Simulación de la producción de metano en la industria sucroalcoholera

Victoria Olivera¹, Ana M. Cuezzo^{1, 2}, Paula Z. Araujo¹ y Fernando D. Mele^{1, 2}

¹ Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán. Av. Independencia 1800. San Miguel de Tucumán. Tucumán. Argentina

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

victoria.olivera.sc@gmail.com acuezzo@herrera.unt.edu.ar paraujo@herrera.unt.edu.ar fmele@herrera.unt.edu.ar

Resumen. Este trabajo considera un enfoque prospectivo de captura y utilización de CO_2 con integración de energía eléctrica renovable en el contexto de un proceso *power to gas* aplicado a una planta hipotética de gas natural sintético anexada a una planta sucroalcoholera. El estudio tiene por objeto evaluar técnicamente una alternativa verde de producción de metano a partir de H_2 renovable y CO_2 residual de los gases de combustión de un ingenio azucarero del noroeste argentino. El metano producido podría emplearse como combustible en dicha industria o potencialmente alimentarse a la red de gas natural. Los indicadores técnicos evaluados reflejan la factibilidad técnica de la propuesta. La producción de un kilogramo de metano verde requiere 2,88 kg de CO_2 . El estudio se completará con integración energética, análisis de costos e impactos ambientales. El modelado del proceso y la evaluación de indicadores técnicos de desempeño se realizan mediante simulación computacional de procesos, demostrándose la idoneidad de esta herramienta para dar soporte a la síntesis y análisis de procesos.

Palabras clave: H_2 renovable; CO_2 residual; gas natural sintético; diseño de procesos; software de simulación.

1 Introducción

El cambio climático es una de las principales razones que impulsan la transición hacia una economía basada en energías renovables. En la actualidad, la matriz energética argentina está dominada por los combustibles fósiles: gas natural ($\approx 52\%$) y petróleo ($\approx 32\%$) [1], los cuales son la base y el motor de las actividades industriales y del consumo doméstico nacional. Las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) generadas por la utilización de dichas fuentes de energía se posicionan como la principal causa antrópica del calentamiento global. Según el *Global Energy Review*, en 2020 se liberaron a la atmósfera más de 31 mil millones de toneladas de CO₂, emisiones un 50% mayores a las registradas al inicio de la era industrial [2].

En el contexto mencionado, la sustitución de combustibles fósiles requiere rediseñar las rutas de procesos químicos. Es necesario valorizar materias primas alternativas y desarrollar e incorporar fuentes de energías limpias y renovables (solar, eólica, hidráulica o de biomasa). Las energías del viento y el sol están disponibles de manera intermitente en la naturaleza y su intensidad es fluctuante, por lo que en busca de una gestión energética sostenible, resulta necesario encontrar una solución para el almacenamiento de la energía, a mediano y largo plazo, y en gran escala.

Una de las alternativas propuestas es el denominado proceso power to gas (PtG o "energía a gas", en español). Este proceso de dos pasos utiliza energía eléctrica renovable y CO₂ residual para producir gas natural sintético (GNS). En la primera etapa se produce H₂ mediante electrólisis de agua. En la segunda etapa, se produce la reacción química del CO₂ capturado y el H₂ generado para formar CH₄, utilizando la vía Sabatier de reacción [3]. El metano resultante se conoce comúnmente como GNS, ya que es el principal componente del gas natural. El GNS puede ser almacenado, utilizarse dentro de la propia industria o también inyectarse a la red de gas natural existente para ser aprovechado en otros usos industriales y domiciliarios [4]. Es preciso señalar que la infraestructura de consumo de combustibles de nuestro país está basada mayoritariamente en el metano; de hecho, actualmente se importa este producto para cubrir la demanda nacional. El proceso PtG constituye una de las múltiples vías de captura y uso de carbono, donde se propone recuperar el CO₂ desde sus fuentes de emisión y convertirlo en productos químicos valiosos. Otras vías de hidrogenación de CO2 se orientan a la producción de ácido fórmico, metanol, gas de síntesis, urea y formaldehído [5].

