



**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**

# **Escuela de Ingenierías Industriales**

**Máster en Ingeniería Química**

## ***RECICLADO QUÍMICO DE CO<sub>2</sub> POR MEDIO DE CONVERSIÓN HIDROTHERMAL***

**Autor:**

**Enrique García Franco**

**Supervisores:**

**María Dolores Bermejo Roda**

**Ángel Martín Martínez**

**Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente**

*Valladolid, Mayo 2018*

# Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

## Agradecimientos:

*Me gustaría agradecer al personal de los departamentos de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente (Uva), Ingeniería de Sistemas y Automática (Uva) y Energía y Combustibles (UPM) por el apoyo prestado en forma de recursos materiales y aportes técnicos. Asimismo, también aprovecho en especial para mencionar la ayuda económica de mis supervisores, Ángel Martín y María Dolores Bermejo, y de la Fundación Repsol. Para terminar, se lo dedico a la protectora de animales "El Hogar del Gato" por la oportunidad de compartir mi tiempo libre con los animales que cuidan, y a mi familia, por su apego incondicional.*

# Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

## Contenido

Contenido .....	2
1. Abstract .....	4
2. Introducción .....	5
<b>PARTE I: CONSIDERACIONES GENERALES ACERCA DEL PROCESO .....</b>	<b>7</b>
3. Cerrando el ciclo: regeneración del metal .....	8
3.1. Regeneración con hidrógeno .....	9
3.1.1. Parámetros de reacción .....	9
3.1.2. Fronteras termodinámicas .....	11
3.2. Regeneración alternativa .....	12
3.2.1. Regeneración solar de concentración .....	12
3.2.2. Regeneración electroquímica .....	14
3.3. Simbiosis industrial.....	16
4. Propuesta alternativa: funcionalización magnética.....	17
5. Balances de la propuesta .....	19
<b>PARTE II: MODELADO .....</b>	<b>23</b>
6. Descripción de los experimentos .....	24
7. Planteamiento general del modelo.....	25
7.1. Interacciones posibles.....	25
7.2. Estimación de los equilibrios acuosos.....	28
7.3. Determinación de la calidad de la estimación de los equilibrios acuosos.....	30
8. Desarrollo del modelo ampliado de núcleo decreciente .....	32
8.1. Deducción de la expresión analítica: resistencia de difusión por la capa límite.....	32
8.2. Deducción de la expresión analítica: resistencia de reacción.....	34
8.3. Deducción de la expresión analítica: resistencia de difusión en la ceniza.....	36
8.4. Combinación de resistencias.....	43
8.5. Extensión para la carga total de sólido virgen .....	45
9. Secuenciación de los experimentos .....	49
10. Cálculo de la composición en equilibrio.....	50
10.1. Balance de disolvente .....	50
10.2. Balance de sodio .....	52
10.3. Balance de carbono.....	53
10.4. Balance de carga .....	54

# Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

11.	Resultados del modelado e interpretación.....	55
12.	Conclusiones y futuro trabajo .....	59
	Bibliografía .....	62
	Índice de figuras .....	65
	LISTADO DE SÍMBOLOS .....	66
	Apéndices .....	69
A.	Balance de materia de la propuesta: simulación .....	69
B.	Balance de materia de la propuesta: experimento.....	74
C.	Extrapolación de la parametrización de [Aspen, 2018] al entorno hidrotermal .....	76
D.	Variación de la densidad del disolvente con las condiciones de operación .....	79
E.	Inicialización: simulación.....	81
F.	Inicialización: experimento .....	91

# Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

## 1. Abstract

El presente proyecto tratará de abordar cómo reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> incurridas por la quema de combustibles fósiles que todavía se derivan del mix energético actual español. Para ello, se recurrirá al proceso de Captura y Utilización de CO<sub>2</sub> asistida por el metal elemental zinc. En dicho proceso, la energía liberada por la oxidación hacia óxido de zinc confiere la suficiente fuerza motora para la reducción de las especies de carbono inorgánico hacia ácido fórmico. El proceso es especialmente interesante por la Termodinámica implicada. El ácido fórmico se puede utilizar seguidamente para generar combustibles o precursores de polímeros. La salida material inmoviliza las emisiones de CO<sub>2</sub>, con lo que en el ciclo de vida, no se incurrirían emisiones de CO<sub>2</sub>. Aunque es un proceso demostrado en el laboratorio, todavía no se han esclarecido los mecanismos internos. Este trabajo intentará asentar las bases del modelado, incluyendo la coexistencia de equilibrios y reacciones irreversibles, así como una ampliación del Modelo de Núcleo Decreciente propuesto en Levenspiel. Asimismo, se abordará la problemática de la regeneración del metal oxidado por vías sostenibles económica y medioambientalmente.

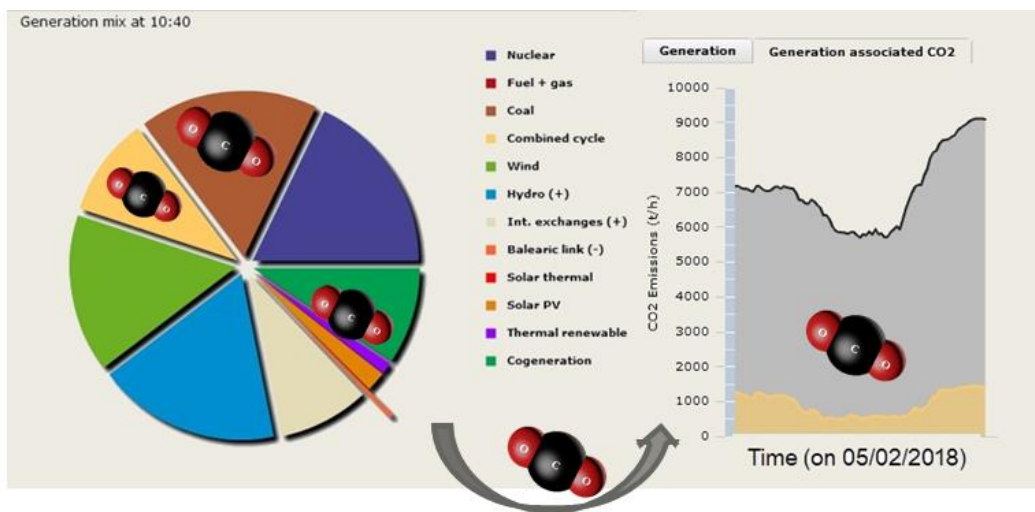
***Palabras clave: Utilización de CO<sub>2</sub>, Modelado, Ecosimpro, Simbiosis industrial, Modelo núcleo decreciente***

# Reciclado químico de $CO_2$ por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

## 2. Introducción

La combustión de fuentes energéticas fósiles lleva asociada una emisión de  $CO_2$  intrínseca [NIST, 2018]. Científicamente, se ha demostrado el impacto de la acumulación de este gas de efecto invernadero en la atmósfera, que se traduce directamente en un aumento significativo de la temperatura global del planeta [IPCC, 2018]. Todavía a día de hoy la demanda española tiene sólidas bases en fuentes emisoras de carbono, lo que es posible que se vea alterado con futura legislación en la materia. [Ley De Cambio Climático y Transición Energética, 2018]



Demanda (MW) a las 10:40 de 05/02/2018 ■ Real = 39312 ■ Forecast = 39285 ■ CO2 Emissions (t/h) = 9098

Figura 1 Mix energético el 5 de febrero de 2018 a las 10:40. La molécula de  $CO_2$  indica emisiones incurridas en la categoría [Red Eléctrica de España, 2018]

Para combatir esta emisión, sin comprometer costes, se han ido desarrollando en los últimos años estrategias de minimización del impacto de la quema de combustibles fósiles a escala industrial con el fin de hacer sostenible la economía basada en el carbono. La Captura, y Almacenamiento de  $CO_2$  (CCS en inglés) consiste en tratar de almacenar el gas de efecto invernadero en regiones aisladas de interacción con el exterior, como puede ser reservorios agotados de hidrocarburos o el lecho profundo marino [CCS - European Commission, 2018]. Sin embargo, estas tecnologías tienen asociadas un alto sobrecosto y además asumen que el proceso maneja un residuo. El concepto de Captura y Utilización de  $CO_2$  (CCU), es un concepto evolucionado del CCS que implica dar un valor añadido al gas de manera que se justifique el coste económico de la adición de equipos y químicos para su captura [Smart Specialisation Platform, 2018].

