

Diseño de proceso para obtención de Etanol utilizando emisiones de la Central Termoeléctrica Esmeraldas II

Process design for obtaining Ethanol using emissions from the Esmeraldas II Thermoelectric Power Plant

Desenho do processo de obtenção de etanol a partir das emissões da Central Termoeléctrica Esmeraldas II

Alex Frederick Mosquera Canchingre

alex.mosquera.canchingre@utelvt.edu.ec

<https://orcid.org/0000-0003-2295-4211>

Facultad de Ingenierías de la Universidad Técnica Luis Vargas Torres de Esmeraldas-Ecuador.

María Elizabeth Canchingre Bone

elizabeth.canchingre@utelvt.edu.ec

<https://orcid.org/0000-0002-5575-9327>

Facultad de Ingenierías de la Universidad Técnica Luis Vargas Torres de Esmeraldas-Ecuador.

Álvaro Efrén García Gaspar

alvaro.garcia@utelvt.edu.ec

<https://orcid.org/0000-0003-4748-5159>

Facultad de Ingenierías de la Universidad Técnica Luis Vargas Torres de Esmeraldas-Ecuador.

RESUMEN

La presente investigación tiene como objetivo diseñar un proceso en el cual se utilice las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) de la central termoeléctrica de Esmeraldas (Termoesmeraldas II) para la obtención de un producto de interés como etanol (C₂H₅OH) ya que es un líquido de alto valor energético utilizado como componente de la gasolina Ecopaís. Dicho producto se obtiene actualmente mediante procesos de fermentación, sin embargo, su obtención mediante procesos industriales permite reducir emisiones industriales de CO₂ mediante su utilización para generar un compuesto de utilidad. El 13 de mayo se firmó el Decreto Ejecutivo 675, con el que se oficializó la venta en todo el Ecuador de la gasolina Ecopaís que contiene un porcentaje de Etanol proveniente de la fermentación de la caña de azúcar. Esta mezcla mejora las prestaciones de la gasolina y disminuye su impacto ambiental. El proyecto gasolina Ecopaís consiste en sustituir la gasolina "EXTRA" por la gasolina "Ecopaís E5"; gasolina ecológica que está constituida por una mezcla que contiene un 5% de bioetanol, un 61% de NAO (Naftas de alto octano) y un 34% de NBO (Naftas de bajo octano) (Ordoñez, 2016). Este proyecto toma como referencia emisiones del proceso de Termoesmeraldas como materia prima para de forma teórica diseñar un proceso que permita obtener etanol a partir de la captura y utilización de emisiones de CO₂ (CCU). El desarrollo de procesos de esta naturaleza tiene potencial para contribuir a la mitigación de la contaminación ambiental y promover la economía circular.

Palabras clave: Termoesmeraldas, emisiones, fotocatalisis, captura de CO₂, etanol.

ABSTRACT

The objective of this research is to design a process in which carbon dioxide (CO₂) emissions from the Esmeraldas thermoelectric plant (Termoesmeraldas II) are used to obtain a product of interest such as ethanol (C₂H₅OH) since it is a High energy value liquid used as a component of Ecopaís gasoline. This product is currently obtained through fermentation processes, however, obtaining it through industrial processes allows reducing industrial CO₂ emissions through its use to generate a useful compound. On May 13, Executive Decree 675 was signed, with which the sale throughout Ecuador of Ecopaís gasoline that contains a percentage of Ethanol from the fermentation of sugar cane. This mixture improves the performance of gasoline and reduces its environmental impact. The Ecopaís gasoline project consists of substituting "EXTRA" gasoline for "Ecopaís E5" gasoline; ecological gasoline that is constituted by a mixture that contains 5% bioethanol, 61% NAO (high octane gasoline) and 34% NBO (low octane gasoline) (Ordoñez, 2016). This project takes emissions from the Termoesmeraldas process as a reference as raw material to theoretically design a process that allows obtaining ethanol from the capture and use of CO₂ emissions (CCU). The development of processes of this nature has the potential to contribute to the mitigation of environmental pollution and promote the circular economy.

