INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA, INFRAESTRUCTURA Y TERRITORIO (ILATIT)

INGENIERIA DE ENERGIAS

ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL USO DE BIOGÁS COMO COMBUSTIBLE PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR MEDIO DEL THREE REACTORS CHEMICAL LOOPING HYDROGEN PROCESS

CRISTIAN FELIPE ARDILA DURAN

Foz de Iguazu
2024

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA, INFRAESTRUCTURA Y TERRITORIO (ILATIT)

INGENIERIA DE ENERGIAS

ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL USO DE BIOGÁS COMO COMBUSTIBLE PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR MEDIO DEL THREE REACTORS CHEMICAL LOOPING HYDROGEN PROCESS

CRISTIAN FELIPE ARDILA DURAN

Trabajo de Conclusión de Curso presentado al Instituto Latino-Americano de Tecnología, Infraestructura y Territorio de la Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial a la obtención del título de Bacharel en Ingeniería de Energias.

Orientador: Prof. Cesar Adolfo Rodriguez Sotomonte (Doctorado)
Coorientador: Prof. Rodrigo Monteiro Eliott (Doctorado)

Foz do Iguaçu
2024

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

CRISTIAN FELIPE ARDILA DURAN

ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL USO DE BIOGÁS COMO COMBUSTIBLE PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR MEDIO DEL THREE REACTORS CHEMICAL LOOPING HYDROGEN PROCESS

Trabajo de Conclusión de Curso presentado al Instituto Latino-Americano de Tecnología, Infraestructura y Territorio de la Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial a la obtención del título de Bacharel en Ingeniería de Energias.

BANCA EXAMINADORA

_____
Orientador: Prof. (Doctorado) Cesar Adolfo Rodriguez Sotomonte
UNILA

_____
Coorientador: Prof. (Doctorado) Rodrigo Monteiro Eliott
UNILA

_____
Prof. (Doctorado) Luis Evelio Garcia Acevedo
UNILA

_____
Prof. (Pos-Doctorado) Gustavo Adolfo Ronceros Rivas
UNILA

Foz do Iguaçu, 15 de Octubre de 2024.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

Dedico este trabajo a mis familiares, cuya fe inquebrantable en mis sueños y su apoyo constante han sido pilares fundamentales en mi camino académico. Su amor y sacrificio me han inspirado a alcanzar mis metas y a nunca rendirme ante los desafíos.

A mis amigos que se quedaron en mi ciudad natal en Colombia, quienes siempre me han apoyado, incluso desde la distancia. Su amistad ha sido una fuente de fortaleza mientras me adaptaba a una nueva vida en Brasil. También dedico esta tesis a mis amistades adquiridas aquí, sin quienes no hubiera podido alcanzar este logro. Su apoyo y compañerismo han sido fundamentales en este proceso, haciéndolo mucho más enriquecedor.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han contribuido a la realización de este trabajo. En primer lugar, agradezco a mi orientador, César Sotomonte, quien confió en mí y me acompañó a lo largo de este proceso. Su orientación y apoyo han sido fundamentales para el desarrollo de esta investigación, y su dedicación ha dejado una huella imborrable en mi formación académica.

A mis compañeros de estudios, especialmente a Andrés Requena, Cristian Cardoza, Albeiro Pabuena, Henrique Areco, Manuel Rodríguez, Michael Gutiérrez, Carlos Rodríguez y todos los demás que estuvieron en este recorrido. Gracias por compartir este viaje, por los debates enriquecedores y por el apoyo mutuo en los momentos de desafío. Su amistad ha hecho que este proceso sea mucho más significativo.

Quiero también rendir homenaje a las salidas, fiestas, churrascos, charlas y cervezas compartidas con la turma de la quinta. Cada uno de esos momentos se convirtió en un segundo aire cuando las frustraciones hacían parte del camino. La camaradería y el apoyo de cada uno de ustedes han sido fundamentales para mantenerme motivado y con una perspectiva positiva en este viaje.

Agradezco también a mi familia, que ha sido un pilar fundamental en mi vida. Su amor y aliento constante me han dado la fuerza para enfrentar cada obstáculo y perseguir mis sueños, incluso cuando implicaba dejar todo atrás para comenzar de nuevo en Brasil.

Por último, agradezco a todas las personas y organizaciones que facilitaron el acceso a recursos y materiales necesarios para la realización de esta investigación. Su apoyo ha sido invaluable en este proceso.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

“O que prevemos raramente ocorre; o que menos esperamos geralmente acontece.”
Benjamin Disraeli

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

RESUMO

O presente estudo analisa o processo Three Reactors Chemical Looping Hydrogen (T-R CLH) utilizando biogás como combustível, respondendo à necessidade de tecnologias energéticas mais eficientes no contexto do aumento das emissões de dióxido de carbono (CO_2) provenientes da utilização de combustíveis fósseis. Por meio de simulações termodinâmicas no software Aspen Plus, foi avaliado o desempenho do sistema, que inclui um reator de combustível, um reator de vapor e um reator de ar. Os resultados, baseados em 94 configurações válidas, mostraram que a produção de hidrogênio atingiu um máximo de 1,27 kmol/h, com fluxos de ar de 5,68 kmol/h e fluxos de água de 6,72 kmol/h, a uma temperatura do reator de combustível de 672,75 °C. Foi evidenciada uma relação direta entre a produção de hidrogênio e as variáveis operacionais como a vazão de ar, a vazão de água e a temperatura do reator. Este trabalho não só contribui para a compreensão do T-R CLH, como também estabelece uma base para a investigação futura com vista a otimizar esta tecnologia e contribuir para um futuro energético mais sustentável.

Palavras-chave: Three Reactors Chemical Looping Hydrogen (T-R CLH), biogás, produção de hidrogênio, Aspen Plus.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

RESUMEN

Este estudio analiza el proceso Three Reactors Chemical Looping Hydrogen (T-R CLH) utilizando biogás como combustible, abordando la necesidad de tecnologías energéticas más eficientes en el contexto de las crecientes emisiones de dióxido de carbono (CO_2) derivadas del uso de hidrocarburos. Por medio de simulaciones termodinámicas en el software Aspen Plus, se evaluó el funcionamiento del sistema, que incluye un reactor de combustible, un reactor de vapor y un reactor de aire. Los resultados, basados en 94 configuraciones válidas, mostraron que la producción de hidrógeno alcanzó un máximo de 1.27 kmol/h, con flujos de aire de 5.68 kmol/h y de agua de 6.72 kmol/h, a una temperatura del reactor de combustible de 672.75 °C. Se evidenció una relación directa entre la producción de hidrógeno y variables operativas como el flujo de aire, el flujo de agua y la temperatura del reactor. Este trabajo no solo contribuye a la comprensión del T-R CLH, sino que también establece un fundamento para futuras investigaciones que optimicen esta tecnología y contribuyan a un futuro energético más sostenible.

Palabras clave: Three Reactors Chemical Looping Hydrogen (T-R CLH), biogás, producción de hidrógeno, Aspen Plus.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

ABSTRACT

This study analyzes the Three Reactors Chemical Looping Hydrogen (T-R CLH) process using biogas as fuel, addressing the need for more efficient energy technologies in the context of increasing carbon dioxide (CO_2) emissions from hydrocarbon use. Through thermodynamic simulations in Aspen Plus software, the performance of the system, which includes a fuel reactor, a steam reactor and an air reactor, was evaluated. The results, based on 94 valid configurations, showed that hydrogen production reached a maximum of 1.27 kmol/h, with air flow rates of 5.68 kmol/h and water flow rates of 6.72 kmol/h, at a fuel reactor temperature of 672.75 °C. A direct relationship was evidenced between hydrogen production and operating variables such as air flow, water flow and reactor temperature. This work not only contributes to the understanding of the T-R CLH, but also establishes a foundation for future research to optimize this technology and contribute to a more sustainable energy future.

Key words: Three Reactors Chemical Looping Hydrogen (T-R CLH), biogas, hydrogen production, Aspen Plus.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tecnologías utilizadas para la conversión energética de la biomasa. 17
Figura 2 - Panorama del biogás brasilero en los últimos 10 años. 19
Figura 3 - Sectores productores de biogás en Brasil para el año de 2023. 20
Figura 4 - Alternativas comerciales del biogás dependiendo de su concentración de metano presente. 21
Figura 5 - Fuentes y métodos de obtención del hidrógeno. 24
Figura 6 - Panorama mundial de acciones relacionadas al hidrógeno. 26
Figura 7 - Fuentes de producción de hidrógeno en el mundo para el año de 2018. 26
Figura 8 - Potencial del hidrógeno en América Latina. 27
Figura 9 - Esquema del proceso del *Chemical Looping Combustion.* 29
Figura 10 - Procesos de *Chemical Looping Combustion* en función de su materia prima. 30
Figura 11 – Esquema del *Three Reactors Chemical Looping Hydrogen process.* 31
Figura 12 - Esquema del proceso Three Reactors Chemical Looping Hydrogen simulado en Aspen Plus. 39
Figura 13 – Flujo molar de hidrógeno obtenido en función del flujo molar de entrada de aire. 42
Figura 14 – Flujo molar de hidrógeno obtenido en función del flujo de entrada del transportador de oxígeno. 43
Figura 15 – Flujo molar de hidrógeno obtenido en función del flujo de alimentación de agua. 44
Figura 16 – Flujo molar de hidrógeno obtenido en función de la temperatura de operación del reactor de combustible. 46
Figura 17 – Temperaturas de operación y salida de los reactores de combustible y aire. 47
Figura 18 – Obtención de hidrógeno en relación a los flujos de alimentación de agua y transportador de oxígeno. 48

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 - Métodos de obtención del hidrógeno. 24
Tabla 2 - Eficiencias de las principales fuentes de obtención de hidrógeno. 25
Tabla 3 - Parámetros de simulación de diferentes autores en relación al proceso estudiado. ..33
Tabla 4 – Parámetros de simulación. 39
Tabla 5 – Parámetros para la obtención del punto más alto de producción de hidrógeno.....49

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

LISTA DE ABREVIACIONES

AR - Reactor de Aire

CCS - Captura y Almacenamiento de Carbono

CCU - *Carbon capture and utilization*

CLC - *Chemical Looping Combustion*

CLOU - *Chemical Looping with Oxygen Uncoupling*

EGR - Recuperación mejorada del gas natural

EOR - *Enhanced oil recovery*

FR - Reactor de Combustible

iG-CLC - Gasificación del combustible in-situ

OC - Transportador de Oxígeno

Rgibbs - Modelo de Equilibrio Químico basado en la Minimización de la Energía de Gibbs

RKS-BM - Redlich-Kwong-Soave con modificaciones de Boston-Mathias

SR - Reactor de Vapor

SYNGAS - Gas de Síntesis

T-R CLH - Three Reactors Chemical Looping Hydrogen

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN 12

2. OBJETIVOS 15

2.1 OBJETIVO GENERAL 15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 15

3. MARCO TEÓRICO 16

2.1 BIOGÁS 16

2.1.1 Biogás como combustible del CLC 22

2.2 HIDRÓGENO 23
2.3 CHEMICAL LOOPING 28

2.3.1 *Three Reactors Chemical Looping Hydrogen Process* 30

2.3.2 Transportador de oxígeno 36

4. METODOLOGÍA 38

5. ANÁLISIS Y RESULTADOS 42

6. CONCLUSIONES 50

7. CONSIDERACIONES FINALES 51

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 52

ANEXO A 57

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

1. INTRODUCCIÓN

Con el paso de los años la necesidad de implementar tecnologías eficientes para la generación de energía ha aumentado de manera considerable. Principalmente, por el elevado consumo de recursos derivados de hidrocarburos, lo cual resulta en emisiones de gases de efecto invernadero en grandes cantidades a la atmósfera. De acuerdo con el EPA, 2024, "Las concentraciones de dióxido de carbono han aumentado sustancialmente desde el comienzo de la era industrial, aumentando de una media anual de 280 ppm a finales de 1700 a 419 ppm en 2023.", aumentando de manera gradual la temperatura de la Tierra, implicando una disminución en la masa helada en los polos, junto con alteraciones en las condiciones de vida de diversas especies importantes en la biodiversidad del planeta.

El proceso de captación del dióxido de carbono (CO_2) puede presentarse de forma biológica, física o química como efecto natural de algunas especies, sin embargo, su impacto tan solo es notable para periodos prolongados de tiempo, por lo tanto, resultan ser insuficientes para contrarrestar la emisión de este gas (WENNERSTEN; SUN; LI, 2015). En este escenario, han surgido tecnologías para la captura y almacenamiento del dióxido de carbono (CCS) que pueden garantizar la captación de este gas, para evitar el aumento de su concentración en la atmósfera.

Las tecnologías de captura y almacenamiento de carbono (CCS) convencionales son la precombustión, oxicombustión y la postcombustión, definidos en el trabajo de (SALVADOR, 2017) como:

> 1) Precombustión, consiste en eliminar el dióxido de carbono (CO_2) después de convertir un combustible en una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2) para producir un gas de síntesis.
>
> 2) Oxicombustión, es un proceso donde los gases de combustión tienen una alta concentración de dióxido de carbono (CO_2), una vez que el combustible es quemado con oxígeno (O_2) casi puro (alrededor del 95%).
>
> 3) Postcombustión, proceso que puede realizarse con absorción (química y física), adsorción, separación criogénica, separación por membrana, ofreciendo la posibilidad de utilizarse para bajas concentraciones de dióxido de carbono (CO_2) (p. 24,25).

Entre las tecnologías CCS, el *Chemical Looping* se destaca por poseer mayor eficiencia energética del proceso y la flexibilidad, ya que envuelve diversos procesos tanto de combustión (*Chemical Looping Combustion*) para producción de energía eléctrica y calor, cuanto en procesos de reforma destinado a la producción de gas de síntesis (SYNGAS) e/o hidrógeno (H_2)

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

(LABIANO, 2017). De acuerdo con CZAKIERT et al., (2022, p.1) el proceso de *Chemical Looping Combustion* (CLC) generalmente se realiza en un sistema de dos reactores: el reactor de combustión (FR), donde ocurre la quema del combustible, y el reactor de aire (AR), donde se regeneran los transportadores de oxígeno (OC). Durante este proceso, los transportadores de oxígeno pasan por ciclos continuos de oxidación y reducción mientras circulan a través de la unidad CLC combinada. Este enfoque presenta dos beneficios clave en sistemas de generación de energía: elimina la necesidad de unidades convencionales de separación de aire, que requieren energía, y proporciona una separación natural de los gases de escape generados durante la combustión. El gas producido en el reactor de combustión no contiene nitrógeno atmosférico, lo que lo hace casi apto para la captura de carbono (CCS) y/o su utilización comercial (CCU). Por otro lado, el gas emitido del reactor de aire está compuesto principalmente por nitrógeno y oxígeno residual, ambos considerados amigables con el medio ambiente.

Three-reactors Chemical Looping Hydrogen (T-R CLH) es un proceso que involucra tres reactores, los cuales reciben los nombres de reactor de combustible (FR), reactor de vapor (SR) y reactor de aire (AR). El proceso de T-R CLH es el mejor método para capturar dióxido de carbono (CO_2) en el reactor de combustible, permitiendo la producción de *SYNGAS* y/o hidrógeno dependiendo de los flujos de alimentación del transportador de oxígeno modificando los flujos de alimentación del transportador de oxígeno (WANG et al., 2023).

En términos de evolución de la tecnología del *Chemical Looping* ha obtenido gran avance en los últimos veinte años, puesto que existen alrededor de trece plantas piloto para la utilización de combustibles gaseosos, tres plantas para la utilización de combustibles líquidos y dieciocho plantas para la utilización de combustibles sólidos (LABIANO, 2017). Es importante resaltar que el uso de biocombustibles cuenta con el valor agregado de producir emisiones negativas de dióxido de carbono (CO_2), una vez que este gas es capturado y almacenado en la salida del reactor de reducción, para finalmente ser absorbido por medio de procesos biológicos para la producción del biocombustible.

El presente trabajo tiene como objetivo analizar el potencial y el funcionamiento del proceso de Three-reactors Chemical Looping Hydrogen (T-R CLH) para la producción de hidrógeno utilizando el biogás como combustible. Para ello fue realizada una investigación básica, analizando diferentes trabajos relacionados y fundamentando los resultados por medio de la simulación del proceso en el software Aspen Plus variando parámetros como los flujos de

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

alimentación de agua, aire, transportadores de oxígeno, además del análisis de las temperaturas de salida de los reactores de reducción y oxidación para entender el funcionamiento térmico del proceso.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar el potencial y el funcionamiento del proceso de Three-reactors Chemical Looping Hydrogen (T-R CLH) para la producción de hidrógeno utilizando el biogás como combustible.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modelar el sistema para el proceso T-R CLH de forma confiable, para garantizar resultados acordes al marco teórico utilizado en este trabajo.
- Determinar la influencia de los flujos de alimentación en la producción de hidrógeno por medio del proceso T-R CLH.
- Identificar el potencial del biogás como combustible para el proceso T-R CLH.
- Comprender el comportamiento térmico de los reactores.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

3. MARCO TEÓRICO

Esta sección cuenta con la base y sustentación teórica de los temas expuestos en este trabajo, tales como: el biogás, el cual será utilizado como fuente de combustible en el proceso estudiado; el hidrógeno, el cual corresponde al producto esperado; el proceso general del *Chemical Looping*, para comprender la esencia del funcionamiento de esta tecnología de captura de carbono; y finalmente el *Three Reactors Chemical Looping Hydrogen process*, ya que corresponde a la tecnología derivada del *Chemical Looping* estudiada para producción de hidrógeno.

