31. Esquema de una turbina de gas con Oxi-combustión

Lo único a resaltar de un ciclo combinado convencional es la recirculación de gases de escape hacia en compresor, es este caso sólo CO₂, con el objetivo de aumentar el gasto másico que después serán expandidos en la turbina.

3.3.1.1. Composición del aire atmosférico

El aire atmosférico es una mezcla de nitrógeno, oxígeno, gases inertes, dióxido de carbono y vapor de agua. Esta mezcla da como resultado un gas inodoro, incoloro e insípido. Además el aire puede contener polvo y otras impurezas gaseosas, especialmente, en las regiones industriales. La tabla muestra la composición del aire seco, en la que puede apreciarse que la licuación del aire se da a temperaturas muy bajas.

GAS	VOLUMEN (%)	T° Ebullición (°C a 1 atm)	T° Crítica (en °C)	Presión Crítica (atm)
Oxígeno	20,95	-182,97	-118,83	49,71
Nitrógeno	78,09	-195,8	-147,13	33,49
Helio	0,0005	-268,9	-267,9	2,261
Neón	0,0018	-245,9	-228,7	26,86
Argón	0,93	-185,7	122	48,0
Kriptón	0.0001	-153,2	-62,6	54,24
Xenón	0,000009	-109,1	116,6	58,2
Dióxido de Carbono	0,03	-78,2	431,1	73,0

Fig. 3.32. Composición de aire terrestre

3.3.2. Procesos de separación del aire

La separación del aire se realiza tres pasos fundamentales:

Purificación

El aire se puede depurar, separando las impurezas a la temperatura señaladas en la tabla anterior, solidificándose en forma de: hielo, vapor de agua, dióxido de carbono, vapor de agua e hidrocarburos. El más peligroso es el acetileno que al depositarse en los repartidores puede causar explosiones.

Refrigeración

El aire primero se somete a un enfriamiento moderado a una temperatura de -100°C y luego a un enfriamiento profundo a temperatura más bajas hasta alcanzar la temperatura crítica para su licuación.

Rectificación

Una vez obtenido el aire líquido se procede a la destilación fraccionada para producir la separación de sus componentes.

Los componentes más importantes en la separación del aire son el oxígeno y el nitrógeno por ser los de mayor proporción con un 78,09% y 20,95%, respectivamente, pero en la práctica el Argón con un 0,93% no

puede ser ignorado porque hoy en día las plantas han sido modificadas permitiendo recuperar este gas raro por toneladas.

Los demás gases raros constituyentes del aire son Helio, Kriptón y Xenón, están presentes en pequeñas cantidades que tienen puntos de ebullición bastantes lejanos al Oxígeno y Nitrógeno, por lo tanto, no ocasionan complicaciones importantes.

3.3.2.1. Columnas de rectificación

La operación, de estas columnas de rectificación, se fundamenta en la diferencia de las temperaturas de ebullición de las sustancias que las constituyen. Para simplificar el estudio teórico, se suele suponer que el aire se compone sólo de dos sustancias, oxígeno y nitrógeno.

Condensación y Evaporación

Durante la condensación del aire se forma un líquido rico en oxígeno el cuál se licua con mayor facilidad que el nitrógeno (las temperaturas y la composición de las mezclas determinadas por medio del diagrama caracterizan únicamente los momentos iniciales de la ebullición del líquido y de la condensación del gas). Para separar íntegramente ambas sustancias es necesario efectuar la destilación del aire líquido en una columna de rectificación. Así para una temperatura dada de equilibrio entre líquido y vapor el correspondiente punto de la curva superior de la composición de vapor y el punto en el mismo orden sobre la curva inferior de la composición del líquido. Es evidente que una evaporación simple, el vapor será más rico en el componente del punto de ebullición mas bajo (ya que esta presión de vapor es más alta) y el líquido restante será el más rico en el componente del punto de ebullición más alto.

Fraccionamiento

La separación de las mezclas de las sustancias por fraccionamiento pertenece a los procesos básicos de la tecnología química. Este procedimiento está basado en la múltiple evaporación parcial de las mezclas líquidas con condensación parcial de vapor.

Los aparatos para realizar el fraccionamiento se denominan torres de rectificación y estas son columnas (torres) provistas de platos perforados para el paso de vapor y canales denominados bajantes, para enviar el líquido de un plato a otro. En la columna, se desplazan, el líquido y el vapor de mayor temperatura a contra corriente. Para aumentar la superficie de contacto, el vapor pasa a través del líquido, que se encuentra en el plato, en forma de numerosos chorros aislados debido a las perforaciones del plato. Cuando el vapor entra en contacto con el líquido, se desarrolla un proceso de igualación de temperaturas, el vapor se enfría y el líquido se calienta. A consecuencia de esto, se licua el componente menos volátil,

enriqueciendo parcialmente el líquido mientras que el vapor se enriquece con el componente más volátil.

Al pasar al otro plato, el líquido encuentra un vapor más caliente y se enriquece con el componente menos volátil, al condensar una parte de éste. Repitiendo varias veces éstos procesos, en algunos platos se puede llegar a obtener un vapor que contenga solamente el más volátil y en otros, un líquido que contenga solamente el menos volátil.