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

En esta línea, el CCU con metales de valencia cero resulta de gran interés por su elevada fuerza termodinámica a la conversión de CO<sub>2</sub> a compuestos de valor añadido, como el ácido fórmico. Del ácido fórmico se pueden saltar a polímeros (empezando por el formaldehído), combustibles (reduciéndolo hasta metanol) etc. La ecuación química global del paso de carbono inorgánico a ácido fórmico viene dada por la Ecuación 1:



Una tecnología probada en el laboratorio a día de hoy es la reducción de CO<sub>2</sub> con zinc en el entorno hidrotermal. El entorno hidrotermal confiere elevada reactividad al medio, favoreciendo la escisión de los enlaces de carbono inorgánico para la creación de nuevos hacia una molécula más reducida. El uso de zinc permite una elevada conversión con gran selectividad [Jin et al, 2014]. Sin embargo, poco se sabe de los mecanismos internos de conversión del carbono inorgánico a orgánico.

En esta línea, el presente trabajo tendrá como **objetivos** desarrollar un marco de mejora del proceso de manera teórica (Parte I) y sentar las bases de modelado con el fin de esclarecer los mecanismos que participan en la reducción (Parte II).

En la **Parte I** se explorarán las opciones de mejora del proceso discontinuo establecido en el Grupo de Procesos a Alta Presión, pasando por las opciones de regeneración del metal reductor una vez completada la captura de emisiones y, seguidamente, la posibilidad de hacer funcionar el conjunto de las operaciones de manera continua. Para el proceso continuo se propondrá una novedosa alternativa basada en la funcionalización magnética.

Finalmente, en la **Parte II** se sentarán las bases de modelado termodinámico y cinético para el mecanismo de reacción propuesto por [Roman-Gonzalez et al, 2017], al que se le proponen algunas modificaciones constitutivas en dicha sección. Se hará especial en la distribución de componentes inter e intra-fásica en los diferentes instantes de reacción, detallando de manera completa la especiación en experimentos de bibliografía.

**Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal**

TFM: Enrique García Franco

**PARTE I: *CONSIDERACIONES GENERALES ACERCA DEL  
PROCESO***



## 3. Cerrando el ciclo: regeneración del metal

Como se puede observar en la Ecuación 1 el zinc que participa reduciendo a la fuente de carbono inorgánico se oxida generando una fuerza motora en el par rédox hacia la conversión. Es por ello que es necesario reducir de nuevo el metal para que pueda participar en futuros ciclos y asegurar así la viabilidad económica del lazo cerrado. En términos energéticos, el metal es un vector de energía concentrada que va desde su regeneración hasta su papel como reductor en el reactor de utilización del CO<sub>2</sub>. Es por ello que se exploraron alternativas acerca de cómo regenerarlo eficazmente con el fin de satisfacer aspectos económicos, técnicos y medioambientales.

En esta sección se estudiará la configuración propuesta por el Grupo de Procesos a Alta Presión. El lecho será entonces lecho fijo discontinuo, que opera en todo momento en condiciones transitorias. Reducción del Carbono inorgánico y reducción del metal oxidado se suceden de manera cíclica el uno al otro. El lecho se mantiene inmóvil y tiene depositado zinc en la matriz del soporte. Se asume que el soporte no participa directamente en la reacción, pero sí determina algunas propiedades del agregado (ver Figura 2).