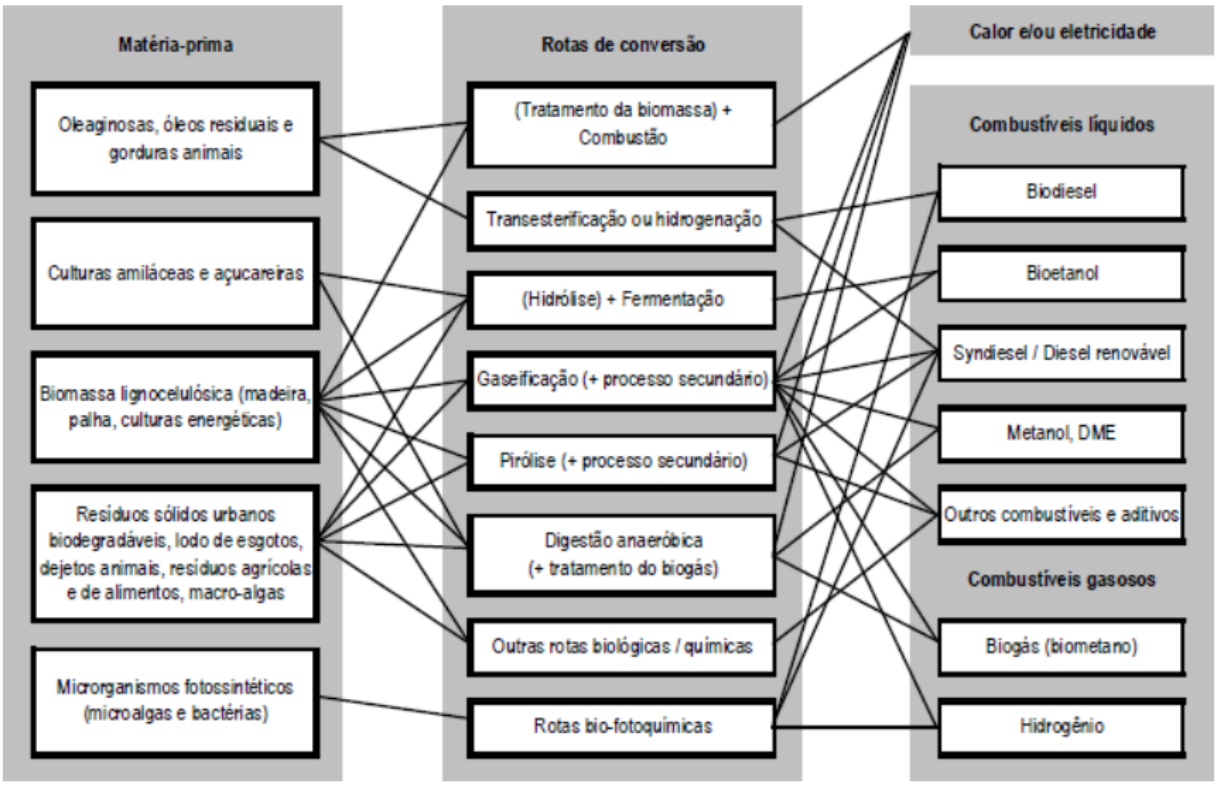
2.1 BIOGÁS

De acuerdo con la Asociación Brasileña del Biogás (ABiogás), el biogás puede ser definido como un gas bruto producido naturalmente por la descomposición de residuos y efluentes orgánicos. BHARATHIRAJA et al., (2018, p. 571) determina que "El biogás se compone principalmente de metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO2) con pequeñas cantidades de hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S), oxígeno (O_2), agua (H_2O) e hidrocarburos saturados (es decir, etano, propano)."

Para realizar la transformación de la energía contenida en la biomasa es necesario el uso de un biodigestor, definido por SALOMON, (2007, p.11) como "un ecosistema donde los microorganismos convierten la materia orgánica en metano, gas carbónico, ácido sulfúrico, amoniaco y células bacterianas." La figura 1 está relacionada con las diferentes tecnologías empleadas para la transformación de la energía contenida en la biomasa, junto con los diferentes productos en cada uno de los procesos.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

Figura 1 - Tecnologías utilizadas para la conversión energética de la biomasa.



Fuente: DUFRAYER et al., (2017, p.15, *apud* ZANETTE, 2009, p.2)

ZANETTE, (2009, p.2) menciona que “entre las tecnologías expuestas en la figura 1, es importante resaltar que la digestión anaerobia es la más utilizada para la obtención del biogás, ya que su objetivo es el tratamiento de residuos efluentes orgánicos, previniendo efectos contaminantes en el ambiente.

ACOSTA; OBAYA ABREU, (2005, p.36) definen la digestión anaerobia como “una fermentación microbiana en ausencia de oxígeno que da lugar a una mezcla de gases (principal mente metano y dióxido de carbono), conocida como "biogás" y a una suspensión acuosa o "lodo" que contiene los microorganismos responsables de la degradación de la materia orgánica”.

Según HIJAZI et al., (2016, p.1294) existen diversos formatos de sistemas de generación de biogás en todo el mundo, variando en tamaño de planta, materia prima para la producción, región geográfica e infraestructura. Los sistemas de generación que se encuentran en Europa tienden a tener un alto nivel técnico. En todos los sistemas, la biomasa proveniente de la agricultura o los residuos son la principal fuente de producción, aunque existen plantas que combinan residuos orgánicos sólidos provenientes de la industria o de centros urbanos.

En unidades de producción de pequeña escala, comunes en China, el principal uso del biogás es para el calentamiento o la cocción, mientras que en unidades mayores el biogás es

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

utilizado principalmente para la cogeneración, definida como la conversión del biogás en energía eléctrica y calor. En ambas escalas, la utilización del biogás substituye el uso de combustibles fósiles, además de reducir emisiones de gases de efecto estufa en la atmósfera provenientes de los residuos que son utilizados en la digestión anaerobia (ZANETTE, 2009).

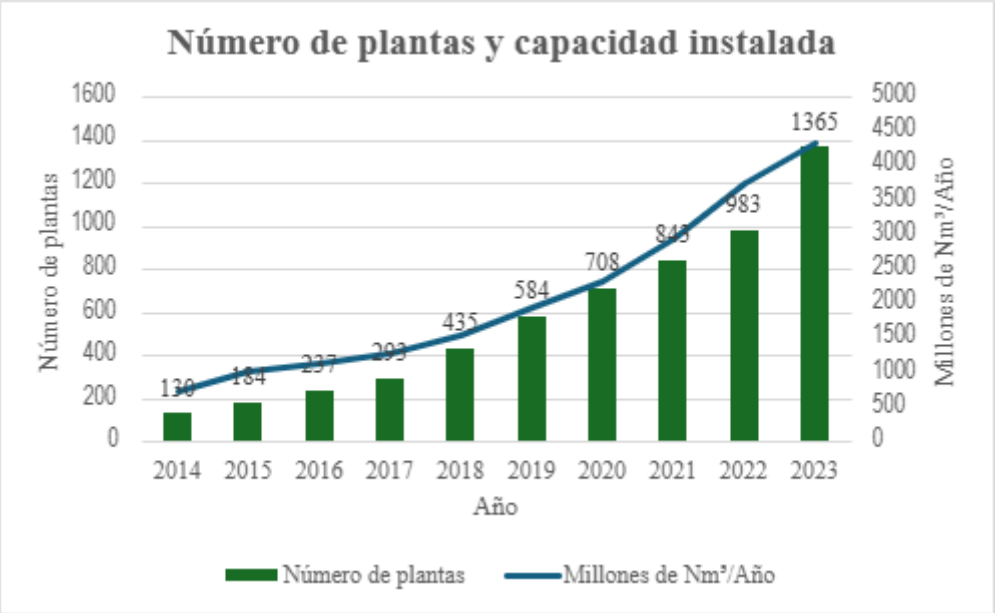
Según autores como BARÓN MORENO; CONTRERAS GARCÍA, (2020, p.94), "países como Alemania han decidido adoptar políticas que incentiven la producción de electricidad por medio de biodigestores, es así como pequeños agricultores reciben un pago por cada kWh producido y entregado a las empresas encargadas".

Otro ejemplo europeo corresponde a Suecia, que se ubica como uno de los países con mayor índice de reciclaje en el mundo, donde su eficiencia en la producción de biogás puede notarse con la capacidad de importar desechos del Reino Unido, Italia, Noruega e Irlanda para ser quemados en sus plantas (ECOO SFERA, 2022). Según HUCH DUARTE et al., 2022, en el Brasil, los primeros estudios relacionados con la utilización del biogás fueron datados en el año de 1979 por causa de la crisis del petróleo. La Granja do Torto, ubicada en Brasília, obtuvo uno de los primeros biodigestores del país. A partir de ese momento, el Gobierno Federal empezó a desarrollar el Programa de Movilización Energética (PME), estimulado por el bajo costo y la simplicidad de los materiales utilizados en la construcción de los biodigestores en áreas rurales. Los autores HUCH DUARTE et al., 2022, muestran que la tecnología de producción de biogás no tuvo una relevancia considerable en el periodo que comprendió los años de 1970 al 2010, a partir de ese año el biogás ha sido empleado en la producción de energía, considerándose como un activo energético y no como un pasivo ambiental.

De acuerdo con los datos entregados por el CIBiogás en su informe sobre el panorama del biogás en Brasil para el año 2023, fueron contabilizadas 1365 plantas de biogás en el país, presentando un crecimiento del 32% (equivalente a 338 plantas nuevas) en relación al año 2022, donde el 95% (1324 plantas) están en operación y con aprovechamiento energético, el 4% (48 plantas) están en fase de implantación y el 1% (46 plantas) están en fase de reforma. La figura 2 presenta la evolución del sector en los últimos 10 años, colocando en evidencia el número de plantas y la capacidad instalada.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

Figura 2 - Panorama del biogás brasilero en los últimos 10 años.



Fuente: Adaptado de CIBIOGAS, 2023.

Según el informe del CIBiogás, el uso del biogás para el año de 2023 fue distribuido en 4 sectores: 1) energía el eléctrica, donde fueron operadas 1184 plantas (86% del total de plantas) y un volumen de producción de 2359 millones de m^3 en condiciones ambientales (57% del volumen de producción total); 2) energía térmica, donde fueron operadas 128 plantas (9% del total de plantas) y un volumen de producción de 166 millones de m^3 en condiciones ambientales (4% del volumen de producción total); 3) biometano y GNR, donde fueron operadas 47 plantas (3% del total de plantas) y un volumen de producción de 1712 millones de m^3 en condiciones ambientales (37% del volumen de producción total); 4) energía mecánica, donde fueron operadas 6 plantas (0.7% del total de plantas) y un volumen de producción de 7.5 millones de m^3 en condiciones ambientales (0.1% del volumen de producción total). La figura 3 presenta un esquema que representa los sectores involucrados en el informe sobre el panorama de biogás en Brasil, dejando en evidencia el número de plantas y el volumen de producción.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

Figura 3 - Sectores productores de biogás en Brasil para el año de 2023.

Fuente: Adaptado de CIBIOGAS, 2023.

En Brasil son destacados 10 estados con mayor desarrollo en relación al biogás, los cuales presentaron el siguiente panorama en el año de 2023, conforme a la información suministrada por el CIBiogás:

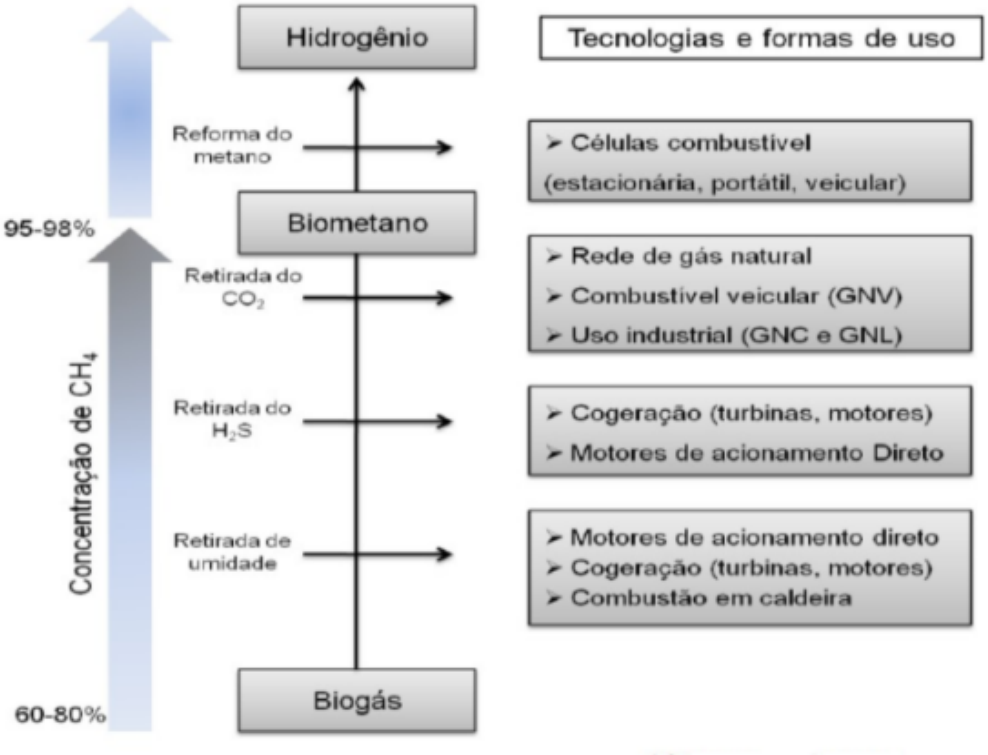
- Estado de Paraná (PR): Hasta el año de 2022 presentaba 262 plantas, para el 2023 fueron implantadas 142 plantas nuevas, correspondiendo a un crecimiento del 54%.
- Estado de Minas Gerais (MG): Hasta el año de 2022 presentaba 280 plantas, para el 2023 fueron implantadas 68 plantas nuevas, correspondiendo a un crecimiento del 24%.
- Estado de Santa Catarina (SC): Hasta el año de 2022 presentaba 105 plantas, para el 2023 fueron implantadas 17 plantas nuevas, correspondiendo a un crecimiento del 16%.
- Estado de São Paulo (SP): Hasta el año de 2022 presentaba 87 plantas, para el 2023 fueron implantadas 30 plantas nuevas, correspondiendo a un crecimiento del 34%.
- Estado de Goiás (GO): Hasta el año de 2022 presentaba 77 plantas, para el 2023 fueron implantadas 34 plantas nuevas, correspondiendo a un crecimiento del 44%.
- Estado de Mato Grosso do Sul (MS): Hasta el año de 2022 presentaba 59 plantas, para el 2023 fueron implantadas 24 plantas nuevas, correspondiendo a un crecimiento del 41%.
- Estado de Rio Grande do Sul (RS): Hasta el año de 2022 presentaba 57 plantas, para el 2023 fueron implantadas 22 plantas nuevas, correspondiendo a un crecimiento del 39%.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

- Estado de Mato Grosso (MT): Hasta el año de 2022 presentaba 57 plantas, para el 2023 fueron implantadas 5 plantas nuevas, correspondiendo a un crecimiento del 9%.
- Estado de Rio de Janeiro (RJ): Hasta el año de 2022 presentaba 15 plantas, para el 2023 fueron implantadas 4 plantas nuevas, correspondiendo a un crecimiento del 27%.
- Estado de Pernambuco (PE): Hasta el año de 2022 presentaba 12 plantas, para el 2023 fueron implantadas 2 plantas nuevas, correspondiendo a un crecimiento del 17%.

Según autores como BONATTO DE MELO, 2023, el uso del biogás como vector energético es recomendado desde el punto de vista ambiental y económico. El potencial energético del biogás está directamente relacionado con la cantidad de metano presente. La figura 4 presenta las formas de uso comercial del biogás en función de la concentración de metano en su composición, además de las funciones de los componentes separados por medio del tratamiento y purificación del biogás.

Figura 4 - Alternativas comerciales del biogás dependiendo de su concentración de metano presente.



Fuente: BONATTO DE MELO, 2023

La decisión sobre el tipo de aplicación empleada para el biogás es determinada a partir de un análisis de demandas energéticas de la planta y del entorno, considerando los datos sobre

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

qué tipo de energía es consumida, la cantidad, el costo y la demanda. De esta forma es posible decidir la mejor alternativa técnica para el aprovechamiento del biogás (BONATTO DE MELO, 2023).

2.1.1 Biogás como combustible del CLC

La tecnología del *Chemical Looping* aparece como una alternativa versátil para aprovechar el biogás como combustible. Autores como CABELLO et al., 2023 han mostrado en su trabajo el funcionamiento del proceso *Chemical Looping Combustion* y el proceso *Chemical Looping Reformer* utilizando biogás como combustible, obteniendo un 86% de eficiencia en la combustión del metano y un 55% de eficiencia de conversión del metano en SYNGAS e hidrógeno respectivamente.

Por otro lado, el trabajo presentado por CABELLO et al., 2023, citan como una de las principales ventajas del *Chemical Looping Combustion* del biogás en comparación con las tecnologías convencionales de combustión del biogás, la alimentación directa del biogás, evitando el pretratamiento del biogás, normalmente costoso. Otra ventaja de este proceso es que la energía neta liberada es la misma que en la combustión convencional del biogás, por lo que puede utilizarse para producir calor/electricidad.

Autores como PISO et al., 2023, por medio del software ASPEN PLUS, realizaron simulaciones del proceso del *Chemical Looping reformer* utilizando biogás como combustible para analizar la producción de SYNGAS, obteniendo valores altos para la eficiencia de conversión del metano (93%) y dióxido de carbono (87%), de esta forma sugieren que el biogás no sólo es adecuado para la conversión directa en SYNGAS, sino que puede ser un precursor importante de una amplia variedad de productos finales.