La industria sucroalcoholera del NOA se autoabastece de vapor y electricidad a través de sistemas de cogeneración [6]. El vapor se produce en las calderas del ingenio por la combustión del bagazo, biomasa residual de la molienda de la caña de azúcar, y la energía eléctrica necesaria para cubrir la demanda interna del ingenio se genera en turbinas de contrapresión. Si hay un excedente de electricidad, este se puede aprovechar para producir H₂ por electrólisis. Asociados a los procesos de combustión de bagazo y de fermentación de azúcares en la etapa de producción de etanol, se genera un gran caudal de emisiones de CO₂.

En este trabajo se analiza la factibilidad técnica del proceso PtG de producción de GNS aprovechando electricidad y CO_2 generados en una planta sucroalcoholera, mediante simulación de procesos. Los flujos de masa y energía resultantes de la simulación permitirán evaluar la eficiencia con la que el CO_2 capturado es aprovechado para la producción de este producto, la cual podría contribuir a la descarbonización de la industria y a su vez, podría reducir las importaciones de metano fósil en nuestro país. Indudablemente, la simulación computacional de procesos tiene un papel fundamental como soporte al diseño de procesos ya que permite la realización de cálculos complejos, los cuales incluyen la resolución simultánea de balances de masa y energía y, cálculos de propiedades termodinámicas y de transporte.

2 Metodología

Para el modelado y la simulación del proceso de producción de GNS se utiliza el *software* UniSim Design[®] v490 [7], el cual permite, por medio del uso de modelos matemáticos avanzados, analizar el desempeño de procesos químicos. UniSim Design[®] contiene numerosos modelos matemáticos de procesos físicos y químicos y operaciones unitarias, así como una base de datos muy amplia de propiedades fisicoquímicas de componentes y mezclas. Mediante la evaluación numérica de los modelos que representan el comportamiento de procesos reales, el *software* resuelve problemas de optimización de forma iterativa, encontrando las mejores condiciones de operación de los procesos para las condiciones de entrada especificadas.

En la Figura 1, se presenta un esquema general del sistema en el que se identifican las etapas analizadas en este trabajo: (i) unidad de producción de H_2 por vía electrolítica, (ii) unidad de captura y acondicionamiento de CO_2 , (iii) unidad de metanización y (iv) unidad de purificación del producto, todas integradas al proceso productivo de fabricación de azúcar y etanol de la planta sucroalcoholera. Los insumos del proceso estudiado son agua destilada (H_2O), gases de combustión y electricidad, mientras que las salidas son GNS y, como subproducto, oxígeno (O_2) de grado industrial.



Fig. 1. Esquema del proceso PtG propuesto.

(i) Unidad de Producción de H₂

El exceso de electricidad generado en el ingenio azucarero se utiliza para producir hidrógeno "renovable" a través de electrólisis de agua. Para la electrólisis de agua se usan electrolizadores alcalinos, de membrana de intercambio de protones o de óxido sólido [8]. La electrólisis alcalina representa la tecnología más madura y con menor gasto de inversión y mantenimiento [9]. El consumo específico de electricidad para la producción de H_2 es 50 kWh/kgH₂, valor consistente con la literatura [10].

(ii) Unidad de Captura de CO₂

En el escenario estudiado, el CO_2 se recupera de los gases emitidos por la combustión de bagazo de caña de azúcar, los cuales representan $\approx 96\%$ m/m de las emisiones totales de CO_2 biogénico. Se considera un proceso de captura de CO_2 mediante absorción química con aminas [11] aplicado a un ingenio de capacidad media en el cual se procesan, por zafra, 1,3 millones de toneladas de caña de azúcar bruta. El caudal de gases de combustión generados tiene una composición de CO_2 promedio de 8,78% molar (ver Tabla 1) [12].

Tabla 1. Composición molar de los gases de combustión de los ingenios de Tucumán [12].