Keywords: Thermoemeraldas, emissions, photocatalysis, CO₂ capture, ethanol.

RESUMO

O objetivo desta pesquisa é projetar um processo no qual as emissões de dióxido de carbono (CO₂) da usina termelétrica de Esmeraldas (Termoesmeraldas II) sejam usadas para obter um produto de interesse como o etanol (C₂H₅OH), por ser um líquido de alto valor energético utilizado como componente da gasolina da Ecopa. Este produto atualmente é obtido através de processos fermentativos, porém, obtê-lo através de processos industriais permite reduzir as emissões industriais de CO₂ através de seu uso para gerar um composto útil. uma porcentagem de Etanol da fermentação da cana-de-açúcar. Essa mistura melhora o desempenho da gasolina e reduz seu impacto ambiental. O projeto gasolina da Ecopa consiste na substituição da gasolina “EXTRA” pela gasolina “Ecopaís E5”; gasolina ecológica composta por uma mistura que contém 5% de bioetanol, 61% NAO (gasolina de alta octanagem) e 34% NBO (gasolina de baixa octanagem) (Ordoñez, 2016). Este projeto toma como referência as emissões do processo Termoesmeraldas como matéria-prima para projetar teoricamente um processo que permita a obtenção de etanol a partir da captura e aproveitamento das emissões de CO₂ (CCU). O desenvolvimento de processos desta natureza tem potencial para contribuir para a mitigação da poluição ambiental e promover a economia circular.

Palavras-chave: Termoesmeraldas, emissões, fotocatalise, captura de CO₂, etanol.

Introducción

El cambio climático y calentamiento global son fenómenos provocados, total o parcialmente por el aumento en la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera, principalmente el CO₂. Parte del dióxido de carbono emitido está siendo captado por los océanos, la biosfera y los suelos; pero cerca de la mitad se está acumulando en la atmósfera, habiendo originado un incremento de las concentraciones de alrededor del 30% en los últimos 150 años. Las emisiones de dióxido de carbono poseen un tiempo de vida en la atmósfera que está estimado entre 100 y 150 años, en un caso hipotético de que las emisiones antrópicas se redujeran a cero (Wu, McNulty, & Liu, 2019)

Por este motivo es emergente utilizar métodos de control de las emisiones de este gas de efecto invernadero es un desafío de alcance global. Se puede capturar el dióxido de carbono emitido por Termoesmeraldas II y utilizarlo como materia prima y transformarlo en otros productos de interés tales como el etanol el cual es utilizado para la elaboración de la gasolina Ecopaís.

Existen varias razones que convierten al CO₂ en una molécula de interés, ya que es un gas abundante, barato, no tóxico y no inflamable. Además, su transformación en otros productos permite la reducción del efecto invernadero del que es causante, creando un futuro sostenible a través de su utilización como fuente de carbono (Wang, y otros, 2019).

Un método para descomponer la molécula de dióxido de carbono es la Fotocatálisis Heterogénea de CO₂. Los procesos fotocatalíticos de valorización de CO₂ son de gran interés científico para aprovechar las emisiones mediante la obtención combustibles y productos de valor añadido. Este proceso se basa en la conversión de CO₂ y agua en compuestos reducidos, principalmente C₁ y C₂, por medio de reacciones inducidas por la luz (Wu, McNulty, & Liu, 2019).

La decisión de las autoridades energéticas del país de reemplazar progresivamente la gasolina extra por un combustible más amigable con el medio ambiente depende de la capacidad que tenía la industria para proveer del biocombustible. Mediante el uso de la gasolina Ecopaís, se estima que el uso de gasolina verde, permitirá al país la reducción de un 15% en las importaciones de nafta de alto octanaje que se utiliza para la refinación de la gasolina regular (Ordoñez, 2016).