Otro ejemplo del uso del biogás como combustible del *Chemical Looping* es suministrado en el trabajo de los autores MARTÍNEZ-RAMÓN et al., 2024, donde por medio de una simulación en ASPEN PLUS analizaron el ciclo de vida de un proceso de producción de hidrógeno, el cual constaba del *Chemical Looping Dry Reforming of Methane* (CLDRM), cuyos resultados fueron comparados con un proceso de reforma a seco de metano común. Los autores concluyen que es posible obtener hidrógeno aprovechando el biogás como combustible, disminuyendo las emisiones de metano que ocurren en las fugas de las plantas de digestión anaerobia.

El autor GONZÁLEZ MARTÍN, 2018, presentó en su trabajo un proyecto de un sistema energético renovable que fuera económicamente viable para el Hospital 12 de octubre en España, una de las alternativas estudiadas fue el uso del biogás como combustible en un proceso de

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

Chemical Looping Combustion (CLC). El autor concluye que la tecnología de CLC aquí vista resulta interesante desde el punto de vista del rendimiento energético, ya que ofrece un gran aprovechamiento del combustible. Sin embargo, su madurez es insuficiente para su uso actual en una instalación de altas potencias térmicas, por lo que es necesario investigar más para desarrollar nuevos materiales, sobre todo en aspectos de portadores de oxígeno, donde aún es imperativo disponer de aquellos que respeten todos los aspectos necesarios para su futura utilización.

2.2 HIDRÓGENO

Según AHMAD; ALI; RAHIM, (2021, p.3) el hidrógeno es visto como un combustible secundario sumamente beneficioso para utilizar eficazmente todo el potencial de los recursos renovables intermitentes. El hidrógeno posee el valor calorífico más alto frente a otros combustibles derivados del petróleo disponibles en el mercado, y, lo que es más relevante, su producto de combustión es solamente agua. En la actualidad, cerca del 95% del hidrógeno proviene de combustibles fósiles, siendo el gas natural reformado el productor de la mayor cantidad de palma, con un 68%, debido a la rentabilidad del gas natural reformado, y luego, el carbón. Solo un porcentaje menor al 5% del hidrógeno se ha producido a partir de fuentes de energía renovable.

El hidrógeno molecular (H_2) es un combustible que, cuando se combina con el oxígeno, produce una gran cantidad de energía (120 MJ/kg) y agua. Sin embargo, se requiere una cantidad de energía considerable para extraerlo de otros compuestos. La energía se almacena en la molécula de hidrógeno en forma de enlaces químicos, y una parte de ella puede recuperarse posteriormente mediante la combustión y por procesos electroquímicos (ARES et al., 2019).

La cantidad de energía liberada durante la reacción del hidrógeno es aproximadamente 2,5 veces la potencia de combustión de un hidrocarburo (gasolina, gasóleo, metano, propano, etc.). La reforma del vapor, que utiliza energía térmica para separar el carbono y el hidrógeno contenido en metano o metanol, es la forma más utilizada en el mundo para la producción de hidrógeno en escala industrial (FERNANDA et al., 2021). La tabla 1 está conformada por los diferentes métodos de obtención del hidrógeno, además de cada una de las materias primas envueltas en los procesos.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

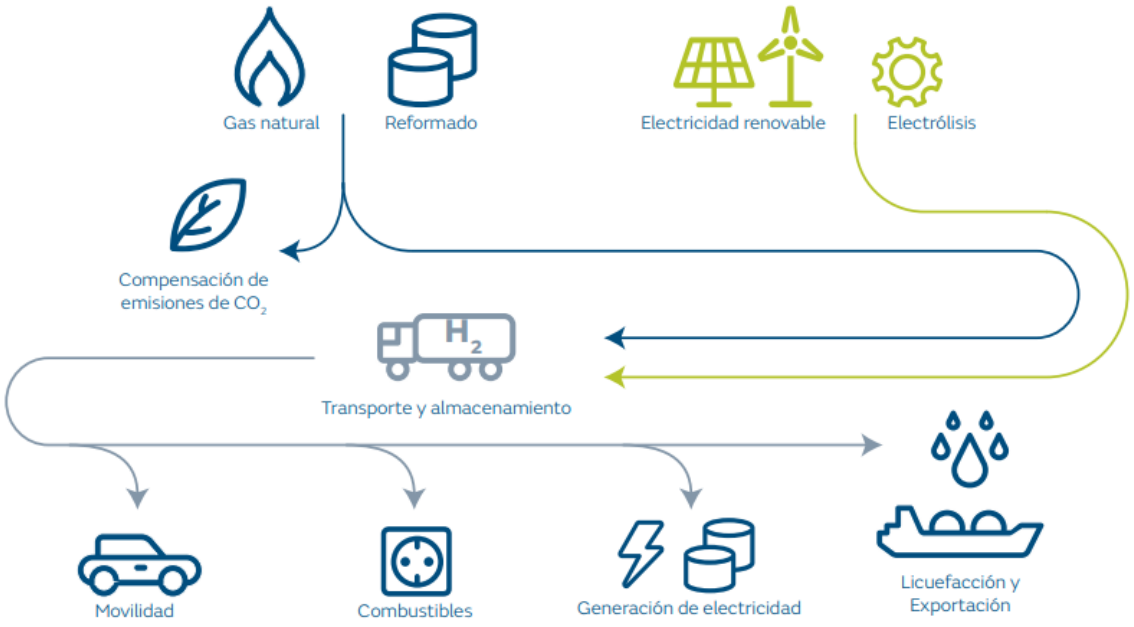
Tabla 1 - Métodos de obtención del hidrógeno.

MÉTODO	PROCESO	MATERIA PRIMA
Térmico	Reformados con vapor	Gas natural
	Termólisis	Agua
	Pirólisis	Biomasa / Gas natural
	Gasificación	Biomasa / Carbón
Electroquímico	Electrólisis	Agua
	Fotoelectroquímico	Agua
Biológico	Fotobiológico	Agua y algas
	Fermentación	Productos / Bacterias
	Digestión anaeróbia	Biomasa

Fuente: Adaptado de RAMÓN et al., 2020

La producción mundial de hidrógeno es de unos 70 Mt (millones de toneladas), de las cuales el 99 % son a través de la reforma de gas natural, que genera unas emisiones anuales de 830 $MtCO_2$ (millones de toneladas de dióxido de carbono) (RAMÓN et al., 2020). Actualmente, la Ley nº 14.948, sancionada el 2 de agosto de 2024, establece las bases legales para la definición de la industria de baja emisión de carbón (Hidrogeno sustentable). La figura 5 fue utilizada para presentar en forma de esquema los métodos de obtención del hidrógeno mencionados.

Figura 5 - Fuentes y métodos de obtención del hidrógeno.



Fuente: RAMÓN et al., 2020.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

Otros autores como JIMÉNEZ SÁEZ, 2020, por medio de su investigación menciona la importancia de tener en cuenta la eficiencia de cada uno de los procesos de obtención del hidrógeno, por ejemplo, los procesos a base de agua se caracterizan por presentar mayor pureza en el hidrógeno producido, debido a que los a base de hidrocarburos suelen implicar trazas de monóxido de carbono debido a la clase de reacciones que se llevan a cabo en sus reactores.

En la tabla 2, JIMÉNEZ SÁEZ, 2020, recopila cada una de las tecnologías de producción de hidrógeno utilizadas actualmente en la industria proporcionando la principal fuente que requieren, es decir su materia prima, y se otorga un rango típico de eficiencias alcanzables.

Tabla 2 - Eficiencias de las principales fuentes de obtención de hidrógeno.

TECNOLOGÍA	MATERIA PRIMA	EFICIENCIA [%]
Reformado de vapor	Hidrocarburos	70-85
Oxidación parcial	Hidrocarburos	60-75
Reformado auto-térmico	Hidrocarburos	60-75
Reformado de plasma	Hidrocarburos	9-85
Gasificación de biomasa	Biomasa	35-50
Reformado de fase acuosa	Carbohidratos	35-55
Electrólisis	Agua	50-70
Termólisis	Agua	50-70
Fotolisis	Agua	0.5

Fuente: Adaptado de JIMÉNEZ SÁEZ, (2020, p.12, *apud* FÚNEZ GUERRA; REYES-BOZO, 2019, e IRENA, 2018)

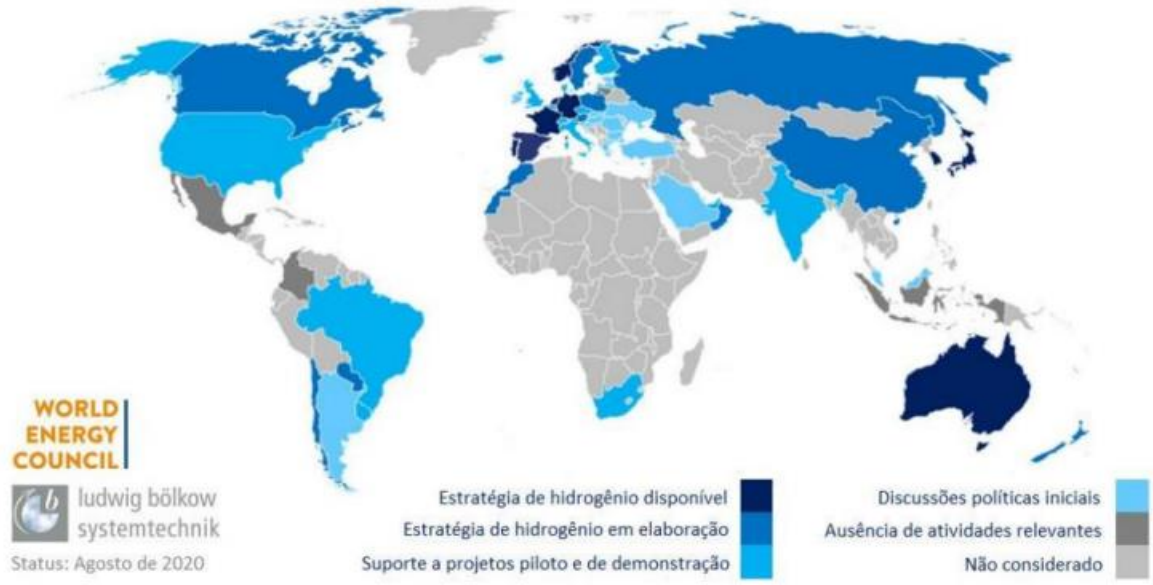
En este resumen propuesto por el autor (JIMÉNEZ SÁEZ, 2020), se demuestra que, aunque las tecnologías basadas en hidrocarburos son las más eficientes, las tecnologías más limpias siguen siendo competitivas debido a su característica de no producir subproductos indeseados. Por lo tanto, no implican costos adicionales de captación o tratamiento de gases, ni están sujetas a penalizaciones como los impuestos al carbono. De hecho, un ciclo de producción libre de carbono podría eventualmente resultar en el desplazamiento de tecnologías más contaminantes. Existe una variedad de formas de fomentar las tecnologías sin emisiones, como los bonos de carbono, lo que se presenta como una ventaja económica.

Se puede observar en la figura 6, los diferentes países que están desarrollando iniciativas para fomentar la transición energética a la era del hidrógeno, es importante notar que Brasil

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

es uno de los países que está incursionando en proyectos piloto con relación a este vector energético.

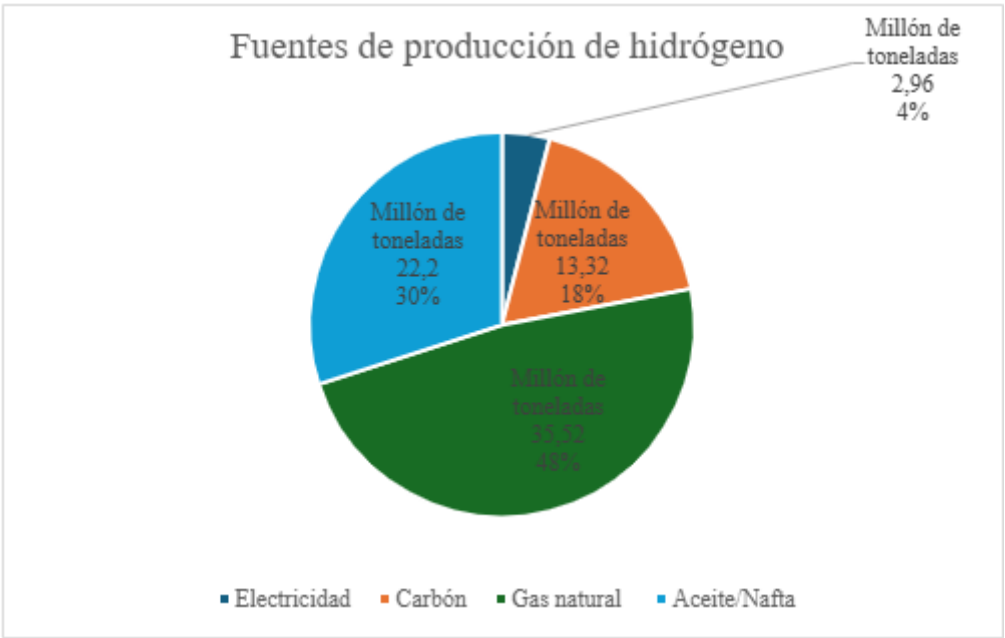
Figura 6 - Panorama mundial de acciones relacionadas al hidrógeno.



Fuente: SILVA, (2022, p.22. *apud* World Energy Council/LBS GmbH, 2020).

Sin embargo, la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles en 2020, emitió la misma proporción de CO_2 que la unión de Indonesia y Estados Unidos. Así que es importante que haya una transición de sus medios de producción para una producción más limpia y sostenible (SILVA, 2022), tal como puede observarse en la figura 7.

Figura 7 - Fuentes de producción de hidrógeno en el mundo para el año de 2018.



Fuente: Adaptado de SILVA, (2022, p.22. *apud* IEA, 2019a).

Según OLIVEIRA, (2022, p.10) la necesidad de hidrógeno en América Latina

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

podría experimentar un incremento considerable hasta 2030, propulsado principalmente por el desarrollo económico. Sin embargo, las políticas medioambientales podrían influir menos en la necesidad de nuevas aplicaciones. El Instituto de las Américas realizó un análisis del potencial del hidrógeno (H_2) en América Latina, considerando varios elementos, como la existencia de normativas, el mercado interno y la demanda, entre otros.

Según la figura 8, Brasil obtuvo indicadores favorables.

Figura 8 - Potencial del hidrógeno en América Latina.

Itens analisados em relação ao H2	Argentina	Brasil	Chile	Colômbia	Uruguai	Equador	Peru	Trindade e Tobago	Costa Rica	Paraguai
Marco regulatório	Não existe	Em progresso	Em progresso	Em progresso	Em progresso	Em progresso	Não existe	Em progresso	Em progresso	Em progresso
Mercado interno e demanda	Existe	Existe	Existe	Existe	Existe	Existe	Existe	Existe	Existe	Existe
Grandes centros industriais para uso de H_2	Existe	Existe	Em progresso	Existe	Não existe	Em progresso	Em progresso	Em progresso	Em progresso	Em progresso
Infraestrutura para transporte	Não existe	Em progresso	Em progresso	Não existe	Em progresso	Não existe	Não existe	Não existe	Não existe	Não existe
Excesso de energia verde para usar na eletrólise	Não existe	Em progresso	Existe	Não existe	Existe	Em progresso	Não existe	Não existe	Existe	Existe
Grande indústria de petróleo e gás para apoiar o hidrogênio azul	Existe	Existe	Não existe	Existe	Não existe	Em progresso	Em progresso	Existe	Não existe	Não existe
Habilidades da força de trabalho	Em progresso	Em progresso	Não existe	Não existe	Não existe	Não existe	Não existe	Em progresso	Em progresso	Não existe
H2 azul ou cinza em produção	Existe	Existe	Existe	Em progresso	Existe	Não existe	Existe	Não existe	Não existe	Não existe
H2 verde em produção	Existe	Existe	Existe	Não existe	Em progresso	Não existe	Não existe	Não existe	Em progresso	Não existe
Apoio do governo	Em progresso	Existe	Existe	Em progresso	Existe	Em progresso	Em progresso	Existe	Existe	Existe

Fuente: OLIVEIRA, (2022, p.10, *apud* IAmericas, 2021).

La producción de hidrógeno en Brasil está concentrada en los sectores de refinación y fertilizantes, en general, utilizando procesos con alta emisión de CO_2. Según autores como (OLIVEIRA, 2022), Brasil sigue la tendencia global de la producción de hidrógeno a través de la reforma del gas natural, también llamado hidrógeno gris. La gran mayoría de las plantas de producción de hidrógeno se encuentran en regiones costeras cercanas a la red de gasoductos de este país. El suministro de hidrogeno como insumo para la industria brasilera es realizado mayoritariamente por cuatro empresas de gases industriales: Linde, Air Liquide, Air Products, Petrobras y Messer.

Según OLIVEIRA, 2022, Se reconocieron cinco sectores principales en Brasil que emplean hidrógeno para la elaboración de productos y diferentes procesos e insumos: 1) el sector petroquímico para el refinamiento de combustibles; 2) el sector siderúrgico y metalúrgico para la

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

disminución de hierro gusa y los hornos de atmósfera regulada; 3) el sector alimentario para la hidrogenación de productos, en particular margarinas; 4) el sector alimentario para la hidrogenación de productos, en particular margarinas; 5) el sector el sector de generación de energía (termoeléctricas). Además de estos, el sector de transporte, que incluye automóviles, autobuses, aviones y barcos, es relevante.