	N_2	H ₂ O	CO ₂	O_2	СО
<i>x%</i>	61,68	22,87	8,78	6,65	0,0231

La mezcla de gases de combustión ingresa a los denominados *scrubbers*, filtros húmedos en los que se lava el material particulado arrastrado desde las chimeneas de las calderas. El esquema de captura incluye dos columnas acopladas, una de absorción y otra de regeneración. Los gases lavados se alimentan a la columna donde se inicia el proceso de absorción por solvente. El absorbente utilizado es una solución acuosa de monoetanolamina (MEA) 30% m/m [13] que circula en contracorriente con la corriente de gases de combustión. Abandonan la columna dos corrientes, por la cabeza se liberan los gases libres de CO₂ y por el fondo, sale la corriente líquida de solvente con CO₂. Luego, en la columna de regeneración se invierte la reacción entre el CO₂ y la solución de MEA. El solvente se recicla a la columna de absorción. Por último, se acondiciona la corriente de CO₂ para que cumpla con los requerimientos del proceso de metanización subsiguiente.

La Figura 2 muestra un diagrama de flujo simplificado de la sección de captura de CO₂.



Fig. 2. Diagrama de flujo de la sección de captura de CO₂.

(iii) Unidad de Metanización

La sección de síntesis de metano sigue la vía de proceso propuesta por Chauvy *et al.* [14] adaptando las corrientes de alimentación de CO_2 e H_2 a las condiciones resultantes de las corrientes de salida de las unidades de captura de CO_2 y de producción de H_2 . En la Figura 3, se incluye el diagrama de flujo del proceso de metanización y de la sección de purificación propuestos en este estudio.



Fig. 3. Diagrama de flujo de las unidades de metanización y purificación.

La ruta de producción de metano seleccionada en este trabajo es la hidrogenación catalítica de CO₂, conocida como reacción de Sabatier, en la que CO₂ e H₂ reaccionan exotérmicamente para formar CH₄ y H₂O (Ec. (1)). Además, componen el esquema de reacción, dos reacciones secundarias que ocurren en paralelo, reacción inversa de desplazamiento agua-gas (Ec. (2)) y la metanización del monóxido de carbono (Ec. (3)).

$CO_2 + 4 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2 H_2O$	$\Delta H_{298}^{\rm o} = -165 \rm kJ/mol \ (1)$
$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	$\Delta H_{298}^0 = +41 \text{ kJ/mol} (2)$
$CO + 3 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	$\Delta H_{298}^{0} = -206 \text{ kJ/mol}$ (3)

Gao *et al.* [15] estudiaron los efectos de la presión, temperatura y relación H_2/CO_2 en las reacciones de metanización de CO y CO₂. En los resultados de su trabajo exponen que no se observan depósitos de carbono utilizando relaciones de H_2/CO_2 grandes tales como 4:1. Además, bajas temperaturas, altas presiones y alta relación H_2/CO_2 favorecen la formación de CH₄ con altos valores de rendimiento, conclusiones que están en consonancia con Vega Puga *et al.* [16].

Para llevar a cabo la reacción se selecciona el catalizador comercial Ni/MgAl₂O₄ (Ni 15%), utilizado y estudiado por Xu y Froment [17]. Este catalizador está diseñado para trabajar en un rango de temperaturas entre 300 °C y 400 °C y, presiones de 3 a 10 bar.

La reacción de Sabatier es altamente exotérmica, por lo que se requiere una estrategia de manejo térmico para evitar la coquización y sinterización del catalizador por las altas temperaturas. Para ello, se ha estudiado ampliamente en la literatura la disposición de al menos dos reactores en serie, para poder controlar la temperatura de los productos de reacción [16, 18]. En este trabajo se selecciona un arreglo de cuatro reactores multitubulares adiabáticos en serie con enfriamiento intermedio, configuración óptima seleccionada por Chauvy *et al.* [14].