Metodología

Para alcanzar los objetivos de este trabajo se utilizó la metodología. Se investigaron diferentes operaciones unitarias que permitan capturar y convertir el CO₂ en etanol en el menor número de pasos posible, para así cumplir con algunos principios de la química verde al reducir el consumo de energía, maximizar la utilización de materias primas y minimizar las corrientes de desechos. Cada operación se discute en detalle en la sección Desarrollo. Como primer paso se identificó un método para separar el CO₂ de la corriente de gas de combustión de las fuentes de emisiones de la central termoeléctrica. Se encontró que el proceso de separación con amoníaco refrigerado de Alstom es un método eficaz para este fin. A continuación, se escogió un proceso de reducción fotocatalítica de CO₂, proceso que se asemeja a la fotosíntesis de las plantas ya que permite reducir el dióxido de carbono en presencia de agua, luz solar y un catalizador (Mosquera, 2020). La transformación fotocatalítica de CO₂ en compuestos químicos de valor agregado puede resultar en compuestos como metano, monóxido de carbono, ácido fórmico, formaldehído, y metanol. Estos productos se compararon en términos de su utilidad con respecto al proceso, que tan eficientemente se pueden obtener y cómo podrían contribuir a lograr el objetivo con el menor número de pasos.

Para los fines de este trabajo, se identificó un catalizador que permite convertir al CO₂ en metanol, que puede ser separado por un proceso de destilación para posteriormente ser convertido en etanol por medio de reacciones en cascada que incluye la reacción inversa de desplazamiento con vapor (RWGS) y reacción de homologación de CO₂ con gas de síntesis (CO/H₂). El proceso también incluye métodos de separación de compuestos de diferentes fases que ya son conocidas en la industria. Finalmente, se realizaron balances de masa en utilizando la información bibliográfica disponible para paso del proceso. Esto con el fin de estimar la factibilidad del proceso y su rendimiento. Para los cálculos de balance de masa se hicieron algunas suposiciones que incluyen:

- La composición de los gases de combustión es simple (CO₂ y H₂O).
- Los gases de combustión ingresan al proceso a temperaturas inferiores a 145°C para evitar la degradación de los disolventes utilizados en la separación.
- No se estudió el tamaño de los reactores ni la superficie del catalizador.
- Se supone que el proceso es continuo y en estado estable.
- Los balances de masa se realizan considerando cantidades de reactivos, conversión y selectividades reportados en varios estudios.
- En este proyecto no se estudia los métodos de separación del producto final.
- Otros supuestos que se aplican a unidades específicas se explicarán en las correspondientes secciones.

Desarrollo

Según datos proporcionados por colaboradores de la central termoeléctrica Termoesmeraldas II, la generación diaria promedio de energía eléctrica es de 1279,23 MWH. Para generar esta energía, se consume aproximadamente de 75224,5 galones de Diesel y Fuel Oil 6. La combustión de estos hidrocarburos genera aproximadamente 100 toneladas diarias de CO₂, equivalente a 4166.7 kg/h. Esta cantidad fue tomada como base de cálculo para diseñar el proceso de producción de etanol. La investigación permitió definir un proceso representado en el diagrama de bloques de la Figura 1, cuyas etapas se explican en detalle en la siguiente sección.