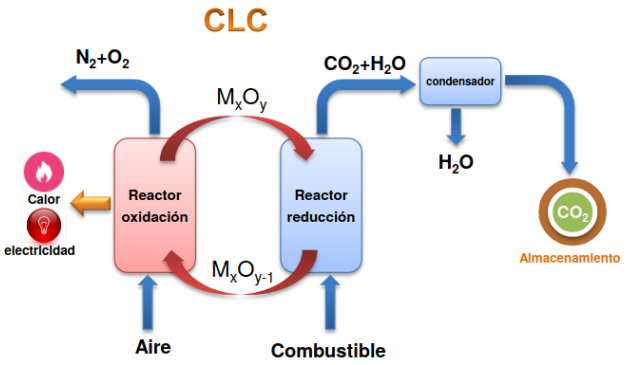
2.3 CHEMICAL LOOPING

Según FLORES, 2014 es una de las tecnologías más llamativas para la captura de CO2 en el proceso de generación de energía, dado que la separación del CO_2 producido es intrínseca al proceso mismo y, por ende, posibilita disminuir significativamente el gasto vinculado a la captura de este gas. Este procedimiento se basa en la transmisión de oxígeno al combustible, en vez de efectuarse por medio del aire, se lleva a cabo a través de un óxido metálico que funciona como transportador de oxígeno. Este transportador de oxígeno fluye entre dos lechos fluidizados vinculados, conocidos como reactor de reducción y reactor de oxidación. La etapa operativa de un transportador de oxígeno se basa en un óxido de metal, en particular óxidos de níquel, cobre, manganeso o hierro.

En la Figura 9 puede observarse de manera esquemática el proceso *Chemical Looping* para la combustión de combustibles gaseosos. La implementación de transportadores de oxígeno en un sistema de producción energética ofrece dos beneficios fundamentales: la supresión de las unidades tradicionales de separación de aire, que demandan gran cantidad de energía, y la separación intrínseca de los gases de escape en formación (principalmente CO_2 y H_2O) del aire proporcionado al proceso de combustión. En consecuencia, el aire que emerge del reactor de combustible está exento de nitrógeno atmosférico y, por ende, está prácticamente preparado para el proceso de captación geológica CCS (captura y almacenamiento de carbono) y/o el uso comercial CCU (captura y uso de carbono). Este principio es el mayor beneficio del proceso en comparación con otras tecnologías de captura de CO_2. Este proceso tiene una captura de CO_2 inherente, dado que el aire no se combina con el combustible. Simultáneamente, el gas de escape del reactor de aire se compone fundamentalmente del nitrógeno y el oxígeno sobrante, que son gases que respetan el entorno (CZAKIERT et al., 2022).

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

Figura 9 - Esquema del proceso del *Chemical Looping Combustion.*



Fuente: SERRANO OLIVÁN, 2018

Según autores como ADÁNEZ; ABAD, 2019, el combustible se oxida a dióxido de carbono (CO_2) y agua mediante un transportador de oxígeno (M_xO_y), que se reduce a un metal (M) o a una forma reducida de M_xO_{y-1} dentro del reactor de combustible según la reacción (R1). Tras la condensación y purificación del agua, se obtiene un flujo de CO_2 altamente concentrado listo para su transporte y almacenamiento. El transportador de oxígeno se oxida con aire dentro del reactor de aire (AR), y el material regenerado está listo para iniciar un nuevo ciclo (R2). El cambio global de entalpía del proceso es el mismo que el de la combustión convencional en la que el combustible se quema en contacto directo con el oxígeno del aire (R3).

$$(2n+m-p)M_xO_y + C_nH_{2m}O_p \rightarrow (2n+m-p)M_xO_{y-1} + nCO_2 + mH_2 \quad \Delta H_r \qquad \text{(R1)}$$

$$(2n+m-p)M_xO_{y-1} + \left(n+\frac{m}{2}-\frac{p}{2}\right)O_2 \rightarrow (2n+m-p)M_xO_y \qquad \Delta H_0 \qquad \text{(R2)}$$

$$C_nH_{2m}O_p + \left(n+\frac{m}{2}-\frac{p}{2}\right)O_2 \rightarrow nCO_2 + mH_2O \qquad \Delta H_c = \Delta H_r + \Delta H_0 \qquad \text{(R3)}$$

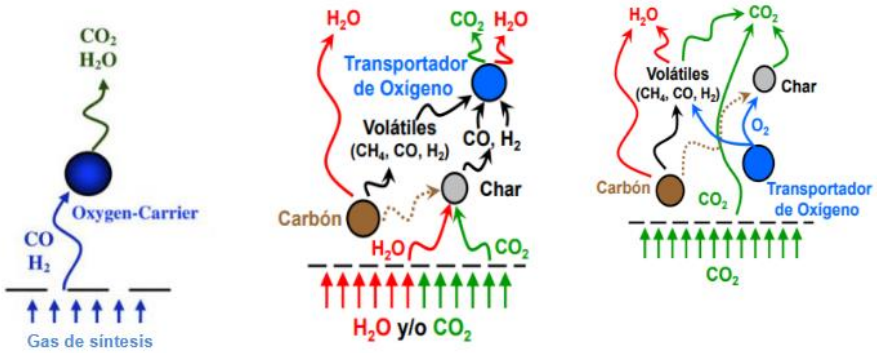
Según CZAKIERT et al., (2022, p.2) las tecnologías como la recuperación mejorada de petróleo (EOR) y la recuperación mejorada de gas (EGR), en las que se inyecta CO_2 en el subsuelo para optimizar la extracción de estos recursos, ya están completamente desarrolladas y en funcionamiento comercial. Además, el CO_2 puede incorporarse a la producción de materiales de construcción, como el concreto, mediante un proceso de carbonatación mineral, lo que también contribuye a incrementar su resistencia mecánica. La industria alimentaria también continúa demandando CO_2 para diversas aplicaciones, como la producción de hielo seco, la conservación de alimentos y la carbonatación de bebidas. Sin embargo, la conversión del CO_2 en combustibles (como metanol, etanol, gas de síntesis y metano) y productos químicos (como ácido fórmico y ácido oxálico) es vista como una de las alternativas más prometedoras, ya que la tecnología para llevar a cabo estos procesos está suficientemente avanzada para su implementación a gran escala en un futuro cercano.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

A diferencia de los combustibles gaseosos, donde el portador de oxígeno reacciona directamente con el gas, el uso de combustibles sólidos requiere ajustes adicionales en el proceso. En el caso del carbón, este puede ser procesado de dos formas diferentes bajo condiciones de CLC. Una opción es la gasificación del carbón en el mismo lugar (iG-CLC), en la que se convierte el combustible mediante vapor de agua y/o CO_2 antes de que el transportador de oxígeno reaccione con los gases resultantes. La otra alternativa es la combustión con un transportador de oxígeno que libera oxígeno en forma gaseosa, conocido como CLOU (Chemical Looping with Oxygen Uncoupling). La diferencia clave entre estos dos procesos radica en que en iG-CLC se necesita gasificar el carbón dentro del reactor de reducción, mientras que en CLOU el transportador de oxígeno genera oxígeno en fase gaseosa sin que se requiera la gasificación del carbón, permitiendo que el oxígeno liberado reaccione directamente con el combustible. (SERRANO OLIVÁN, 2018, p.23)

Para entender las diferencias existentes en el proceso dependiendo del estado del combustible a ser utilizado, puede observarse la figura 10.

Figura 10 - Procesos de *Chemical Looping Combustion* en función de su materia prima.



a) Combustible gaseoso b) iG-CLC c) CLOU

Fuente: SERRANO OLIVÁN, 2018

2.3.1 *Three Reactors Chemical Looping Hydrogen Process*

Three-reactors Chemical Looping Hydrogen (T-R CLH) es un proceso que involucra tres reactores, los cuales reciben los nombres de reactor de combustible (FR), reactor de vapor (SR) y reactor de aire (AR). El proceso de T-R CLH es una opción tecnológica para capturar dióxido de carbono (CO_2) en el reactor de combustible, permitiendo la producción de SYNGAS y/o hidrógeno dependiendo de los flujos de alimentación del transportador de oxígeno modificando los flujos de alimentación del transportador de oxígeno (WANG et al., 2023). Una descripción general

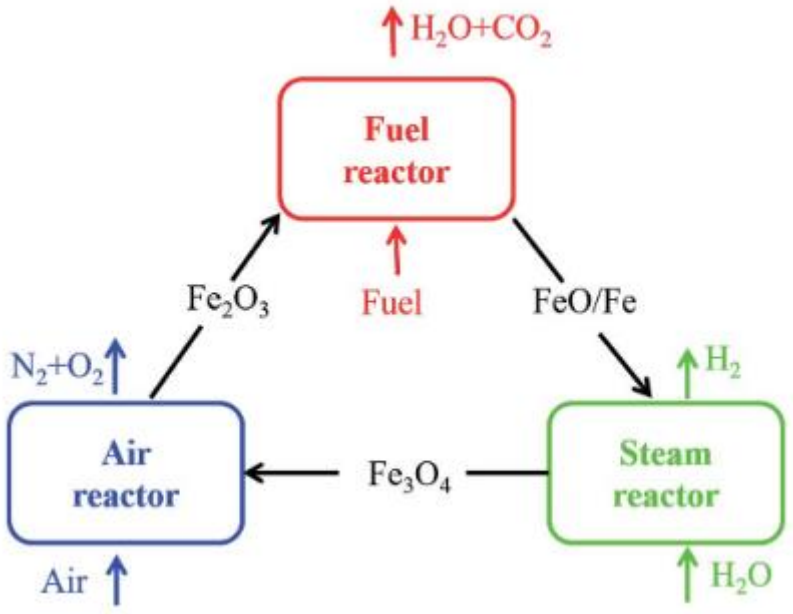
Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

del proceso es suministrada por (CHIESA et al., 2008):

> 1. En el reactor de combustible (FR), los óxidos de hierro (Fe_2O_3) en el estado de hematita rico en oxígeno, se reducen en su mayoría a óxido ferroso (FeO) al oxidar el combustible de acuerdo con la reacción fuertemente endotérmica. La corriente de salida gaseosa se compone de agua y dióxido de carbono (CO_2), facilitando el almacenamiento geológico de CO_2 después de un proceso de condensación del agua.
> 2. En el reactor de vapor (SR), la mayor parte del óxido ferroso (FeO) reacciona con el vapor para formar magnetita (Fe_3O_4) e hidrógeno, este último representa el producto final del proceso. La reacción es exotérmica. Se necesita un gran exceso de vapor para lograr una oxidación aceptable del metal y, por lo tanto, el vapor de salida gaseoso es una mezcla de hidrógeno (H_2) y agua (H_2O).
> 3. La magnetita (Fe_3O_4) (con trazas de óxido ferroso (FeO) sin reaccionar) se oxida por completo a óxido de hierro (Fe_2O_3) en el "reactor de aire" (AR). La reacción altamente exotérmica, mantiene el equilibrio térmico en todo el sistema. El aire con bajas proporciones de oxígeno (aire pobre) se descarga del reactor (p. 2)

En la figura 11, presenta el esquema relacionado al proceso del *Chemical Looping* de tres reactores para la producción de hidrógeno y SYNGAS, indicando los flujos molares de entrada y salida en cada una de las etapas.

Figura 11 – Esquema del *Three Reactors Chemical Looping Hydrogen process.*



Fuente: XU et al., 2019.

Las reacciones presentes a lo largo del proceso son cuatro, que expresan las etapas de reducción, oxidación y reforma del metano con vapor, las cuales están dadas por los autores

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

CHIESA et al., 2008, teniendo en cuenta que la convención positiva del signo para los valores energéticos representa la liberación de energía en forma de calor, y la convención negativa el consumo de energía.

$$4Fe_2O_3 + CH_4 \rightarrow 8FeO + 2H_2O + CO_2 - 356{,}5\ kJ/kmol \quad (1)$$

$$8FeO + \frac{8}{3}H_2O \rightarrow \frac{8}{3}Fe_3O_4 + \frac{8}{3}H_2 + 199{,}3\ kJ/kmol \quad (2)$$

$$\frac{8}{3}Fe_3O_4 + \frac{2}{3}O_2 \rightarrow 4Fe_2O_3 + 314{,}6\ kJ/kmol \quad (3)$$

Diferentes autores en sus trabajos han evaluado de forma experimental el uso de combustibles sólidos para obtener hidrógeno por medio de procesos relacionados al de este estudio, por ejemplo VARON CARDONA et al., 2022, presentaron los pellets como combustible del ciclo, encontrando una razón proporcional de la producción del gas hidrógeno a la reducción del transportador de oxígeno, para ello la condición de temperatura en el proceso de oxidación del combustible es importante ya que el tiempo de la reacción aumenta o disminuye con este parámetro.

Otro ejemplo de la producción de hidrógeno por medio del Chemical Looping fue presentado por los autores ISARAPAKDEETHAM et al., 2020, quienes implementaron el etanol como combustible, enfocando su trabajo en el efecto del uso de Ce^{4+} y La^{3+} en los transportadores de oxígeno compuestos de Níquel y Aluminio para analizar el comportamiento de los mismos junto con el etanol a lo largo de cinco ciclos.

Autores como ZHANG et al., 2020b, analizaron las condiciones paramétricas para determinar el comportamiento autotérmico del proceso de *Three Reactors Chemical Looping Hydrogen*, basado en la relación molar de Fe_2O_3/combustible en el reactor de reducción y la relación entre la entrada de vapor al reactor de oxidación y la entrada de combustible al reactor de reducción, utilizando gas natural como combustible, seguido del correspondiente balance energético acompañado de un balance exergético, concluyendo que es posible producir hidrógeno con un proceso autotérmico.

La tabla 3 fue elaborada con las condiciones de operación en las simulaciones de diferentes autores en sus artículos relacionados al estudio realizado en este trabajo.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

Tabla 3 - Parámetros de simulación de diferentes autores en relación al proceso estudiado.

AUTORES	PARÁMETROS	REACTORES	COMENTARIOS
KAPPAGANTULA; INGRAM; VUTHALURU, 2024	**Ecuación de estado:** Redlich-Kwong -Soave con modificaciones de Boston-Mathias (RKS-BM) **Combustible:** Gas natural con flujo másico de 10.49 kg/s, 25ºC y 3250 kPa. **Agua:** Flujo másico de 51.97 kg/s, 238ºC y 3300 kPa. **Aire: F**lujo másico de 59.34 kg/s, 445ºC y 3300 kPa. **Transportador de oxígeno:** flujo másico de 965 kg/s, 832ºC y 2000 Kpa.	**Combustible (FR):** Reactor estequiométrico / Adiabático y 3300 kPa. **Aire (AR):** Reactor estequiométrico / Adiabático y 3300 kPa. **Vapor (SR):** Reactor estequiométrico / Adiabático y 3300 kPa. Las temperaturas de los reactores fueron calculadas por medio de la simulación para garantizar el comportamiento autotérmico del proceso.	El trabajo consta del análisis de tres escenarios para la co-producción de hidrógeno y amonia, con énfasis en el segundo producto. Los escenarios dependen de los tipos de reforma utilizados para la obtención de amonia, por lo tanto, el proceso TR-CLH quedó fijo con los parámetros mencionados.
SUN et al., 2024	**Ecuación de estado:** Modelo Peng-Robinson **Combustible:** $CO/CH_4/H_2$ con flujo másico de 1 kg/s, 25ºC y 101.33 Kpa. **Agua:** Flujo másico de 0 - 10 kg/s, 25ºC y 101.33 Kpa. **Aire:** Flujo másico de 0 - 10 kg/s, 25ºC y 101.33	**Combustible (FR):** Reactor Gibbs / Isotérmico con 900ºC y 101.33 Kpa. **Aire (AR):** Reactor Gibbs / Isotérmico con 950 – 1150ºC y 101.33 kPa. **Vapor (SR):** Reactor Gibbs / Isotérmico con 700 – 750ºC y 101.33 kPa.	El trabajo fue propuesto para analizar la eficiencia térmica del proceso, a partir de la variación de parámetros como la temperatura de los reactores de vapor, aire, y el flujo másico de alimentación de los reactores.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

	Kpa. **Transportador de oxígeno:** Flujo másico de 10 kg/s, 25ºC y 101.33 Kpa.		
DUMBRAVA; CORMOS, 2021	**Ecuación de estado:** Redlich-Kwong -Soave con modificaciones de Boston-Mathias (RKS-BM) **Combustible:** Biogás con flujo volumétrico de 100000 Nm^3/h. **Agua:** Fue utilizado un factor de vapor/combustible de 3.0. **Transportador de oxígeno:** Se determinó un tiempo de operación de 1500 horas.	**Combustible (FR):** Reactor Gibbs / Adiabático con 700 - 725ºC y 3000 kPa. **Aire (AR):** Reactor Gibbs / Adiabático con 900 – 1000ºC y 2000 kPa. **Vapor (SR):** Reactor Gibbs / Adiabático con 725 – 800ºC y 2500 kPa.	Fue propuesto un análisis económico a partir de los resultados obtenidos para una operación limitada por 1500 horas, los datos analizados dependían de la variación en parámetros como las temperaturas de los reactores.
KONG et al., 2020	**Ecuación de estado:** Modelo Peng-Robinson **Combustible:** Biogás con flujo molar de 5.263 kmol/h. **Agua:** Flujo molar de 19.684 kmol/h.	**Combustible:** Reactor Gibbs / Adiabático con 800 - 1100ºC / 100 kPa. **Aire (AR):** Reactor Gibbs / Isotérmico con 1100ºC / 100 kPa. **Vapor (SR):** Reactor Gibbs / Adiabático con 800 – 820ºC / 3000 kPa.	El trabajo fue propuesto para analizar el rendimiento de tres escenarios de producción de hidrógeno, donde uno de ellos correspondía al TR-CLH cuyos parámetros fueron mencionados en esta tabla.
ARGYRIS et al., 2023	**Ecuación de estado:**	**Combustible:** Reactor adiabático con 540ºC y	El enfoque de este trabajo fue la reducción

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

	Modelo Peng-Robinson **Combustible:** Gas natural con flujo másico de 6.07 kg/s. **Agua:** Flujo másico de 9.02 kg/s. **Aire:** Flujo másico de 14.58 kg/s.	3100 kPa. **Aire (AR):** Reactor adiabático con 600ºC / 3100 kPa. **Vapor (SR):** Reactor adiabático con 600ºC / 3100 kPa. Fue utilizado el modelo pseudo-homogéneo 1-D axialmente disperso para los tres reactores.	de costos en la producción de hidrógeno por medio del proceso de TR-CLH.
KHAN; SHAMIM, 2016	**Ecuación de estado:** Redlich Kwong Soave (RKS) con modificaciones de Boston Mathias **Combustible:** Gas natural con flujo másico de 3-10 kg/s, presión de 2000 kPa y temperatura de 450ºC. **Agua:** Flujo másico de 12-51 kg/s con presión de 2200 kPa y temperatura de 375ºC. **Aire:** Flujo másico de 30-70 kg/s, presión de 2200 kPa y temperatura de 449ºC. **Transportador de oxígeno:** Flujo másico de 666.7-1333.3 kg/s, presión de 2200 kPa y	**Combustible:** Reactor Gibbs / Adiabático con 1800 kPa. **Aire (AR):** Reactor Gibbs / Adiabático con 1538 kPa. **Vapor (SR):** Reactor Gibbs / Adiabático con 2000 kPa.	El trabajo fue desarrollado con énfasis en el análisis exegético del proceso con base en la variación paramétrica de los flujos de entrada y su influencia en la temperatura de operación de los reactores.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

	temperatura de 700ºC.		