Para la simulación de la unidad de metanización se selecciona un paquete termodinámico compuesto por la ecuación de estado de Peng Robinson [19] para la fase vapor no ideal, y el modelo NRTL para la fase líquida no ideal [20]. Se elige el modelo cinético desarrollado por Xu y Froment [17], ya que es el conjunto de datos que mejor ajusta a las condiciones propuestas en este trabajo. El mecanismo de reacción es del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson [21]. Para su implementación, las leyes cinéticas fueron adaptadas matemáticamente a la forma del modelo requerido en UniSim Design[®] v490 para reacciones heterogéneas catalíticas.

(iv) Unidad de Purificación

El gas de salida de la unidad de metanización ("GNS crudo"), debe ser acondicionado para lograr que el producto final cumpla con el estándar NAG-602 [22] del Ente Nacional Regulador del Gas Argentino (ENARGAS), puesto que uno de los objetivos potenciales podría ser su inyección en la red de distribución de gas natural (ver Tabla 2).

	Unidad	Especificación
Contenido de CO ₂	% molar	2 (5,1)
Contenido de vapor de agua	mg/m ³	65
Poder calorífico superior (PCS)	MJ/m ³	37,0-42,7
Temperatura máxima	°C	50

 Tabla 2. Especificaciones de calidad para transporte y distribución de gas natural y otros gases análogos tomados de NAG-602, 2019 [22].

Para cumplir con dichas especificaciones, el H_2 que no ha reaccionado debe ser separado de la fase gaseosa. En este trabajo se selecciona un proceso de separación de membrana, fijando un desempeño de separación de H_2 de 90% molar, siguiendo el planteo por Chauvy *et al.* [14]. La corriente de hidrógeno recuperado podría ser reciclada hacia los reactores.

Por último, es necesario deshidratar la corriente de GNS para cumplir con el valor máximo de contenido de vapor de agua permitido en la legislación. Para este fin, se utiliza una unidad de separación *flash*, de la cual se recupera por cabeza el GNS purificado.

(v) Definición de los Indicadores Técnicos

Los balances de materia y energía resultantes de la simulación del proceso son el punto de partida para calcular los indicadores seleccionados. Estos representan diferentes aspectos del proceso, relevantes para la evaluación de la producción de GNS.

*Recuperación de CO*₂. Se calcula el porcentaje de CO₂ recuperado en la unidad de captura en relación a la cantidad total de CO₂ que ingresa con la corriente de gases de combustión, como se define en la ecuación (4):

$$Rec_{CO_2} = \left(\frac{CO_{2,s}}{CO_{2,e}}\right)_C \tag{4}$$

donde $CO_{2,e}$ es el caudal molar de CO₂ que ingresa a la sección de captura (*C*) en la corriente de gases de combustión y $CO_{2,s}$ es el caudal molar de CO₂ capturado en esta sección.

Materias primas convertidas. Estos indicadores evalúan:

(i) el CO_2 que se transforma en metano en cada uno de los reactores de síntesis, siguiendo la ecuación (5):

$$Conv_{R-i} = \left(\frac{CH_{4,s} - CH_{4,e}}{CO_{2,e}}\right)_i$$
(5)

donde $CH_{4,e}$ y $CO_{2,e}$ son los caudales molares de CH_4 y CO_2 que ingresan al reactor "R - i", respectivamente; $CH_{4,s}$ es el caudal molar de salida de CH_4 del reactor "R - i" siendo i = 1, 2, 3 y 4, el reactor considerado.

(ii) el CO₂ y el H₂ que se transforman en producto en la planta de GNS. Se expresan como un porcentaje de la cantidad total de CO₂ e H₂ que se alimentan a la unidad de metanización como materias primas, siguiendo las ecuaciones (6) y (7).

$$Conv_{CO_2} = \left(\frac{CO_{2,inlet} - CO_{2,out}}{CO_{2,inlet}}\right)_P$$
(6)

$$Conv_{H_2} = \left(\frac{H_{2,inlet} - H_{2,out}}{H_{2,inlet}}\right)_P \tag{7}$$

donde $CO_{2,inlet}$ y $H_{2,inlet}$ son los caudales molares de CO₂ e H₂ en la corriente "Inlet" (Fig. 3) y $CO_{2,out}$ y $H_{2,out}$ son los caudales molares de salida de CO₂ e H₂ en la corriente "Outlet R-4".