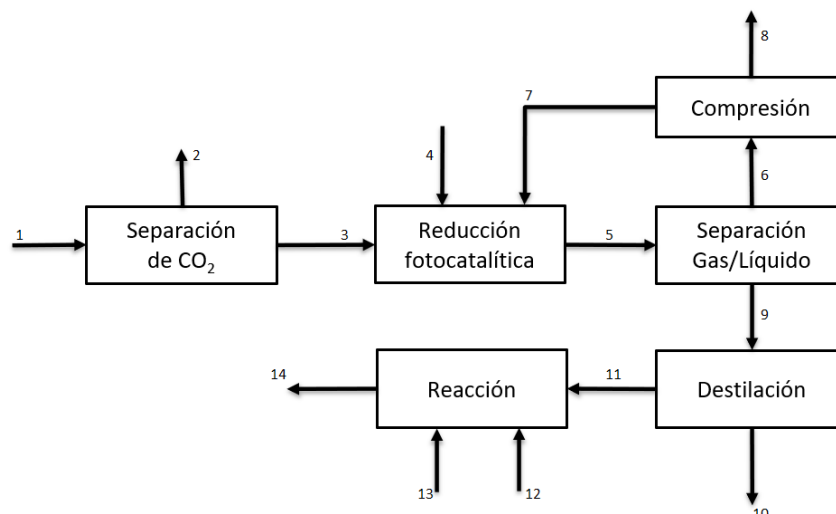


Figura 1. Proceso para la obtención de etanol a partir de CO₂

Captura y separación de CO₂

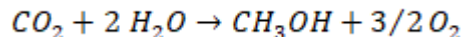
Como primer paso, se investigó un proceso para la captura y separación de CO₂ de los gases de chimenea. El proceso Alstom con amoníaco refrigerado (CAP por sus siglas en inglés) fue escogido por las ventajas que presente ya no requiere porcentajes bajos de SO₂ en el gas de chimenea. Además, remueve hasta el 90% de CO₂ con pureza de hasta 99.9% de la corriente de gas, dejándolo con nitrógeno, oxígeno no reaccionado y pequeñas cantidades de CO₂. El consumo de energía para la regeneración de solvente es bajo y el proceso ya está siendo probado para su aplicación a escala comercial en Estados Unidos y en Noruega (Lombardo, Agarwal, & Askander, 2014).

El proceso consta de 3 pasos principales: Enfriar y limpiar el gas, Absorber el CO₂, y Separar el CO₂. En el primer paso, se inyecta agua refrigerada para enfriar y limpiar el gas de chimenea que está usualmente se encuentra entre 50 y 60°C y está saturado de agua y contiene cantidades residuales de SO₂, NO_x, HCl y material particulado. El agua es posteriormente evaporada, lo cual reduce significativamente el volumen del gas y por ende el tamaño y el costo del equipo para tratarlo. El gas sale de esta etapa a 2°C y humedad menor a 1%. Luego el gas es alimentado a una columna que contiene carbonato de amonio y bicarbonato de amonio. Las reacciones con estos solventes permiten remover hasta el 90% de CO₂ con pureza de hasta 99.9% de la corriente de gas, dejándolo con nitrógeno, oxígeno no reaccionado y pequeñas cantidades de CO₂. En la última etapa, la mezcla lodosa rica en CO₂ es llevada a un intercambiador de calor para ser disuelto a 80°C y transportado al regenerador donde con ayuda de un rehervidor el CO₂ es recuperado. El único subproducto del proceso es una pequeña cantidad de agua que puede ser reciclada o procesada en un sistema de tratamiento de aguas (Darde, Thomsen, Van Well, & Stenby, 2010).

Reducción fotocatalítica

El CO₂ recuperado en la etapa anterior puede ser reducido a compuesto útiles como monóxido de carbono, metano, metanol, formaldehído. En el presente proyecto, se identificó el metanol como el compuesto útil para el fin de obtener metanol en el menor número de pasos. De acuerdo con las investigaciones de Wu et al, esta conversión se puede dar mediante reacciones fotocatalíticas con una conversión de CO₂ a metanol de 17.28%, y un consumo de energía que tiene potencial para ser más

bajo que las rutas electroquímicas que permiten obtener el mismo compuesto. La reacción también utiliza agua como reactivo y un catalizador de Cu_2O . La corriente de salida de este proceso también presenta oxígeno que se genera de acuerdo la reacción. Adicionalmente, se generan pequeñas cantidades de peróxido de hidrogeno debido a la oxidación de agua. La información del balance de masa para cada etapa del proceso es presentada en la sección de resultados (Wu, McNulty, & Liu, 2019)



Separación Gas-Líquido

La reducción fotocatalítica de CO_2 genera una corriente que contiene CO_2 no reaccionado, oxígeno, agua, peróxido de hidrogeno y metanol. Para separar dichos compuestos, primero se puede utilizar métodos tradicionales de separación gas-líquido y así en una corriente recuperar CO_2 y O_2 y en la otra recuperar agua, peróxido de hidrogeno y metanol. Pueden utilizarse técnicas comunes como separación gravimétrica, separación centrifuga, evaporación. Por otro lado, se ha investigado reactores fotocatalíticos que tengan salidas de gas y de líquido diferenciadas lo cual ayudaría a reducir un paso de separación y por ende reduciría los costos de una posterior separación (Zeghioud, Khellaf, Djelal, Amrane, & Bouhelassa, 2016).