Fuente: Elaboración propia.

2.3.2 Transportador de oxígeno

El transportador de oxígeno suele estar formado por óxido metálico y un material inerte. Se han propuesto diferentes óxidos metálicos en la literatura como posibles candidatos para formar parte de un transportador de oxígeno. De entre todos ellos, los óxidos metálicos basados en níquel, cobre, hierro y manganeso son los que han mostrado hasta el momento las características más prometedoras (FLORES, 2014). Dicho componente asume el rol más importante a lo largo del proceso, sin embargo, también es el responsable de la mayor complejidad de la técnica, puesto que su producción a escala industrial suele ser costosa (PENTHOR, 2017).

El transportador de oxígeno (OC) es el responsable por la transferencia de oxígeno entre los reactores (KHAN; SHAMIM, 2016), la efectividad de un proceso realizado por medio del *Chemical Looping* depende del OC, por lo tanto, debe presentar características como: estabilidad química, capacidad de ser fluidizado, fuerte afinidad para reaccionar con gases entrantes, estabilidad a altas temperaturas, resistencia contra la aglomeración y bajo impacto ambiental (MATTISSON; LYNGFELT; CHO, 2001)

Autores como HE; WANG; DAI, 2007, analizaron la aplicación del Fe2O3/Al2O3 como transportadores de oxígeno en el proceso de *Chemical Looping Combustion* por medio de pruebas experimentales, comentando que a 900ºC se obtuvo aproximadamente un 85% de conversión de CH_4 a CO_2 y H_2O durante la mayor parte del período de reducción, se detectaron pequeñas concentraciones de CO en los gases de salida, indicando una reducción parcial de metano; las tasas de reacción aumentaron ligeramente con más ciclos de reacción; para obtener tasas de reacción aceptables, es preferible reducir Fe_2O_3 a Fe_3O_4 o FeO en lugar de hierro metálico, concluyendo que este tipo de transportador de oxígeno es adecuado y prometedor para ser utilizado en el CLC y sus derivados.

ZHANG et al., 2011, en su trabajo analizaron los efectos de la presión en el transportador de oxígeno Fe_2O_3 para 20 ciclos del proceso del *Chemical Looping,* variando en un rango de 0.1 a 0.5 MPa, demostrando que aumentar la presión de operación lleva a una mayor concentración de CO_2 y menores concentraciones de CO y CH_4, siendo posible obtener CO_2 puro a

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

0.5 MPa; tanto la conversión de carbono como la tasa de conversión aumentan a presiones elevadas; la concentración de CO_2 supera el 99% y la conversión de carbono aumenta del 73.45% al 81.41% tras 20 ciclos, el estudio respalda el uso de residuos industriales de Fe_2O_3 como transportadores de oxígeno eficientes en procesos de combustión en ciclo químico.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

4. METODOLOGÍA

Esta sección está conformada por la descripción de la simulación utilizada para el estudio propuesto en este trabajo. El análisis termodinámico fue realizado por medio de una simulación en el software Aspen Plus V11 ®, utilizando la ecuación de estado Peng Robinson con la modificación de Boston Mathias la cual ha sido utilizada ampliamente en trabajos similares como puede ser verificado en TORRES FLORES, 2008. Para el proceso de *Three reactors Chemical Looping,* fue seleccionado el biogás como combustible, asumiendo una composición de 60% de metano (CH_4) y 40% de dióxido de carbono (CO_2), desconsiderando así los efectos que el sulfuro de hidrógeno, amoniaco y otras sustancias presentes en el biogás en pequeñas concentraciones que afectan el proceso de conversión. El transportador de oxígeno, óxido de hierro (Fe_2O_3), reacciona con el biogás en el reactor de combustible (FR), sufriendo una reducción para obtener óxido ferroso (FeO), hierro (Fe), y un flujo gaseoso denominado SYNGAS (CH_4, H_2, CO_2, O_2, CO, H_2O) como productos. Los productos de este reactor son separados a través de un ciclón en cual se asume una separación total del flujo gaseoso con el flujo de sólidos. El óxido ferroso va a sufrir una reacción de oxidación por el vapor en el reactor de vapor (SR) produciendo magnetita (Fe_3O_4), liberando hidrógeno (H_2). De la misma forma que en el reactor FR los productos del reactor SR son separados considerando una separación ideal entre gases y sólidos. Finalmente, la magnetita se oxida en el reactor de aire (AR) retornando al óxido de hierro (Fe_2O_3), obteniendo como producto un flujo de FLUE GAS o aire con bajas proporciones de oxígeno.

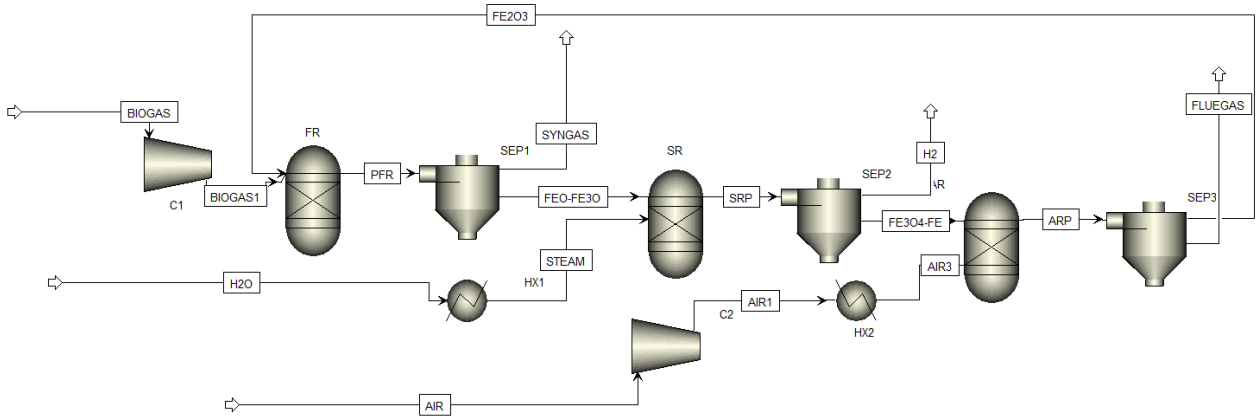
Los reactores FR, SR y AR fue optado por el modelo de simulación basado en el equilibrio químico, que consiste en la minimización de la energía de Gibbs (*RGibss*), de acuerdo con lo presentado en la Tabla 3. El proceso de separación de las partículas sólidas de la fase de gas fue realizado con tres separadores sólido-gas por medio del modelo SSplit (WANG et al., 2023). Para alcanzar las temperaturas requeridas de los fluidos de trabajo (agua y aire) fueron utilizados dos intercambiadores de calor simulados por medio del modelo básico de transferencia de calor (*Heater*). Fue considerado que no hay pérdida de carga en el proceso y que el sistema opera a una presión ligeramente mayor que la presión atmosférica (120 kPa). Por otro lado, compresores, reactores y demás equipamientos son considerados adiabáticos de la misma forma que el trabajo de (KHAN; SHAMIM, 2016).

El flujo de biogás de entrada en el proceso fue fijado en 1 kmol/h, a una temperatura de 25ºC, y presión atmosférica. El flujo de alimentación de agua tuvo valores desde 6 hasta 16 kmol/h, el flujo de alimentación de aire tuvo valores desde 6 hasta 18 kmol/h, que entran al

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

sistema con una temperatura de 25ºC, y presión atmosférica, para luego ser calentados e ingresar a los reactores con una temperatura de 150ºC. El flujo de alimentación del óxido de hierro (Fe_2O_3) tuvo valores desde 2 hasta 10 kmol/h. El esquema de la simulación descrito está presentado en la figura 12.

Figura 12 - Esquema del proceso Three Reactors Chemical Looping Hydrogen simulado en Aspen Plus.



Fuente: Elaboración propia.

En la tabla 4 son resumidos los parámetros de operación de la simulación, dejando en evidencia condiciones de temperatura y presión, los diferentes flujos de alimentación, los tipos de reactores y las especies involucradas en el proceso.

Tabla 4 – Parámetros de simulación.

DESCRIPCIÓN	PARÁMETROS DE SIMULACIÓN
Combustible	Composición: 60% CH_4 y 40% de CO_2. Temperatura: 25ºC. Flujo molar: 1 kmol/h. Presión: 100 kPa.
Agua	Temperatura: 25ºC. Flujo molar: 6 - 16 kmol/h. Presión: 100 kPa.
Vapor	Temperatura: 150 ºC.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

	Presión: 120 kPa.
Aire	Temperatura: 25ºC. Flujo molar: 6 - 18 kmol/h. Presión: 100 kPa.
Aire 1 (Flujo que pasa después del intercambiador de calor)	Temperatura: 150ºC. Presión: 120 kPa.
FR, SR, AR	Tipo: Rgibbs - Adiabático Presión: 120 kPa.

Fuente: Elaboración propia.

Para llevar a cabo las simulaciones del modelo desarrollado en Aspen Plus, se implementó un programa en MATLAB (Anexo A) destinado a gestionar combinaciones aleatorias de las variables de entrada, que incluyen el flujo de alimentación de agua, el flujo de aire y el flujo del transportador de oxígeno. Se definieron rangos específicos para cada variable, permitiendo que el flujo de agua se situara entre [6 a 16 kmol/h], el flujo de aire entre [6 a 18kmol/h] y el flujo del transportador de oxígeno entre [2 a 10 kmol/h]. Utilizando funciones de generación aleatoria en MATLAB, se realizaron simulaciones que exploraron 512 combinaciones de entrada. Con el fin de asegurar la validez de las simulaciones, se establecieron restricciones en el modelo, como la condición de que al inicio del ciclo se mantuviera un mínimo del 80% de Fe_2O_3 y que la temperatura de los reactores no superara los 1100 grados Celsius. Estas restricciones permitieron que las simulaciones operaran dentro de un marco relevante para la producción de hidrógeno.

Las combinaciones generadas se introdujeron en Aspen Plus mediante scripts de MATLAB, lo que facilitó la ejecución automatizada de las simulaciones. Los resultados obtenidos de Aspen Plus se exportaron a MATLAB para su análisis, lo que permitió evaluar la producción de hidrógeno como un indicador del desempeño del proceso. De los 512 resultados preliminares, se identificaron valores de producción de hidrógeno nulo en las simulaciones donde no se alcanzó la convergencia del modelo. Como resultado, estos valores no convergentes fueron excluidos del análisis final, dando como resultado un total de 94 resultados que cumplían con los criterios de validez establecidos. Este proceso de depuración fue esencial para asegurar la integridad de los datos analizados y facilitar una evaluación precisa de la producción de hidrógeno bajo las condiciones

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

simuladas.

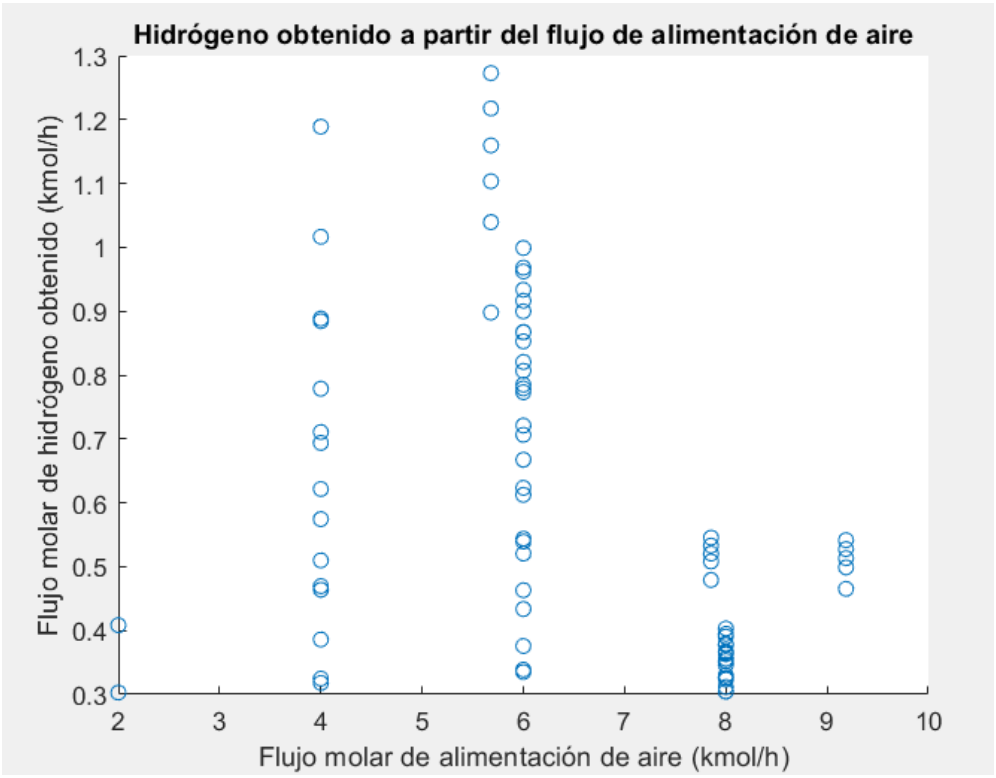
Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

5. ANÁLISIS Y RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados a partir de las simulaciones realizadas, enfocándose en la influencia de diversas variables operativas sobre la producción de hidrógeno. Además del análisis del flujo de alimentación de aire y del transportador de oxígeno, se examinó la influencia del flujo de alimentación de agua y la temperatura de operación del reactor de combustible. También se llevaron a cabo comparaciones entre las temperaturas de salida del FR y del AR.

A partir de las 94 simulaciones realizadas, se elaboraron dos gráficos que ilustran la producción de hidrógeno en función del flujo de alimentación de aire y del flujo del transportador de oxígeno, presentados en la figura 13 y 14 respectivamente, mostrando una correlación directa entre ambas variables.

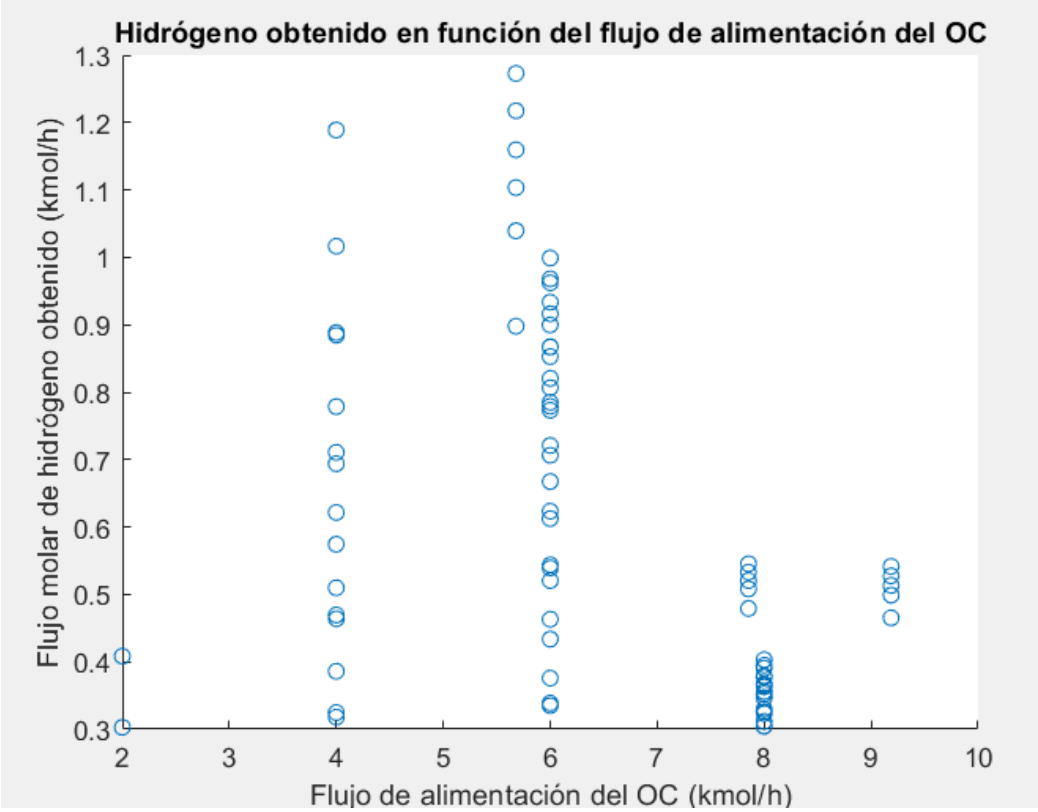
Figura 13 – Flujo molar de hidrógeno obtenido en función del flujo molar de entrada de aire.