Rendimiento específico de producto. Es la cantidad de GNS que se obtiene como producto por mol de CO₂ consumido en el proceso (mol_{GNS}/mol_{CO_2}) .

Consumo específico de energía. Es el aporte de energía al proceso, normalizado en la cantidad de GNS producido (kJ/mol_{GNS}). Comprende los consumos térmicos en los servicios de calefacción y refrigeración y el consumo de potencia eléctrica.

3 Resultados y discusión

(i) Unidad de Producción de H₂

En el escenario presentado, se dispone de 2000 kWh/h de potencia eléctrica verde generada en la planta sucroalcoholera. Entonces, el electrolizador proporciona un caudal másico de H_2 de 40 kg/h (50 kWh/kg H_2). La unidad de electrólisis se modela como un reactor de conversión acoplado a un separador de O_2 e H_2 .

El H_2 producido a 30 bar se despresuriza mediante una válvula de expansión hasta alcanzar la presión de reacción de 10 bar.

(ii) Unidad de Captura de CO₂

A la unidad de captura ingresan los gases de combustión emitidos por las calderas bagaceras de la industria sucroalcoholera. Mediante el proceso de absorción-regeneración se logra una recuperación de CO_2 de 99,8% en la columna de absorción, mientras que en la columna de regeneración el porcentaje de recuperación es de un 86,2%. Se consigue un venteo a la atmósfera de gases libres de CO_2 , de bajo impacto ambiental.

Una parte de la corriente rica en CO_2 proveniente de la unidad de captura es separada para su almacenamiento u otras aplicaciones, mientras que el resto se alimenta a la planta de metanización. El caudal molar se fija en 5 kmol CO_2 /h para cumplir con la relación estequiométrica entre H_2/CO_2 de 4:1. Esta corriente contiene CO_2 con una pureza de 98,4% molar, además contiene trazas de O_2 y de N_2 , así como un bajo contenido de H_2O (1,6% molar). Antes de enviarse a la unidad de metanización se comprime hasta la presión de trabajo (10 bar).

(iii) Unidad de Metanización

Las corrientes de CO_2 e H_2 se mezclan y se alimentan a la unidad de metanización ("Inlet") a una temperatura de 350 °C y una presión de 10 bar, condiciones que favorecen un equilibrio entre las bajas temperaturas requeridas termodinámicamente y la activación del catalizador. Debido a que la conversión de CO_2 en metano en el primer reactor es muy baja (1,2%), se recircula un 30% de la corriente de salida ("Outlet R-1") y se mezcla con la corriente de materias primas. Se desprecia la pérdida de carga en el lecho.

En la Tabla 3 se resume la información principal del proceso. En la Tabla 4 se muestran las propiedades físicas y composición química de las corrientes de salida de cada uno de los cuatro reactores utilizados. Los resultados obtenidos se encuentran en consonancia con Chauvy *et al.* [14].

El contenido de agua de la corriente de salida del reactor 4 es de 57,4% molar por lo que no cumple con las especificaciones requeridas para su uso como combustible. Para deshidratar esta corriente se la enfría a 25 °C y se introduce en una unidad de separación *flash*. La corriente líquida que sale por el fondo contiene un 99,9% molar de H₂O, mientras que la corriente que sale por cabeza ("GNS crudo") tiene un contenido de agua muy bajo (0,4% molar).

Características	Especificación	Unidad
Presión de reacción	10	bar
Temperatura de reacción	350	°C
Catalizador	Ni/MgAl ₂ O ₄ (Ni 15%)	-
Densidad del catalizador	2350*	kg/m ³
Densidad aparente del lecho	1316	kg/m ³
Porosidad del lecho	0,44*	-

Tabla 3. Información principal del proceso de metanización.