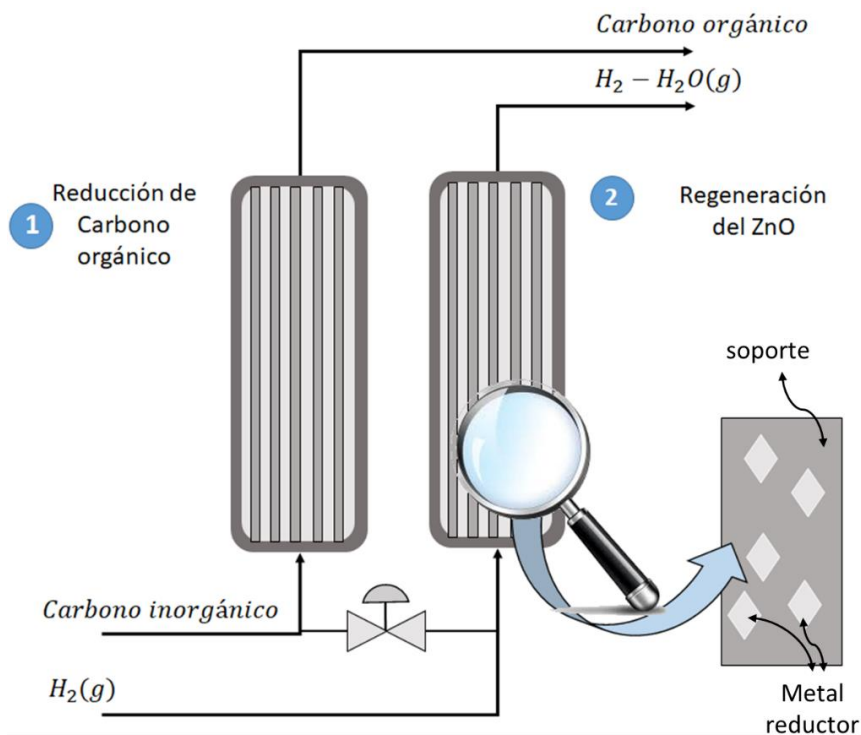


Figura 2 Esquema de operación con lecho fijo discontinuo

# Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

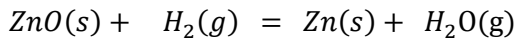
TFM: Enrique García Franco

## 3.1. Regeneración con hidrógeno

Una posible forma de reducir el óxido de zinc es mediante la combinación con otra especie química que, en combinación, genere una copla rédox de conversión espontánea en términos termodinámicos ( $\Delta G_{redox} < 0$ ). El Hidrógeno gaseoso es un buen candidato por su presencia establecida en complejos de refinería, aunque no tanto en grupos electrógenos.

### 3.1.1. Parámetros de reacción

El primer grupo de simulaciones trató de determinar la Termodinámica del equilibrio de regeneración con Hidrógeno en cuanto al cambio de entalpia y entropía. Se recurrió al software Aspen Plus, según la Ecuación 2 de equilibrio de regeneración con hidrógeno:



Ecuación 2

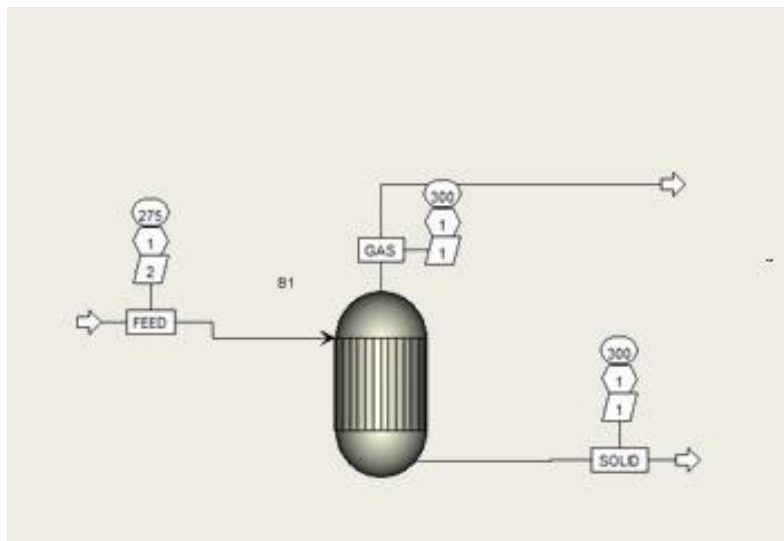


Figura 3 Simulación base de regeneración de ZnO



Para ello, se pusieron en contacto una cierta cantidad de óxido de zinc en estado sólido en contacto con hidrógeno gaseoso en un bloque de simulación REQUIL. Dicho bloque es un reactor cuya reacción o reacciones están determinadas por el usuario. Aspen se limita a calcular las conversiones según el modelo termodinámico. El modelo termodinámico fue el de Peng-

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

Robinson, ya que no hay fase líquida con interacciones internas y los gases se comportan como gases reales. Variando las condiciones de temperatura de operación, se obtuvo los valores de la constante de equilibrio para un rango extenso, que se relacionó según el diagrama de Van't Hoff (Figura 4).

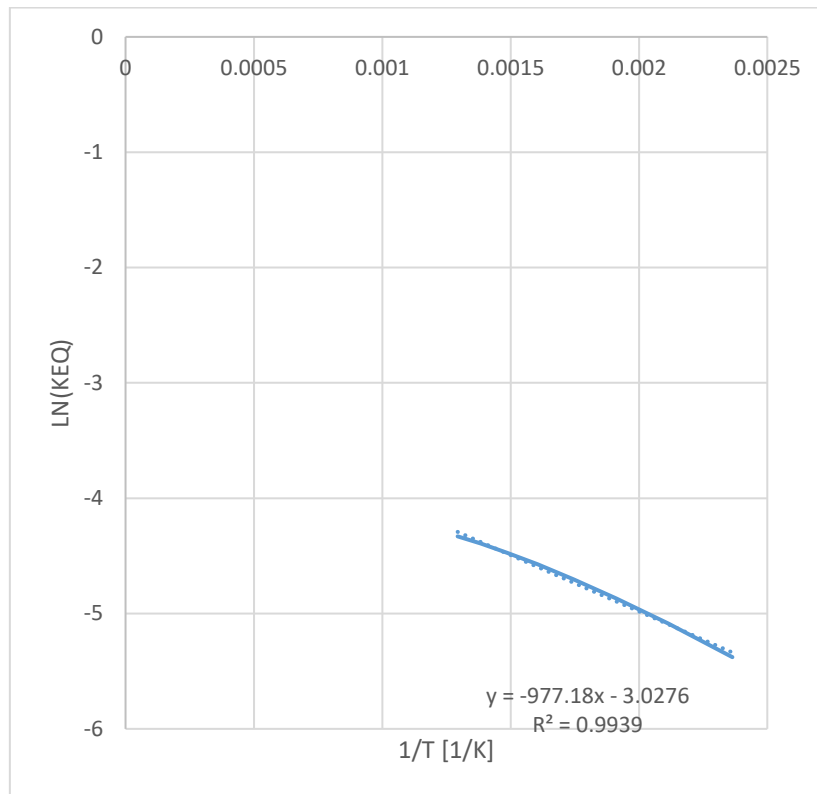


Figura 4 Diagrama de Van't Hoff para la regeneración del metal con Hidrógeno

Observando la regresión de la Figura 4 se pueden extraer los parámetros de reacción (Tabla 1):

Tabla 1 Datos termodinámicos de reacción

$\Delta H_{reacción}$	-99.78	$\frac{kJ}{kg_{ZnO}}$
$\Delta S_{reacción}$	-0.31	$\frac{kJ}{kg_{ZnO} \cdot K}$

Por un lado, el cambio de entropía es negativo hacia los productos. Por otro, la entalpía de reacción es muy negativa, con lo que se libera una gran cantidad de calor en la reacción. Por ejemplo, por cada tonelada de ZnO regenerada se emiten una cantidad de aproximadamente  $100 MW_{t\acute{e}rminos}$  a la temperatura de la regeneración. Esto trae de la mano importantes

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

implicaciones energéticas, ya que de querer hacer un uso racional del reductor, habría de recuperar el calor liberado en la reacción. Aun así, la energía química se degradaría de manera masiva a térmica. La integración se puede conseguir recirculando corrientes (contacto directo) o integrando energéticamente mediante intercambiadores de calor en una red de proceso (contacto indirecto).