Compresión

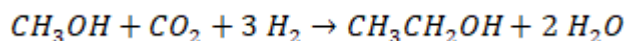
Posteriormente a la separación gas-liquido, se tendrá una corriente que contiene dióxido de carbono y oxígeno que pueden separarse por compresión debido a la diferencia que presentan en sus puntos de condensación. El CO_2 puede ser recirculado a la etapa de reducción fotocatalítica mientras que el oxígeno puede ser comercializado como un subproducto de interés para diferentes mercados (Birkestad, 2002).

Destilación

La otra corriente que sale de la separación gas-líquido contiene agua, peróxido de hidrogeno y metanol. De este grupo de compuestos, metanol es el producto de interés y puede ser recuperado mediante una operación de destilación, con lo cual se puede alcanzar un 90% de recuperación de metanol con una pureza de 99.8%. Esto nos permite separar el metanol que será luego transformado en etanol del agua con peróxido de hidrogeno que se puede comercializar en otro mercado debido a su interés en aplicaciones sanitarias o de tratamiento de aguas (Halager, y otros, 2021).

Homologación de Etanol

Finalmente, el metanol recuperado de la etapa de destilación puede ser convertido en etanol que es el producto de interés del presente estudio. Algunos científicos han demostrado que esta conversión se puede realizar mediante un proceso de reacciones en cascada que incluye la reacción inversa de desplazamiento con vapor (RWGS) y reacción de homologación de CO_2 con gas de síntesis (CO/H_2). Este proceso convierte 32% del metanol en etanol y agua utilizando CO_2 e hidrogeno como reactivos de acuerdo con la siguiente reacción (Wang, y otros, 2019).



Es uno de los procesos más eficientes para la conversión de metanol en agua temperaturas no tan altas ya que requiere de aproximadamente 160°C . Otros procesos utilizan temperaturas más elevadas y no alcanzan el mismo porcentaje de conversión (Wang, y otros, 2019).

Discusión de resultados

El balance de masa del proceso fue realizado en Microsoft Excel y sus resultados se presentan en la tabla 1 y tabla 2. La identificación de las corrientes corresponde con lo presentado en la figura 1.

Tabla 1. Resumen de corrientes del proceso

Número de corriente	1	2	3	4	5	6	7
Flujo másico de la corriente (kg/h)	4166.7	416.7	3750.0	17771.4	39472.8	20807.6	17951.4
Flujo másico de cada componente (kg/h)							
CO ₂	4166.7	416.7	3750.0	0	17951.4	17951.4	17951.4
H ₂ O	-	-	0	17771.4	13302.5	0	0
O ₂	0	0	0	0	2856.2	2856.2	0
H ₂ O ₂	0	0	0	0	2632.4	0	0
CH ₃ OH	0	0	0	0	2730.2	0	0
C ₂ H ₅ OH	0	0	0	0	0	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 2. Resumen de corrientes del proceso (Continuación)

Número de corriente	8	9	10	11	12	13	14
Flujo másico de la corriente (kg/h)	2856.2	18665.1	16203.0	2462.1	3375.0	463.8	6301.2
Flujo másico de cada componente (kg/h)							
CO ₂	0	0	0	0	3375	0	2295.0
H ₂ O	0	13302.5	13297.6	4.92	0	0	889.3
O ₂	2856.2	0	0	0	0	0	0
H ₂ O ₂	0	2632.4	2632.4	0	0	0	0
CH ₃ OH	0	2730.2	273.0	2457.2	0	0	1670.9
C ₂ H ₅ OH	0	0	0	0	0	0	1130.5
H ₂	0	0	0	0	0	463.80	315.4

El balance de masa demuestra que con 4166.7 kg/h de CO₂ se puede obtener 1130.5 kg/h de etanol, lo cual refleja una eficiencia de 27% del proceso diseñado. Por lo cual se puede decir que el proceso es prometedor, aunque requiere de una investigación experimental para validar su eficiencia y posteriormente ser escalado y llevado a aplicaciones comerciales que permitan en realidad reducir las

emisiones de CO₂ en cantidades significativas para apreciar el beneficio al medio ambiente y alcanzar metas de desarrollo sostenibles.