Fuente: Elaboración propia.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

Figura 14 – Flujo molar de hidrógeno obtenido en función del flujo de entrada del transportador de oxígeno.



Fuente: Elaboración propia.

Este resultado valida el cumplimiento de las restricciones impuestas y la convergencia del ciclo simulado, aspectos fundamentales para la integridad del análisis. El rango de la variable de entrada se definió entre 2 y 9.18 kmol/h, ya que los valores fuera de este intervalo fueron excluidos durante el proceso de depuración de resultados. Se constató que el flujo de aire incrementa desde 2 kmol/h hasta alcanzar 5.68 kmol/h, momento en el cual se logra la mayor producción de hidrógeno. Sin embargo, se observó que, más allá de este punto, la producción de hidrógeno disminuye. Esta tendencia, que se manifiesta de manera similar en ambos gráficos, indica que el flujo de aire debe ser adecuado para garantizar la oxidación completa de Fe_3O_4 y su conversión de regreso a Fe_2O_3.

Los autores ZHANG et al., 2020 utilizaron como parámetro de medición la relación molar entre el oxígeno y el hierro presentes en el transportador de oxígeno ($\frac{[O]}{[Fe]}$), determinando un intervalo de operación para el reactor de vapor:

$$\frac{1}{y-x}FeO_x + H_2O \rightarrow \frac{1}{y-x}FeO_y + H_2 \quad (5)$$

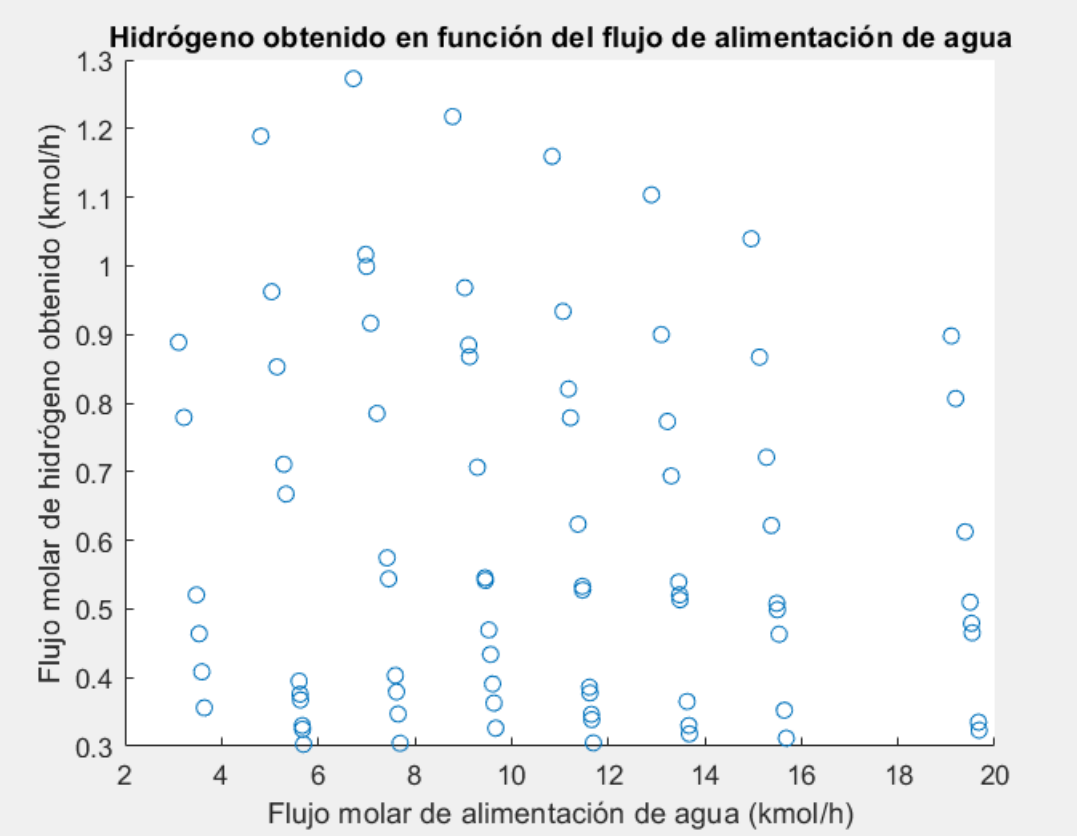
$$(0 < x \leq 1 \leq y \leq 1.33) \qquad \Delta H < 0 \quad (6)$$

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

donde el valor de y = 1 representa al FeO, mientras que el valor de y = 1.33 representa al Fe_3O_4, dicha relación es de gran importancia para el rendimiento del proceso, ya que afecta de forma directa a la producción de hidrógeno a la salida del SR. Partiendo de los resultados evidenciados en las figuras 13 y 14 es posible notar que el punto de mayor producción de hidrógeno (1.27 kmol/h) está asociado a un flujo determinado de Fe_2O_3 (5.68 kmol/h), el cual es suficiente para cumplir el proceso de reducción en el FR y llegar en la forma de Fe_3O_4 (y = 1.33) maximizando el producto esperado. En el trabajo de los autores citados se obtuvo como conclusión que el aumento del flujo del transportador de oxígeno en relación al flujo de combustible disminuye la producción de hidrógeno, siguiendo esa línea es apreciado que una vez fue obtenido el punto máximo en el gráfico, la producción cae para las siguientes combinaciones de variables de entrada, esto se debe a la disminución de la relación "y", puesto que el Fe_2O_3, que está entrando al reactor de combustible supera en cantidad de moles a la cantidad de moles estequiométricas de la reacción de reducción, obteniendo una mezcla entre partículas de FeO (y=1) y Fe_3O_4 (y=1.33) que entran al reactor de vapor.

Se elaboró un gráfico que ilustra la relación entre el flujo molar de hidrógeno y el flujo de alimentación de agua, con la variable de entrada limitada a un intervalo de 3.11 kmol/h a 19.67 kmol/h, el cual es presentado en la figura 15.

Figura 15 – Flujo molar de hidrógeno obtenido en función del flujo de alimentación de agua.



Fuente: Elaboración propia.

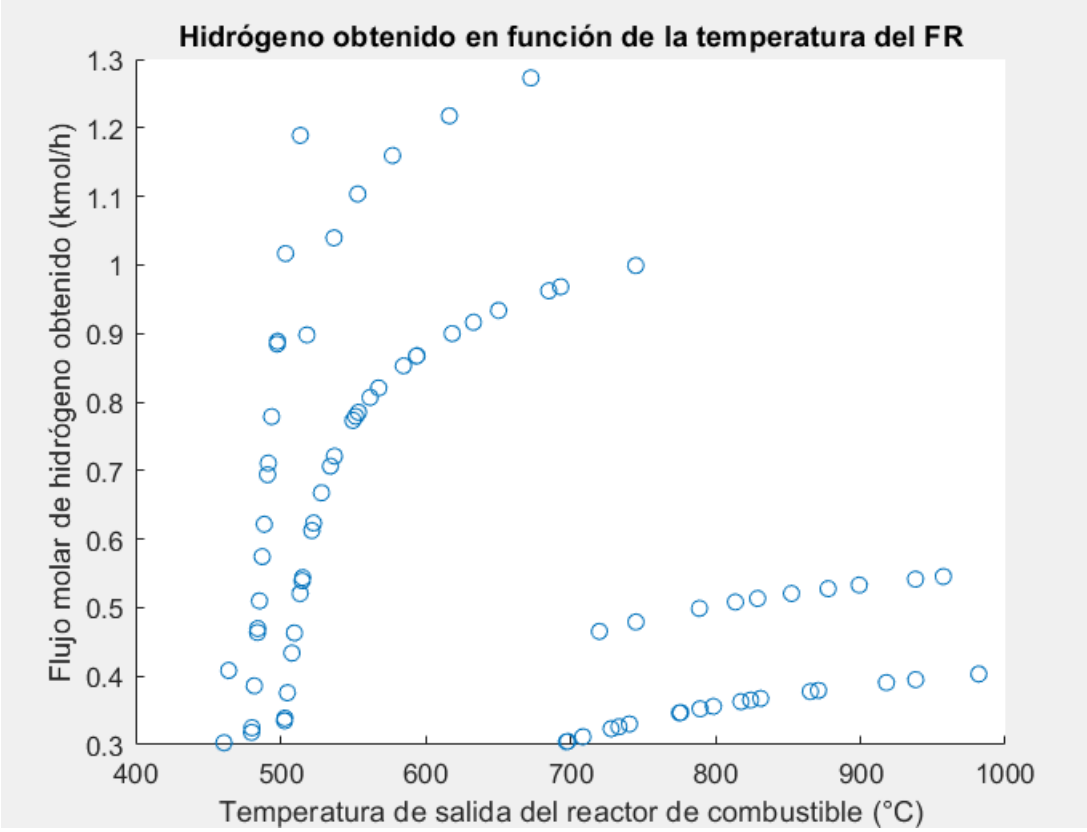
Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

El análisis revela que la producción de hidrógeno incrementa con el aumento del flujo de agua, situación acorde al comportamiento de la reacción que ocurre en el SR (ecuación 2, sección 2) alcanzando un valor máximo a 6.72 kmol/h, momento donde y = 1.33, relacionando las variables analizadas anteriormente, este incremento no se mantiene como tendencia para los siguientes valores de entrada de agua debido a que la relación $\frac{Fe_2O_3}{Combustible}$ varía en las demás simulaciones ya que el flujo de alimentación de biogás fue mantenido constante en este estudio, provocando valores de "y" diferentes a 1.33. Después de ser alcanzado el punto máximo de producción es evidenciada la caída del producto esperado a la salida del reactor de vapor, esta tendencia puede estar relacionada con el aumento de la temperatura del transportador de oxígeno como consecuencia del incremento en su flujo, condición que afecta la conversión de vapor en el reactor, debido al comportamiento exotérmico de la reacción. Como puede apreciarse las variables de flujo de alimentación de aire, agua y transportador de oxígeno están relacionadas de forma directa, y una de las razones fundamentales que deja en evidencia dichas condiciones fue la determinación de un flujo constante de combustible.

Autores como VARON CARDONA et al., 2022, demostraron la importancia de la temperatura de operación del FR en la producción de hidrógeno debido a su incidencia en factores como el tiempo de residencia, por lo tanto, fue elaborado el gráfico del flujo molar de hidrógeno obtenido en función de la temperatura del reactor de combustible, presentado en la figura 16.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

Figura 16 – Flujo molar de hidrógeno obtenido en función de la temperatura de operación del reactor de combustible.



Fuente: Elaboración propia.

La temperatura de operación del reactor de combustible se mantuvo con mediciones en un rango de 460.98 °C a 981.70 °C. Los resultados indican que la producción de hidrógeno aumenta hasta alcanzar un máximo de 1.27 kmol/h en una temperatura de 672.75 °C, después del cual se produce una disminución del rendimiento con el aumento de la temperatura. Recordando el comportamiento endotérmico de la reacción es importante resaltar que a mayor flujo de transportador de oxígeno es obtenida una temperatura mayor a la salida del reactor, sin embargo, como ya fue mencionado, estas dos condiciones disminuyen la producción de hidrógeno al no ser obtenida la reducción del OC hasta y=1.33, de esta forma es disminuido el tiempo de residencia en el FR, afectando el rendimiento del proceso en función al hidrógeno como producto. A la salida del reactor de combustible es obtenido un flujo de gas denominado SYNGAS, el cual está compuesto por CO_2, CO, CH_4, H_2O, H_2 y O_2, este producto es interesante desde el punto de vista del aprovechamiento del mismo como materia prima para la obtención de otros combustibles. Diversos autores como por ejemplo WANG et al., 2023, determinaron la forma de calcular la pureza del SYNGAS:

$$Pureza\ del\ SYNGAS = \frac{f_{H_2}+f_{CO}}{f_{SYNGAS}} * 100 \quad (7)$$

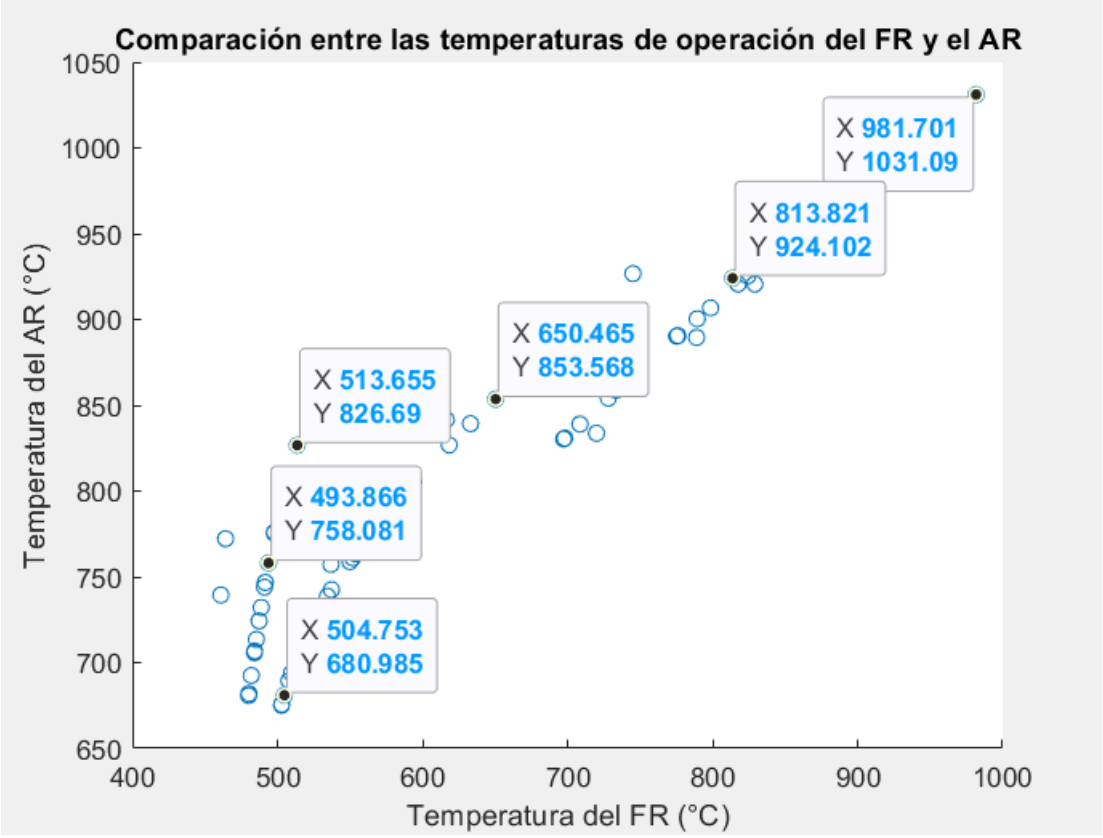
donde f_{SYNGAS} corresponde a la fracción másica de cada uno de los componentes del gas, utilizando los resultados de este estudio fue posible calcular la pureza del SYNGAS obtenido para cada una de

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

las 94 simulaciones planteadas, llegando a un valor máximo de 72.17% y un mínimo de 45.63%. Los autores citados llegaron a la conclusión de que la pureza del SYNGAS está inversamente relacionada con la producción de hidrógeno, es decir, funcionan como objetivos confrontantes, donde la temperatura de operación del reactor de combustible beneficia los productos que determinan el potencial del SYNGAS (H_2 y CO) en el flujo de salida del FR, por lo tanto es posible intuir que para los valores más bajos de la pureza del SYNGAS fueron obtenidas las combinaciones para mayores producciones de hidrógeno, por otra parte las combinaciones que menos favorecieron la producción de hidrógeno beneficiaron la obtención de un SYNGAS con pureza alta.

La figura 17 presenta el gráfico elaborado con el objetivo de comparar las temperaturas de operación y salida de los reactores de combustible (eje x) y aire (eje y).

Figura 17 – Temperaturas de operación y salida de los reactores de combustible y aire.



Fuente: Elaboración propia.