### 3.1.2. Fronteras termodinámicas

Las fronteras termodinámicas de la regeneración vienen impuestas por variables de operación temperatura, presión y exceso de hidrógeno. El proceso de regeneración es discontinuo y opera en batch, con lo que fijar la presión desvirtúa en parte la calidad de la estimación. En el batch lo que se puede fijar es el volumen no sólido disponible y la temperatura de operación, y no la presión de operación. Con esta salvedad, se realizó una segunda serie de experimentos variando la presión de operación y el exceso de hidrógeno. La temperatura se mantuvo a 300°C al ser un valor aproximado aceptable en el análisis de Reducción a Temperatura Programada. Realmente la temperatura podría ser optimizada, ya que se necesita aquella más baja que consigue superar la barrera termodinámica de la reducción. Asimismo, cualquier exceso sobre ese mínimo trae consigo un detrimento de la conversión, ya que, como se vio en 3.1.1 *“Parámetros de reacción”*, la reacción es exotérmica. La temperatura mínima viene determinada por la estructura cristalina del óxido de zinc así como su unión con el soporte. Uniones más estables requerirán mayores temperaturas para superar la barrera energética.

Los cálculos se realizaron en cuatro pasos de manera que, sobre un caso base, se aumentó inicialmente cada uno de las variables presión y exceso de hidrógeno individualmente y luego de manera combinada. Se analizó el impacto sobre la extensión de la conversión hacia productos y, más importante, la cantidad relativa de zinc que se perdía en la fase gaseosa. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

Tabla 2 Fronteras termodinámicas de la regeneración con hidrógeno

Cálculo (#) →	1	2	3	4
P (atm)	1	10	1	10
Ratio H <sub>2</sub> to ZnO (-, molar)	1	1	10	10
Ratio $\frac{\text{Volumen H}_2}{\text{Masa ZnO}} \left( \frac{\text{m}^3 \text{ STP H}_2}{\text{kg ZnO}} \right)$	0.275	0.275	2.753	2.753
%Zn, perdido (-, molar)	0.06%	0.01%	0.01%	0.00%
Conversión Zn (-, molar)	0.03%	0.05%	0.05%	100.00%

Se puede observar que el caso base (1) se produce tanto pérdida de zinc a la fase gaseosa como baja conversión de zinc. En los dos casos siguientes (2 y 3), el impacto individual de cada una de las variables no es capaz de elevar la conversión y asegurar que no se pierde zinc. Únicamente en el caso 4, de alta presión y elevado exceso, se produce la conversión total y se minimizan las pérdidas de zinc a cero. Esto se debe a que tanto el aumento de la presión y como la cantidad de hidrógeno evitan la volatilización de zinc al desplazar el punto de cambio de fase hacia temperaturas mayores.

### 3.2. Regeneración alternativa

El uso intensivo de hidrógeno como reductor del ZnO trae consigo sobrecostes que dificultan la viabilidad económica del proceso, especialmente en aquellos complejos industriales que no dispongan de por sí de una fuente asegurada de este gas reductor. En esta subsección se explorarán alternativas a la reducción vía procesos químicos, como la asistida por energía solar de concentración o la electroquímica. En la subsección posterior se explorará la posibilidad de integración de las mejoras propuestas en el proceso industrial.