Conclusiones

Se diseñó un proceso para la obtención de etanol a partir de emisiones de CO₂ de la central termoeléctrica Termoesmeraldas II. Esta conversión es en teoría posible y puede darse con una eficiencia del 27%. Lo cual supondría un beneficio y una contribución a la economía circular, ya que el CO₂ que se emita por la utilización de combustibles fósiles podría ser capturado para generar etanol que debido a su utilización emitirá nuevas emisiones que a su vez pueden ser capturas completando el ciclo. La captura y utilización de CO₂ es un campo bastante activo en la actualidad debido al potencial que ofrece para mitigar efectos medioambientales y contribuir a la economía circular.

Los procesos investigados en este trabajo incluyen catalizadores que deben ser probados en escala de laboratorio y escala piloto para comprobar su eficiencia y estabilidad para estas aplicaciones. Adicionalmente, nuevos catalizadores que seas mas eficientes o reduzcan el numero de pasos para alcanzar el objetivo pueden ser estudiados.

El proceso presentad puede ser optimizado analizando la posibilidad de generar hidrogeno dentro de la misma instalación y estudiando la utilización del CO₂ no recuperado del gas de chimenea para la reacción con metanol y analizando la recirculación del CO₂ no reaccionado durante la etapa final de producción de etanol.

Referencias

- Birkestad, H. (2002). Separation and Compression of CO₂ in an O₂/CO₂-fired Power Plant. *Thesis for the Degree of Master of Science*. Gotemburgo: Chalmers University of Technology.
- Darde, V., Thomsen, K., Van Well, W., & Stenby, E. (2010). Chilled ammonia process for CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 131-136.
- Donoso-Quimbita, C., Ortiz-Bustamante, V., Amón-De La Guerra, B., & Herrera-Albarracín, R. (2018). Diseño de un reactor continuo para la producción de hidrógeno y acetaldehído a partir de etanol en Ecuador. *UTCiencia" Ciencia y Tecnología al servicio del pueblo"*, 5(1), 30-40.
- Halager, N., Bayer, C., Kirkpatrick, R., Gernaey, K., Huusom, J., & Udugama, I. (2021). Modelling and control of an integrated high purity methanol distillation configuration. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 169.
- Lombardo, G., Agarwal, R., & Askander, J. (2014). Chilled Ammonia Process at Technology Center Mongstad – First Results. *Energy Procedia*, 31-39.
- Moraes, M. L. D., & Bacchi, M. R. P. (2015). Etanol: do início às fases atuais de produção. *Revista de Política Agrícola*, 23(4), 5-22.
- Ordoñez, A. (2016). Evaluación ex post del proyecto “eco país E5” en la provincia del guayas . *Universidad del Azuay*.
- Pacheco, T. F. (2011). Produção de etanol: primeira ou segunda geração?. *Embrapa Agroenergia-Circular Técnica (INFOTECA-E)*.
- Wang, Y., Zhang, J., Qian, Q., Asare, B., Cui, M., Yang, G., . . . Han, B. (2019). Efficient synthesis of ethanol by methanol homologation using CO₂ at lower temperature. *Green Chemistry*, 589-596.
- Wu, Y., McNulty, I., & Liu, C. (2019). Facet-dependent active sites of a single Cu₂O particle photocatalyst for CO₂ reduction to methanol. *Nature Energy*, 957-968.
- Zeghioud, H., Khellaf, N., Djelal, H., Amrane, A., & Bouhelassa, M. (2016). Photocatalytic reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants Kinetics Mechanistic Aspects and Design - A Review. *Chemical Engineering Communications*, 1415-1431.