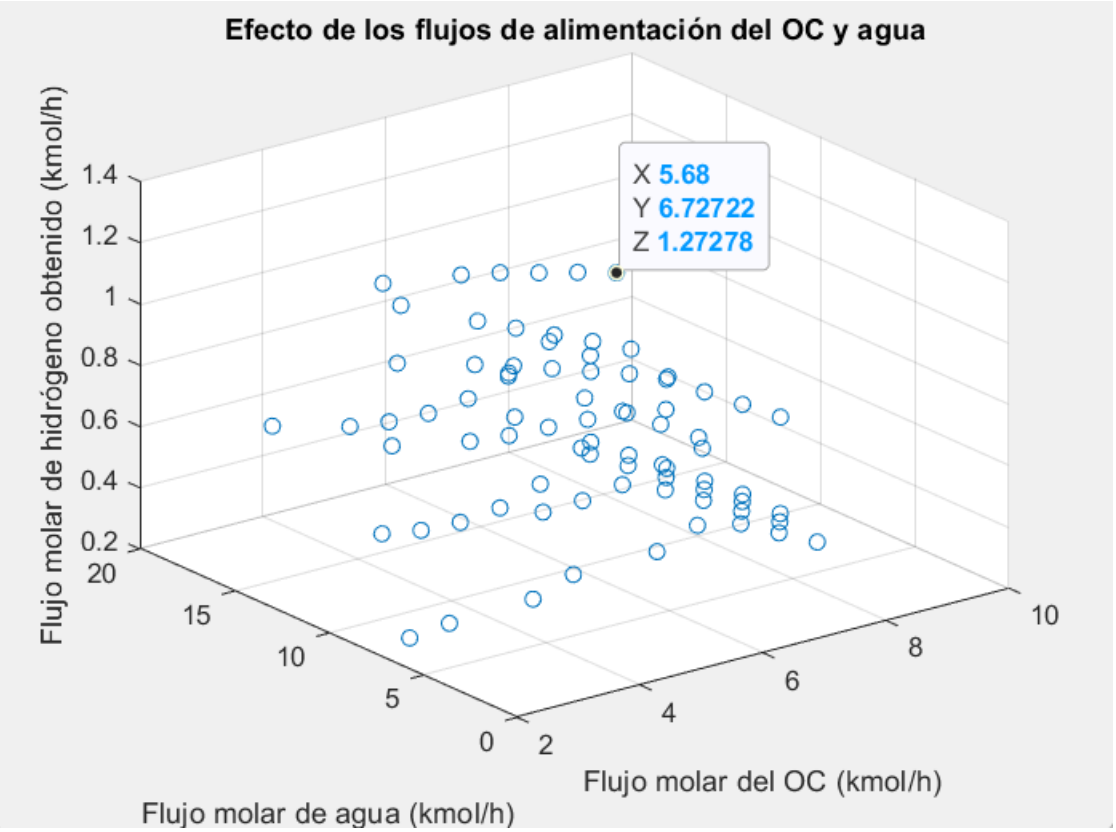
El gráfico elaborado para comparar las temperaturas de salida de los reactores de combustible (FR) y aire (AR) revela que el flujo de salida del AR se encuentra a temperaturas superiores en comparación con el flujo de salida del FR. Este resultado indica que hay una cantidad de energía disponible de la reacción de oxidación en el reactor de aire, la cual puede ser aprovechada para compensar el consumo energético asociado a la reacción de reducción en el reactor de combustible. Este hallazgo subraya la interconexión energética entre los dos reactores, sugiriendo

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

oportunidades para mejorar la eficiencia general del sistema. Esta tendencia puede asociarse con las conclusiones de los autores ZHANG et al., 2020a, quienes por medio de un análisis exegético presentaron el comportamiento autotérmico del proceso.

La figura 18 fue presentada en forma de gráfico para mostrar la influencia de las variables de entrada (flujos de alimentación de agua, aire y transportador de oxígeno) en la producción de hidrógeno de forma simultánea, con el fin de visualizar los efectos ya mencionados.

Figura 18 – Obtención de hidrógeno en relación a los flujos de alimentación de agua y transportador de oxígeno.



Fuente: Autoría propia.

Entre los puntos interesantes del gráfico de la figura 18 están los relacionados a x=5.68 kmol/h (flujo de alimentación del Fe_2O_3), ya que hace parte de la combinación que garantiza la mayor producción de hidrógeno, sin embargo, fueron obtenidos otras 5 combinaciones para este valor del eje x donde el H_2 alcanzado fue menor para valores mayores de flujo de alimentación de agua, mostrando que no solo es necesario obtener una relación de $\frac{[O]}{[Fe]}$, igual a 1.33, en este caso el exceso de agua está provocando que la cantidad de moles de vapor sean mayores a las que el transportador de oxígeno consigue disociar para obtener hidrógeno, de esta forma se puede considerar como otro parámetro que afecta el rendimiento del proceso.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

Finalmente fue determinada la combinación de flujos de entrada, además de la temperatura de operación del reactor de combustible que obtuvo el mayor flujo de hidrógeno a la salida del reactor de vapor, la cual fue ubicada en la tabla 5.

Tabla 5 – Parámetros para la obtención del punto más alto de producción de hidrógeno.

PARÁMETRO	**VALOR**
Flujo de alimentación de agua (kmol/h)	6.72
Flujo de alimentación de aire (kmol/h)	5.68
Flujo de alimentación de Fe_2O_3 (kmol/h)	5.68
Temperatura de operación del FR (ºC)	672.75
Flujo molar obtenido de Hidrógeno (kmol/h)	1.27

Fuente: Elaboración propia.

Es importante resaltar que cada simulación presentada en este trabajo fue determinada para un ciclo, estos valores del punto de máxima producción pueden variar conforme la operación del proceso sea llevada a cabo por numerosos ciclos, autores como ZHANG et al., 2020a concluyeron que el rendimiento del transportador de oxígeno puede aumentar con el aumento de ciclos en el proceso.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

6. CONCLUSIONES

Las simulaciones realizadas en el proceso de *Three-reactors Chemical Looping Hydrogen* (T-R CLH) permitieron analizar la influencia de diversas variables operativas en la producción de hidrógeno. Se estableció que el flujo de aire óptimo para maximizar la producción de hidrógeno es de 5.68 kmol/h, alcanzando un máximo de 1.27 kmol/h de hidrógeno producido. Al aumentar el flujo de aire más allá de este punto, la producción de hidrógeno disminuyó por causa del aumento de la temperatura del oxidante que reacciona con el vapor en el SR, ya que interfiere con el comportamiento exotérmico de la reacción de dicho reactor, además de disminuir el coeficiente de la relación entre oxígeno y hierro presentes en el transportador de oxígeno en el reactor de vapor, afectando el rendimiento del proceso.

El flujo de alimentación de agua mostró un comportamiento similar, con un máximo de producción de hidrógeno a 6.72 kmol/h. Sin embargo, valores superiores llevaron a una caída en la producción debido a la variación en la relación estequiométrica con el óxido de hierro. La temperatura del reactor de combustible también influyó, mostrando un aumento en la producción de hidrógeno hasta alcanzar 672.75 °C, tras lo cual se observó una reducción en el rendimiento.

Se calculó la pureza del SYNGAS, alcanzando un máximo del 72.17%. Este parámetro se relacionó inversamente con la producción de hidrógeno, indicando que las condiciones que optimizan uno de estos productos pueden afectar negativamente al otro, lo cual representa un enfoque interesante de estudio para objetivos relacionados al aprovechamiento de dicho gas como materia prima para la producción de otro tipo de combustibles. Diversos autores citados en este trabajo determinan a la temperatura del reactor de combustible como una variable importante para la obtención de SYNGAS de alta pureza, a partir de los resultados de este trabajo puede ser adicionado el efecto del aumento del flujo del transportador de oxígeno para el análisis de ese escenario.

Finalmente, la comparación de las temperaturas de salida de los reactores de combustible y aire mostró que el flujo de salida del reactor de aire es más caliente que el del reactor de combustible, lo que sugiere una posible interconexión energética que podría ser explorada para mejorar la eficiencia del sistema. En conjunto, los resultados proporcionan una comprensión clara de cómo las variables operativas afectan la producción de hidrógeno en el proceso T-R CLH.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

7. CONSIDERACIONES FINALES

El presente trabajo correspondió a un análisis termodinámico básico con el objetivo de estudiar la tecnología del proceso de Three-reactors Chemical Looping Hydrogen (T-R CLH) y su funcionamiento utilizando biogás como combustible. Los resultados obtenidos muestran una correlación con la base teórica expuesta en esta investigación, lo que respalda la validez del modelo simulado.

Se sugiere que futuros estudios analicen el funcionamiento del proceso bajo condiciones de presión elevada en los reactores, así como simulaciones que involucren al menos 20 ciclos, de acuerdo con las recomendaciones de los autores ZHANG et al., 2011. Esta ampliación del análisis podría proporcionar una comprensión más profunda del rendimiento del sistema.

Además, la optimización del proceso debería ir acompañada de un análisis exergético para validar los resultados previos de KHAN; SHAMIM, 2016. Este enfoque permitirá una evaluación más completa de la eficiencia energética del proceso.

Finalmente, es crucial realizar un estudio económico del proceso, siguiendo la metodología propuesta por ARGYRIS et al., 2023, para determinar su viabilidad y sostenibilidad en un contexto industrial. Este análisis permitirá establecer si el T-R CLH puede ser una alternativa competitiva en la producción de hidrógeno a partir de biogás.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOSTA, Y. L.; OBAYA ABREU, M. C. La digestión anaerobia. Aspectos teóricos. Parte I. **Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA)**, v. XXXIX, p. 35–48, 2005.

ADÁNEZ, J.; ABAD, A. Chemical-looping combustion: Status and research needs. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 37, n. 4, p. 4303–4317, 2019.

AHMAD, M. S.; ALI, M. S.; RAHIM, N. A. **Hydrogen energy vision 2060: Hydrogen as energy Carrier in Malaysian primary energy mix – Developing P2G case**. **Energy Strategy Reviews**Elsevier Ltd, , 1 maio 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211467X21000183>. Acesso em: 4 nov. 2024

ARES, J. R. et al. **EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO: MUCHO HECHO PERO CASI TODO POR HACER**. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, ago. 2019.

ARGYRIS, P. A. et al. Reducing the cost of low-carbon hydrogen production via emerging chemical looping process. **Energy Conversion and Management**, v. 277, 1 fev. 2023.

BARÓN MORENO, A. C.; CONTRERAS GARCÍA, I. I. BIOGÁS: IMPORTANCIA Y BENEFICIOS DE ENERGÍAS ALTERNATIVAS EN EL MUNDO. **Boletín Semillas Ambientales**, v. 14, p. 91–98, 2020.

BHARATHIRAJA, B. et al. **Biogas production – A review on composition, fuel properties, feed stock and principles of anaerobic digestion**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**Elsevier Ltd, , 1 jul. 2018. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Chozhavendhan-Sivasankaran/publication/324794647_Biogas_production_-_A_review_on_composition_fuel_properties_feed_stock_and_principles_of_anaerobic_digestion/links/5ae2a6c5a6fdcc9139a0f951/Biogas-production-A-review-on-composition-fuel-properties-feed-stock-and-principles-of-anaerobic-digestion.pdf>. Acesso em: 4 nov. 2024

BONATTO DE MELO, C. **VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DE UMA UNIDADE GERADORA DE ENERGIA ELÉTRICA A PARTIR DO BIOGÁS PROVENIENTE DE DEJETOS SUÍNOS DE PEQUENOS PRODUTORES RURAIS DA REGIÃO DO OESTE DO PARANÁ: PRODUÇÃO CENTRALIZADA x PRODUÇÃO DESCENTRALIZADA DE BIOGÁS**. Dissertação de mestrado—Foz do Iguaçu: Universidade Federal da Integração Latino-Americana, 27 ago. 2023.

CABELLO, A. et al. Energy use of biogas through chemical looping technologies with low-cost oxygen carriers. **Fuel**, v. 344, 15 jul. 2023.

CHIESA, P. et al. Three-reactors chemical looping process for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 9, p. 2233–2245, maio 2008.

CIBIOGAS. **Panorama do Biogás no Brasil em 2023**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://materiais.cibiogas.org/panorama-do-biogas-2023-material>. Acesso em: 26 maio. 2024.

CZAKIERT, T. et al. **Chemical Looping Combustion: A Brief Overview**. **Energies**MDPI, , 1 fev.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

2022.

DUFRAYER, A. F. et al. **O Segmento do Biogás em Foco: Discussão das Políticas Públicas do Brasil e do Mundo**. [s.l: s.n.].

DUMBRAVA, I. D.; CORMOS, C. C. Techno-economical evaluations of decarbonized hydrogen production based on direct biogas conversion using thermo-chemical looping cycles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 45, p. 23149–23163, 1 jul. 2021.

ECOO SFERA. **La basura es la energía de Suecia: 4 datos impresionantes**.

EPA. **Climate Change Indicators: Atmospheric Concentrations of Greenhouse Gases**. Disponível em: <https://www.epa.gov/climate-indicators/climate-change-indicators-atmospheric-concentrations-greenhouse-gases>. Acesso em: 9 set. 2024.

FERNANDA, M. et al. HIDROGÊNIO: COMBUSTÍVEL DO FUTURO? **Caderno de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas - UNIT - SERGIPE**, v. 7, p. 60–69, 19 out. 2021.

FLORES, A. C. **Combustión de gas natural con transportadores de oxígeno con bajo o nulo contenido en níquel**. (ICB) Tesis—Zaragoza: Universidad de Zaragoza, nov. 2014.

FÚNEZ GUERRA, C.; REYES-BOZO, L. **El hidrógeno como vector energético**. Santiago de Chile: Universidad Autónoma de Chile, set. 2019.

GONZÁLEZ MARTÍN, J. **CICLO DE SÍNTESIS Y COMBUSTIÓN DE GAS METANO RENOVABLE MEDIANTE CHEMICAL LOOPING COMBUSTION**. PROYECTO FIN DE GRADO—[s.l.] ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE MINAS Y ENERGÍA, set. 2018.

HE, F.; WANG, H.; DAI, Y. **Application of Fe 2 O 3 /Al 2 O 3 Composite Particles as Oxygen Carrier of Chemical Looping CombustionJournal of Natural Gas Chemistry**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1003995307600413>. Acesso em: 4 nov. 2024.

HIJAZI, O. et al. **Review of life cycle assessment for biogas production in Europe**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**Elsevier Ltd, , 1 fev. 2016.

HUCH DUARTE, V. et al. Biocombustíveis: uma revisão sobre o panorama histórico, produção e aplicações do biogás. **Revista Ambientale**, v. 14, n. 2, p. 22–34, 22 jun. 2022.

IRENA. **Hydrogen from renewable power : technology outlook for the energy transition**. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency, 2018.

ISARAPAKDEETHAM, S. et al. Hydrogen production via chemical looping steam reforming of ethanol by Ni-based oxygen carriers supported on CeO2 and La2O3 promoted Al2O3. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 3, p. 1477–1491, 13 jan. 2020.

JIMÉNEZ SÁEZ, F. L. **Evaluación técnica y económica del uso de hidrógeno verde en aplicaciones para la industria y desplazamiento de combustible fósil**. MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL ELÉCTRICO—Santiago de Chile: UNIVERSIDAD

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

DE CHILE, 2020.

KAPPAGANTULA, R. V.; INGRAM, G. D.; VUTHALURU, H. B. Effectiveness of Three Reactor Chemical Looping for ammonia production using Aspen Plus simulation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 61, p. 1340–1355, 3 abr. 2024.

KHAN, M. N.; SHAMIM, T. Investigation of hydrogen generation in a three reactor chemical looping reforming process. **Applied Energy**, v. 162, p. 1186–1194, 15 jan. 2016.

KONG, F. et al. Biogas to H2 conversion with CO2 capture using chemical looping technology: Process simulation and comparison to conventional reforming processes. **Fuel**, v. 279, 1 nov. 2020.

LABIANO, F. G. **Estado actual y retos de los procesos Chemical Looping Current status and challenges of Chemical Looping processes**. Zaragoza: [s.n.]. Disponível em: <https://www.gecarbon.org/boletines/articulos/Boletin_045-art3.pdf>. Acesso em: 16 maio. 2023.

MARTÍNEZ-RAMÓN, N. et al. Life-cycle assessment of hydrogen produced through chemical looping dry reforming of biogas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 78, p. 373–381, 12 ago. 2024.

MATTISSON, T.; LYNGFELT, A.; CHO, P. **The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical-looping combustion of methane with inherent separation of CO 2**. [s.l: s.n.].

OLIVEIRA, R. C. DE. TD 2787 - Panorama do hidrogênio no Brasil. **Texto para Discussão**, p. 1–59, 4 ago. 2022.

PENTHOR, S. **La combustión con bucle químico para instalaciones gaseosas neutras en CO2**. Disponível em: <https://cordis.europa.eu/article/id/122521-chemical-looping-combustion-for-co2neutral-gas-facilities/es>. Acesso em: 16 maio. 2023.

PISO, G. C. et al. Numerical simulation of biogas chemical looping reforming in a dual fluidized bed reactor. **Renewable Energy**, v. 212, p. 350–358, 1 ago. 2023.

RAMÓN, J. et al. **Hidrógeno. Vector energético de una economía descarbonizada**. [s.l.] Fundación Naturgy., 2020.

SALOMON, K. R. **Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental da Utilização do Biogás Proveniente da Biodigestão da Vinhaça em Tecnologias para Geração de Eletricidade**. Itajubá: UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ, nov. 2007.

SALVADOR, J. **Tecnologías de captura y almacenamiento de dióxido de carbono**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.ecorfan.org/bolivia>.

SERRANO OLIVÁN, A. **COMBUSTIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS CON CAPTURA DE CO2 MEDIANTE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO**. (ICB) Tesis—Zaragoza: Universidad de Zaragoza, set. 2018.

SILVA, T. D. A. **O HIDROGÊNIO NA GERAÇÃO DISTRIBUÍDA: DESAFIOS E POSSIBILIDADES**. TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO—João Pessoa - PB: Instituto Federal Paraíba, 2022.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

SUN, Z. et al. Co-feeding biomass and municipal solid waste for enhanced hydrogen and synthetic natural gas yields employing chemical looping process. **Chemical Engineering Journal**, v. 493, 1 ago. 2024.

TORRES FLORES, J. L. **EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR A PARTIR DE ECUACIONES CUBICAS DE ESTADO USANDO LAS REGLAS DE MEZCLADO DE WONG-SANDLER Y UNIFAC DORTMUND**. TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO QUÍMICO—Callao: Universidad Nacional del Callao, 2008.

VARON CARDONA, L. M. et al. Experimental study of a two-stage thermochemical cycle for hydrogen production. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 2, p. 1431–1443, 1 fev. 2022.