* Datos extraídos de [15].

Propiedades	Inlet	Outlet R-1	Outlet R-2	Outlet R-3	Outlet R-4	Unidad
Flujo molar	25,0	29,5	17,9	16,5	15,7	kmol/h
Flujo másico	258,3	369,2	254,9	254,9	254,9	kg/h
CO ₂	19,7	13,3	8,3	4,7	2,5	% molar
CO	0	0	0	0	0,01	% molar
\mathbf{H}_2	80,0	54,8	34,8	20,3	11,7	% molar
H_2O	0,32	21,4	38,1	50,2	57,4	% molar
CH ₄	0	10,5	18,8	24,9	28, 5	% molar
Temperatura	179,7	697,0	652,2	536,5	451,3	°C
Presión	10	10	10	10	10	bar

Tabla 4. Propiedades y composición de las corrientes de entrada y salida de los reactores.

(iv) Unidad de Purificación

El objetivo de esta sección de la planta es purificar el GNS para cumplir con las especificaciones que vienen fijadas por ENARGAS (ver Tabla 2). Así, a la salida de la unidad de metanización se incluyen dos equipos de separación, un separador de membrana y una unidad de separación *flash*.

- Separador de membrana: es necesario comprimir la corriente de "GNS crudo" de 10 a 20 bar para cumplir con los requerimientos de la membrana comercial [23]. En este equipo la recuperación de H_2 es del 90% molar. La corriente de hidrógeno permeado abandona la membrana a 1 bar, mientras que la corriente que contiene en su mayoría CH₄ no presenta caída de presión. La composición molar de H_2 cae desde un 27,4% en la corriente de GNS crudo a un 3,63% en la corriente de GNS retenida en la membrana La unidad se modela como un separador de componentes (*splitter*).
- *Unidad flash:* a la salida de la membrana, la cantidad de vapor de agua remanente en la corriente de producto sigue siendo mayor que 65 mg m⁻³, valor permitido por la reglamentación vigente, por lo que se requiere una nueva etapa de deshidratación. La temperatura de la mezcla se reduce hasta 17 °C e ingresa al *flash* en donde el agua condensada se separa de la corriente de GNS refinada. En este equipo, el contenido de vapor de agua disminuye de 4710 mg L⁻¹ a 2 mg L⁻¹.

Según los resultados, la corriente gaseosa de GNS de salida del separador *flash* cumple con los estándares de inyección a la red de la normativa vigente [23], por lo que no se requieren más pasos de purificación.

En la Tabla 5 se presenta la composición de la corriente de producto final, la cual podría alimentarse a la red o emplearse como combustible en la planta fabril sucroalcoholera.

Componente	Composición		
CO_2	2,19% molar		
СО	0,02% molar		
H_2	3,87% molar		
H_2O	1,54 mg/m ³ (25 °C y 1 bar)		
CH_4	93,9 % molar		

Tabla 5. Composición del gas natural sintético producido.

El poder calorífico superior (PCS) del gas natural es la cantidad total de calor desprendido en la combustión completa de una unidad de masa de combustible. Se asume que el vapor de agua producto de la combustión se condensa, liberando así más energía. El valor de PCS permite transformar en energía los volúmenes de gas medidos. Para el GNS, el valor de PCS calculado es de 37,4 MJ/m³ y cumple con la legislación vigente (ver Tabla 2). Además, la corriente de producto se encuentra a 17 °C, una temperatura permitida para su potencial inyección en la red de gas.

Los resultados de los indicadores para la evaluación técnica de la producción de metano se presentan en la Tabla 6. La conversión de CO_2 en metano por reactor es baja, mientras que la conversión global es de 94,8%. La reducción de este porcentaje de conversión se debe a las purgas necesarias para evitar acumulación de gases inertes en el proceso y a la reacción no deseada de metanización de CO.

La energía consumida para la refrigeración de las corrientes del proceso representa un 86,0% del consumo total de energía térmica, lo que refleja la importancia de realizar un análisis de integración energética en busca de reducir este consumo de energía.

Finalmente, se demuestra el gran potencial de producción de metano "verde" a partir de los gases de combustión de la industria sucroalcoholera debido a que para producir 1 kg de GNS se consumen 2,88 kg de CO_2 y 0,53 kg de H₂. Esto implica una gran oportunidad para la descarbonización de esta actividad.

Indicadores técnicos			Unidad
Recuperación de CO ₂	Rec _{co} ,	86	%
Conversión de CO ₂ en R-1	$Conv_{R-1}$	1,16	%
Conversión de CO ₂ en R-2	$Conv_{R-2}$	45,4	%
Conversión de CO ₂ en R-3	$Conv_{R-3}$	48,6	%
Conversión de CO ₂ en R-4	$Conv_{R-4}$	49,0	%
Conversión global de CO ₂	Conv _{CO2}	92,1	%
Conversión global de H ₂	$Conv_{H_2}$	90,8	%
Metano producido	GNS/CO ₂	94,8	%mol _{GNS} /mol _{CO2}
Consumo de energía térmica			
Calefacción	energía/GNS	267,4	kJ/kg _{GNS}
Refrigeración	energía/GNS	16780	kJ/kg _{GNS}
Consumo de energía eléctrica	energía/GNS	602,6	kJ/kg _{GNS}

Tabla 6.	Indicadores	técnicos del	proceso	estudiado.
----------	-------------	--------------	---------	------------

4 Conclusiones

En este trabajo se presenta el diseño y simulación del proceso de producción de metano verde por hidrogenación catalítica de CO_2 a partir de la recuperación y acondicionamiento de las corrientes de CO_2 generadas en la industria sucroalcoholera y del H₂ producido por electrólisis del agua mediante energía producida en la misma industria. El GNS producido podría emplearse como combustible en dicha industria o potencialmente alimentar la red de gas natural. Con esta alternativa de producción de metano se puede acortar la brecha entre la oferta y la demanda de este combustible en nuestro país. No obstante esto, es necesario avanzar con estudios de sustentabilidad desde la cuna a la tumba para evaluar los potenciales impactos de esta forma de producción y uso. Por otro lado y no menos importante, se demuestra la utilidad de los simuladores de procesos para dar soporte a estudios técnicos rigurosos de factibilidad de alternativas de diseño.

Agradecimientos

Trabajo apoyado por la Universidad Nacional de Tucumán (Proyecto 26/E-647) y CONICET (Consejo Argentino de Investigaciones Científicas y Técnicas) para la concesión de becas a A.M.C.