WANG, X. et al. Simulation analysis of bio-oil reforming for co-production syngas and high purity H2 or CO2 with chemical looping processes. **Energy Conversion and Management**, v. 277, 1 fev. 2023.

WENNERSTEN, R.; SUN, Q.; LI, H. The future potential for Carbon Capture and Storage in climate change mitigation - An overview from perspectives of technology, economy and risk. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 724–736, 2015.

XU, T. et al. Chemical looping hydrogen production with modified iron ore as oxygen carriers using biomass pyrolysis gas as fuel. **RSC Advances**, v. 9, n. 67, p. 39064–39075, 2019.

ZANETTE, A. L. **POTENCIAL DE APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO BIOGÁS NO BRASIL**. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, dez. 2009.

ZHANG, F. et al. Exergy analysis on the process for three reactors chemical looping hydrogen generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 46, p. 24322–24332, 21 set. 2020a.

ZHANG, S. et al. Use of Fe2O3-containing industrial wastes as the oxygen carrier for chemical-looping combustion of coal: Effects of pressure and cycles. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 10, p. 4357–4366, 20 out. 2011.

ZHANG, Y. et al. Autothermal Operation Strategies of Chemical Looping Processes for Hydrogen Generation: Process Simulation, Parametric Studies, and Exergy Analysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 13, p. 5877–5890, 1 abr. 2020b.

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

ANEXOS

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

ANEXO A

En esta sección serán mostrados los diferentes códigos de programación elaborados en MATLAB mencionados en el capítulo de la metodología.

Función para enlazar MATLAB con ASPEN PLUS

El siguiente código fue elaborado para crear la función que conectara el modelo simulado en ASPEN PLUS con las orientaciones del lenguaje de programación de MATLAB, a partir de las variables de entrada (flujos de alimentación de agua, aire y transportador de oxígeno) y las variables de salida (temperaturas de los reactores, composición de los flujos gaseosos de salida de los reactores y la composición del transportador de oxígeno en cada etapa)

```
%Adaptación del modelo del proceso de Chemical Looping para la producción de hidrógeno elaborado en ASPEN PLUS, por medio de MATLAB%
%Código utilizado para el desarrollo del TCC propuesto por el alumno%
%Autores: Cristian Ardila (Alumno) ; Cesar Sotomonte (Orientador)%

%Esta función es utlizada para conectar ASPEN PLUS con MATLAB%
function [TFE2O3, nFE2O3, xFE2O3, TFEO_FE3O, nFEO_FE3O, xFEO_FE3O,TFE3O4_FE, nFE3O4_FE,xFE3O4_FE,TARP,nARP,xARP,TSYNGAS,nSYNGAS,xSYNGAS,TH2,nH2,xH2,TFLUEGAS,nFLUEGAS,xFLUEGAS] = CHLC1(X)



% % %%%%%        Link baseado em na WEb  MathWorks %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% %% %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Aspen = actxserver('Apwn.Document.37.0'); %37.0 ---> V11.0 or and 36.0 ---> V10.0
[stat,mess]=fileattrib; % get attributes of folder (Necessary to establish the location of the simulation)
Simulation_Name = 'CLC_H2V2';% Aspen Plus Simulation Name
Aspen.invoke('InitFromFile',[mess.Name '\' Simulation_Name '.apwz']); %Outros arquivos .
Aspen.Visible = 1; % 1 ---> Aspen is Visible; 0 ---> Aspen is open but not visible
Aspen.SuppressDialogs = 1; % Suppress windows dialogs.

Aspen.Engine.Run2(1); % Inicio Simulação
    while Aspen.Engine.IsRunning == 1 % 1 --> If Aspen is running; 0 ---> If Aspen stop.
        pause(0.5);
    end

%
%
% % %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%    Dados de entrada    %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% % %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% %
% %    %%%%%%%%%%%%%%%% Dados CLC   %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
     Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\AIR\Input\TOTFLOW\MIXED').Value=X(1);
     Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FE2O3\Input\TOTFLOW\CISOLID').Value=X(2);
     Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\H2O\Input\TOTFLOW\MIXED').Value=X(3);
     %Aspen.Tree.FindNode('\Data\Blocks\FR\Input\TEMP').Value=X(4);


     Aspen.Engine.Run2(1); % Inicio Simulação
    while Aspen.Engine.IsRunning == 1 % 1 --> If Aspen is running; 0 ---> If Aspen stop.
        pause(0.5);
    end

try
     WAR=Aspen.Tree.FindNode('\Data\Results Summary\Run-Status\Output\PER_ERROR').Value; %Warnings ou Error (0-No Warnings/Erro ; 1 Erro/Warg)
 catch
     WAR=1;
 end


% % %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Dados de Saida   %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% % %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
if WAR==1
```

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

```
TFE2O3 = 0; %C
nFE2O3 = 0; %kmol/h
xFE2O3=[0;0;0;0];


TFEO_FE3O = 0; %C
nFEO_FE3O = 0; %kmol/h
xFEO_FE3O=[0;0;0;0];

TFE3O4_FE = 0; %C
nFE3O4_FE= 0; %kmol/h
xFE3O4_FE=[0;0;0;0];

TARP = 0;
nARP= 0; %kmol/h
xARP=[0;0;0;0];

TSYNGAS = 0;
nSYNGAS= 0; %kmol/h
xSYNGAS=[0;0;0;0;0;0;0;0];

TH2 = 0;
nH2= 0; %kmol/h
xH2=[0;0;0;0;0;0;0;0];

TFLUEGAS =0;
nFLUEGAS= 0; %kmol/h
xFLUEGAS=[0;0;0;0;0;0;0;0];


else

TFE2O3 = ((Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FE2O3\Output\TEMP_OUT\CISOLID').Value)); %C
nFE2O3 = ((Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FE2O3\Output\MOLEFLMX\CISOLID').Value)); %kmol/h
xFE2O3=[(Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FE2O3\Output\MOLEFRAC\CISOLID\FE2O3').Value);
    (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FE2O3\Output\MOLEFRAC\CISOLID\FEO').Value);
    (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FE2O3\Output\MOLEFRAC\CISOLID\FE3O4').Value);0];


TFEO_FE3O = ((Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FEO-FE3O\Output\TEMP_OUT\CISOLID').Value)); %C
nFEO_FE3O = ((Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FEO-FE3O\Output\MOLEFLMX\CISOLID').Value)); %kmol/h
xFEO_FE3O=[(Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FEO-FE3O\Output\MOLEFRAC\CISOLID\FE2O3').Value);
    (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FEO-FE3O\Output\MOLEFRAC\CISOLID\FEO').Value);
    (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FEO-FE3O\Output\MOLEFRAC\CISOLID\FE3O4').Value);0];


TFE3O4_FE = ((Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FE3O4-FE\Output\TEMP_OUT\CISOLID').Value)); %C
nFE3O4_FE= ((Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FE3O4-FE\Output\MOLEFLMX\CISOLID').Value)); %kmol/h
xFE3O4_FE=[(Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FE3O4-FE\Output\MOLEFRAC\CISOLID\FE2O3').Value);
    (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FE3O4-FE\Output\MOLEFRAC\CISOLID\FEO').Value);
    (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FE3O4-FE\Output\MOLEFRAC\CISOLID\FE3O4').Value);0];

TARP = ((Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\ARP\Output\TEMP_OUT\CISOLID').Value));
nARP= ((Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\ARP\Output\MOLEFLMX\CISOLID').Value)); %kmol/h
xARP=[(Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\ARP\Output\MOLEFRAC\CISOLID\FE2O3').Value);
    (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\ARP\Output\MOLEFRAC\CISOLID\FEO').Value);
    (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\ARP\Output\MOLEFRAC\CISOLID\FE3O4').Value);0];

TSYNGAS = ((Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\SYNGAS\Output\TEMP_OUT\MIXED').Value));
nSYNGAS= ((Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\SYNGAS\Output\MOLEFLMX\MIXED').Value)); %kmol/h
xSYNGAS=[(Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\SYNGAS\Output\MOLEFRAC\MIXED\CH4').Value);
      (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\SYNGAS\Output\MOLEFRAC\MIXED\N2').Value);
      (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\SYNGAS\Output\MOLEFRAC\MIXED\H2').Value);
      (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\SYNGAS\Output\MOLEFRAC\MIXED\O2').Value);
      (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\SYNGAS\Output\MOLEFRAC\MIXED\CO').Value);
      (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\SYNGAS\Output\MOLEFRAC\MIXED\H2O').Value);
      (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\SYNGAS\Output\MOLEFRAC\MIXED\CO2').Value)];

TH2 = ((Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\H2\Output\TEMP_OUT\MIXED').Value));
nH2= ((Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\H2\Output\MOLEFLMX\MIXED').Value)); %kmol/h
xH2=[(Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\H2\Output\MOLEFRAC\MIXED\CH4').Value);
      (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\H2\Output\MOLEFRAC\MIXED\N2').Value);
      (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\H2\Output\MOLEFRAC\MIXED\H2').Value);
      (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\H2\Output\MOLEFRAC\MIXED\O2').Value);
      (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\H2\Output\MOLEFRAC\MIXED\CO').Value);
      (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\H2\Output\MOLEFRAC\MIXED\H2O').Value);
      (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\H2\Output\MOLEFRAC\MIXED\CO2').Value)];

TFLUEGAS = ((Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FLUEGAS\Output\TEMP_OUT\MIXED').Value));
nFLUEGAS= ((Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FLUEGAS\Output\MOLEFLMX\MIXED').Value)); %kmol/h
xFLUEGAS=[(Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FLUEGAS\Output\MOLEFRAC\MIXED\CH4').Value);
      (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FLUEGAS\Output\MOLEFRAC\MIXED\N2').Value);
      (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FLUEGAS\Output\MOLEFRAC\MIXED\H2').Value);
      (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FLUEGAS\Output\MOLEFRAC\MIXED\O2').Value);
      (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FLUEGAS\Output\MOLEFRAC\MIXED\CO').Value);
      (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FLUEGAS\Output\MOLEFRAC\MIXED\H2O').Value);
      (Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FLUEGAS\Output\MOLEFRAC\MIXED\CO2').Value)];


    end


  Aspen.Close;
  Aspen.Quit;

  end
```

Código para la simulación de parámetros en simultáneo

El siguiente código fue creado para recibir los resultados de las simulaciones en ASPEN PLUS, creando las matrices para guardar cada uno de los valores correspondientes a las temperaturas de los reactores, y flujos molares tanto de entrada (agua, aire y transportador de oxígeno) como de salida (hidrógeno y syngas), en este script fue realizado el proceso de depuración de datos conforme a las restricciones establecidas del proceso, además de los gráficos mostrados en la sección de resultados.

```
%Adaptación del modelo del proceso de Chemical Looping para la producción de hidrógeno elaborado en ASPEN PLUS, por medio de MATLAB%
%Código utilizado para el desarrollo del TCC propuesto por el alumno%
%Autores: Cristian Ardila (Alumno) ; Cesar Sotomonte (Orientador)%

%Limpieza del área de trabajo%
clear all
clc
close all

%Variables de entrada para el modelo en ASPEN PLUS DEL THREE REACTORS CHEMICAL LOOPING HYDROGEN PROCESS%

% A=8; %relación molar [kmol/h]  de Aire (variando de 6-18)%
% B=6;  %relación molar [kmol/h]  de FE2O3 (variando de 2-10)%
% C=10; %relación molar [kmol/h]  de Agua (variando de 6-16)%

%Cargar el archivo al no tener ASPEN PLUS, pues ya contiene a la variable D que fue obtenida al correr el modelo en ASPEN PLUS%
%Este archivo contiene los datos de la variable D obtenidos al simular%
load DOE.mat

%Variable D obtenida en el archivo DOE.mat%
maxi=length(D);

%Lazo for para utilizar la función CHLC1 (Simulación en ASPEN PLUS)%
for k=1:1:512
    X=D(k,:);
    [TFE2O3, nFE2O3, xFE2O3, TFEO_FE3O, nFEO_FE3O, xFEO_FE3O,TFE3O4_FE, nFE3O4_FE,xFE3O4_FE,TARP,nARP,xARP,TSYNGAS,nSYNGAS,xSYNGAS,TH2,nH2,xH2,TFLUEGAS,nFLUEGAS,xFLUEGAS] = CHLC1(X);
TFE2O3f(k)=TFE2O3;
nFE2O3f(k)=nFE2O3;
xFE2O3f(:,k)=xFE2O3;
TFEO_FE3Of(k)=TFEO_FE3O;
nFEO_FE3Of(k)=nFEO_FE3O;
xFEO_FE3Of(:,k)=xFEO_FE3O;
TFE3O4_FEf(k)=TFE3O4_FE;
nFE3O4_FEf(k)=nFE3O4_FE;
xFE3O4_FEf(:,k)=xFE3O4_FE;
TARPf(k)=TARP;
nARPf(k)=nARP;
xARPf(:,k)=xARP;
TSYNGASf(k)=TSYNGAS;
nSYNGASf(k)=nSYNGAS;
xSYNGASf(:,k)=xSYNGAS;
TH2f(k)=TH2;
nH2f(k)=nH2;
xH2f(:,k)=xH2;
TFLUEGASf(k)=TFLUEGAS;
nFLUEGASf(k)=nFLUEGAS;
xFLUEGASf(:,k)=xFLUEGAS;

%Guardar los resultados en un archivo .mat%
save res0;
end

%Cargar archivo que contiene los resultados de la simulación en ASPEN PLUS bajo las condiciones de las variables iniciales%
load res0.mat

%Declaración de las variables presentes en el reactor de combustible%
%Usar f9 con esta sección seleccionada%
CH4_nSYNGAS=nSYNGASf.*XSYNGASf(1,:);
H2_nSYNGAS=nSYNGASf.*xSYNGASf(3,:);
CO_nSYNGAS=nSYNGASf.*xSYNGASf(5,:);
H2O_nSYNGAS=nSYNGASf.*xSYNGASf(6,:);
CO2_nSYNGAS=nSYNGASf.*xSYNGASf(7,:);

%Declaración de las variables de la salida del reactor de vapor, el cual contiene al hidrógeno como producto%
%Usar f9 con esta sección seleccionada%
H2_nH2=nH2f.*xH2f(3,:);
H2O_nH2=nH2f.*xH2f(6,:);

% Leer todo el contenido de la hoja de cálculo
resultados = readmatrix('resultados2.xlsx');

% Extraer columnas como matrices
T_fluegas_final = resultados(:, 1);  % Primera columna
T_syngas_final = resultados(:, 2);  % Segunda columna
Aire_final = resultados(:, 3);  % Tercera columna
fe2o3_final = resultados(:, 4);  % Cuarta columna
Agua_final = resultados(:, 5);  % Quinta columna
H2_final = resultados(:, 6);  % Sexta columna
```

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32

```
%Gráficos obtenidos a partir de los resultados%

%Gráfico del flujo molar de hidrógeno en función de la temperatura de los gases liberados en el reactor de aire (importante por ser la responsable de la compensación térmica del sistema)%
figure(1)
scatter(T_fluegas_final,H2_final )
xlabel('Temperatura de salida del reactor de Aire (°C)')
ylabel('Flujo molar de hidrógeno obtenido (kmol/h)')
title('Hidrógeno obtenido en función de la temperatura de salida del AR')

%Gráfico del flujo molar de hidrógeno en función del flujo molar de alimentación de agua en el reactor de vapor%
figure(2)
scatter(Agua_final,H2_final)
xlabel('Flujo molar de alimentación de agua (kmol/h)')
ylabel('Flujo molar de hidrógeno obtenido (kmol/h)')
title('Hidrógeno obtenido en función del flujo de alimentación de agua')

%Gráfico del flujo molar de hidrógeno en función del flujo molar de alimentación de aire en el reactor de aire%
figure(3)
scatter(Aire_final,H2_final)
xlabel('Flujo molar de alimentación de aire (kmol/h)')
ylabel('Flujo molar de hidrógeno obtenido (kmol/h)')
title('Hidrógeno obtenido a partir del flujo de alimentación de aire')

%Gráfico del flujo molar de hidrógeno en función de la temperatura de los gases liberados en el reactor de aire (importante por ser la responsable de la compensación térmica del sistema)%
figure(4)
scatter(fe2o3_final,H2_final)
xlabel('Flujo de alimentación del OC (kmol/h)')
ylabel('Flujo molar de hidrógeno obtenido (kmol/h)')
title('Hidrógeno obtenido en función del flujo de alimentación del OC')

%Gráfico del flujo molar de hidrógeno en función de la temperatura de los gases liberados en el reactor de aire (importante por ser la responsable de la compensación térmica del sistema)%
figure(5)
scatter(T_syngas_final,H2_final)
xlabel('Temperatura de salida del reactor de combustible (°C)')
ylabel('Flujo molar de hidrógeno obtenido (kmol/h)')
title('Hidrógeno obtenido en función de la temperatura del FR')

%Gráfico del flujo molar de hidrógeno en función de la temperatura de los gases liberados en el reactor de aire (importante por ser la responsable de la compensación térmica del sistema)%
figure(6)
scatter(T_syngas_final,T_fluegas_final)
xlabel('Temperatura del FR (°C)')
ylabel('Temperatura del AR (°C)')
title('Comparación entre las temperaturas de operación del FR y el AR')

%Gráfico del flujo molar de hidrógeno en función de la temperatura de los gases liberados en el reactor de aire (importante por ser la responsable de la compensación térmica del sistema)%
figure(7)
scatter3(Aire_final,Agua_final,H2_final)
xlabel('Flujo molar del OC (kmol/h)')
ylabel('Flujo molar de agua (kmol/h)')
zlabel('Flujo molar de hidrógeno obtenido (kmol/h)')
title('Efecto de los flujos de alimentación del OC y agua')
```

Versão Final Homologada
14/11/2024 08:32