5 Referencias

- 1. Secretaría de Energía de la Nación Argentina. (2021) [Consultado junio 2022]. <<u>https://www.argentina.gob.ar/economia/energia/hidrocarburos/balances-energeticos</u>>
- IEA, Global Energy Review. (2021) <<u>https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021</u>> [Consultado junio 2022].
- Stangeland, K., Kalai, D., Li, H. & Yu, Z. CO₂ Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions. Energy Procedia, 105, (2017), 2022–2027.
 https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.577
- Mebrahtu, C., Krebs, F., Abate, S., Perathoner, S., Centi, G., & Palkovits, R. CO₂ methanation: principles and challenges. In Studies in surface science and catalysis, Elsevier, 178, (2019), 85–103. <<u>https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64127-4.00005-7></u>
- Barbera, E., Mantoan, F., Bertucco, A. & Bezzo, F. Hydrogenation to convert CO₂ to C1 chemicals: Technical comparison of different alternatives by process simulation. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 98 (9), (2020), 1893–1906. <<u>https://doi.org/10.1002/cjce.23755</u>>
- de Oliveira Jr, S., & Pellegrini, L. F., F. Plantas de cogeneración con caña de azúcar. Revista Palmas, 31(especial,), (2010), 88–101.
 https://publicaciones.fedepalma.org/index.php/palmas/article/view/1555>
- 7. Unisim Design Suite[®]. Honeywell[®] <<u>https://www.honeywellprocess.com</u>>
- Voitic, G., Pichler, B., Basile, A., Iulianelli, A., Malli, K., Bock, S., & Hacker, V. Hydrogen production. In Fuel Cells and Hydrogen, Elsevier. (2018), 215–241.
 https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811459-9.00010-4
- Buttler, A., & Spliethoff, H. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82, (2018), 2440–2454.
 https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.003>
- Battaglia, P., Buffo, G., Ferrero, D., Santarelli, M., & Lanzini, A. Methanol synthesis through CO₂ capture and hydrogenation: Thermal integration, energy performance and techno-economic assessment. Journal of CO₂ Utilization, 44, (2021), 101407.
 https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101407
- Cuezzo, A. M., Araujo, P. Z., & Mele, F. D. Simulación de un proceso de fabricación de metanol a partir de fuentes renovables, (2020). <<u>https://50jaiio.sadio.org.ar/pdfs/siiio/SIIIO-07.pdf</u>>
- Golato, M. A., Franck Colombres, F. J., Aso, G., Correa, C. A, & Paz, D. Metodología de cálculo de la eficiencia térmica de generadores de vapor. Revista industrial y agrícola de Tucumán, 85(2), (2008), 17–31.
 http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1851-30182008000200003>
- Li, B. H., Zhang, N., & Smith, R. Simulation and analysis of CO₂ capture process with aqueous monoethanolamine solution. Applied Energy, 161, (2016), 707–717.
 https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.010>
- Chauvy, R., Dubois, L., Lybaert, P., Thomas, D., & De Weireld, G. Production of synthetic natural gas from industrial carbon dioxide. Applied Energy, 260, (2020), 114249. <<u>https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114249</u>>

- Gao, J., Wang, Y., Ping, Y., Hu, D., Xu, G., Gu, F., & Su, F. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. RSC advances, 2(6), (2012), 2358–2368. <<u>https://doi.org/10.1039/C2RA00632D</u>>
- Vega Puga, E., Moumin, G., Neumann, N. C., Roeb, M., Ardone, A., & Sattler, C. Holistic View on Synthetic Natural Gas Production: A Technical, Economic and Environmental Analysis. Energies, 15(5), (2022), 1608. https://doi.org/10.3390/en15051608>
- 17. Xu, J., & Froment, G. F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. AIChE journal, 35(1), (1989), 88–96. <<u>https://doi.org/10.1002/aic.690350109</u>>
- De Saint Jean, M., Baurens, P., & Bouallou, C. Parametric study of an efficient renewable power-to-substitute-natural-gas process including high-temperature steam electrolysis. International journal of hydrogen energy, 39(30), (2014), 17024–17039.
 https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.091>
- Peng D-Y, Robinson DB. A new two-constant equation of state. Ind Eng Chem Fundam, 15, (1976), 59–64. <<u>https://doi.org/10.1021/i160057a011</u>>
- Renon, H., Prausnitz, J. M.: Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. AIChE journal, 14(1), (1968), 135–144. <<u>https://doi.org/10.1002/aic.690140124></u>
- Hougen, O. A., Watson, K. M.: Chemical process principles: Kinetics and catalysis. J.Wiley & Sons, Incorporated (1943). <<u>https://doi.org/10.1021/ed025p58.2</u>>
- ENARGAS, Ente Nacional Regulador del Gas. Especificaciones de calidad para el transporte y la distribución de gas natural y otros gases análogos. Expediente NAG-602, (2019). https://www.enargas.gob.ar/secciones/normativa/pdf/normas-tecnicas/NAG-602.pdf> [Consultado junio de 2022].
- Sanders, D. F., Smith, Z. P., Guo, R., Robeson, L. M., McGrath, J. E., Paul, D. R., & Freeman, B. D. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. *Polymer*, 54(18), (2013), 4729-4761.
 https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.05.075