#### 3.2.1. Regeneración solar de concentración

En [Steinfeld et al, 1998] se describe un proceso de regeneración de ZnO por medio de la combinación de energía solar de concentración y un agente reductor. El agente reductor es gas metano, que en dicho reactor solar sufre la reacción global:

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

Energía solar



Como se puede observar en la ecuación química, la regeneración del metal oxidado incurre emisiones de Carbono, que pueden ser reconducidas a través de la síntesis de hidrocarburos desde el syngas.

La idea de añadir el agente reductor sirve para facilitar la regeneración, pero también se puede conseguir Zn a partir de la reducción asistida con Carbono de biomasa o simplemente con altas temperaturas e irradiación sin necesidad de añadir ningún agente reductor [Steinfeld, 2005]. En este último caso no se incurrirían emisiones de Carbono.

La opción solar de concentración es interesante, pero necesita de una alta inversión en espejos y materiales para poder manejar la irradiación. Asimismo, la propuesta debería evitar a toda costa incurrir emisiones de carbono ya que, de lo contrario, no se evitan. Es por ello que es particularmente ventajosa la opción de reducir sin agente reductor, aunque implica mayor potencia de irradiación y mayores temperaturas de operación [Steinfeld, 2005].

# Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

## 3.2.2. Regeneración electroquímica

Otra posible alternativa teórica a la regeneración química es la electroquímica. Dentro de todas las tecnologías electroquímicas, el electrowinning, es un proceso industrial asentado, que trata de refinar u obtener metales puros a partir de menas [Davenport, 2002]. Se basa en un proceso de intercambio iónico, en el cual se produce una migración preferencial de iones según la carga hacia dos lados diferenciados de la celda electrolítica: cátodo y ánodo. Sobre los electrodos, es decir, entre cátodo y ánodo, se aplica una fuente de corriente continua que genera atracción de los cationes al cátodo y de los aniones al ánodo. El resultado final es un metal sólido y puro en la zona del cátodo. Asimismo, el cátodo puede obtenerse en forma de planchas macizas para la industria o en forma de polvo de metal aislado de la estructura global del electrodo [Marsden, 2008]. Estos procesos operan a baja tensión, de unos pequeños voltios, ya que la resistencia de la celda en comparación con la intensidad de carga genera unos pequeños voltios de diferencia de potencial [Youcai et al, 2013]. Requieren que el metal, en este caso el ZnO, esté en fase acuosa, con lo que hay que combinarlo con un ácido o base lo suficientemente fuerte como para lixiviar el óxido, del cual se sabe que tiene una gran estabilidad química [Li, 2012]. El metal ha de abandonar el reactor, para poder ser lixiviado, con lo que el proceso ha de ser de lecho móvil. En secciones posteriores se abordará la problemática acerca de cómo operar en lecho móvil.



*Figura 5 Celdas de electrowinning (escala laboratorio)*

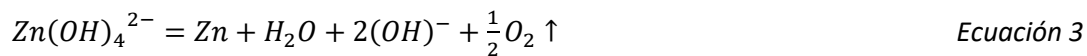
## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco



Figura 6 Celdas de electrowinning (escala industrial)

La reacción iónica redox en medio básico, es decir, una vez lixiviado, viene ilustrada por la Ecuación 3 [Youcai et al, 2013]:



$$E = E_{\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}} - E_{\text{Zn(OH)}_4^{2-} \rightarrow \text{Zn}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Las ventajas de utilización de electrowinning es que se evita el uso de reactivos de manera lineal. El agente lixivante se recupera tras completar la reacción de reducción electroquímica. Opera con electricidad, cuya distribución está mucho más extendida que una posible red de hidrógeno. Incluso es posible integrar el proceso de regeneración a baja tensión con fuentes renovables agrupadas en paralelo para lograr la densidad de corriente adecuada.

El resultado final de esta posible integración sería que la fuente renovable iría directamente a fijar CO<sub>2</sub> de los combustibles fósiles. Como posibles candidatos, la energía eólica y la fotovoltaica son tecnologías maduras cuyas perspectivas de expansión son todavía más prometedoras [IEA, 2018]. Sin embargo, las zonas propicias a ser fuentes de energía eólica son de vientos fuertes, con lo que no es óptimo construir allí un grupo electrógeno o refinería desde un punto de vista de la seguridad de cara a estructuras de altura. Por ello, de las dos opciones, la energía solar de fotovoltaica es la única candidata madura.



# Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

Algunos parámetros del proceso de electrowinning de zinc<sup>1</sup> son (Tabla 3):

Tabla 3 Parámetros de operación de electrowinning de zinc en medio alcalino [Youcai et al, 2013]

Consumo industrial:	2.6 kWh/kg Zn
Voltaje:	3 V
Intensidad de corriente:	800-1000 A/m <sup>2</sup>
Presión y temperaturas:	Condiciones ambientales

## 3.3. Simbiosis industrial

La simbiosis industrial propuesta consistiría entonces de un bloque generador de las emisiones de Carbono, un bloque reductor de dichas emisiones basado en la reducción asistida por zinc y finalmente un bloque regenerador del ZnO. El bloque regenerador de ZnO sería asimismo un conjunto de celdas de electrowinning accionadas por energía renovable fotovoltaica a baja tensión.

A continuación se ilustra un diagrama simplificado del proceso conjunto (Figura 7):

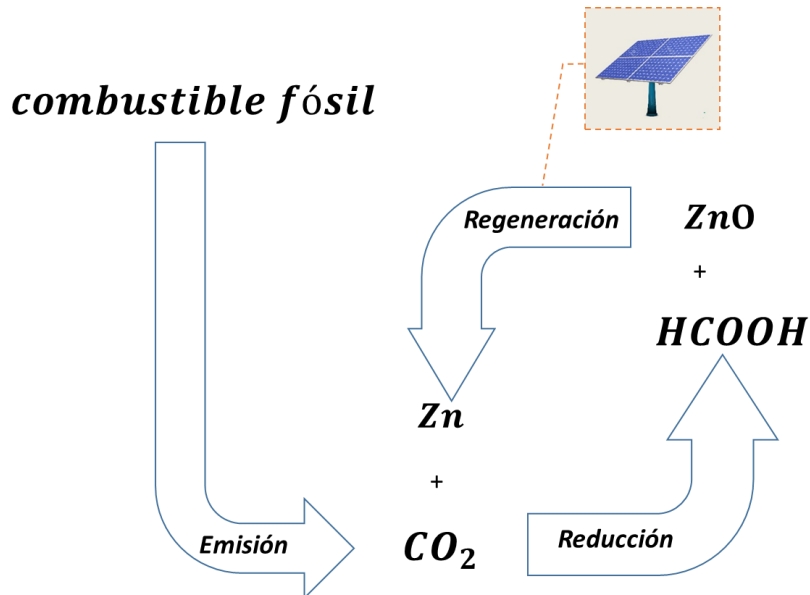


Figura 7 Diagrama conceptual de la simbiosis industrial

<sup>1</sup> En el artículo citado, se aprovecha un residuo con trazas de zinc. Consiste en una lixiviación alcalina. Dado que los iones en el caldo intermedio son los mismos, se pueden tomar los parámetros de operación como iguales.

### 4. Propuesta alternativa: funcionalización magnética

En esta sección se estudiará la opción de operar en continuo como alternativa al lecho fijo discontinuo. De esta manera se podría aplicar las opciones teóricas de mejora de regeneración electroquímica.

La existencia de una mezcla trifásica dentro del reactor (líquido, gas y sólido) dificulta enormemente la fluidización del contenido para poder llegar a operar en continuo. Operar en continuo resulta de especial interés por diferentes motivos:

1. Desacoplamiento de la regeneración del metal de la reducción del carbono inorgánico: los procesos tendrían lugar en compartimentos optimizados separados.
2. Aumento de la carga de metal: se podría aumentar enormemente el ratio de metal a Carbono inorgánico, favoreciendo el ajuste adecuado del mismo.
3. Simplificación del proceso por operar en continuo: haría falta menos equipos ya que no habría que interrumpir el proceso ni alterar las corrientes de entrada y salida.
4. Mayor control del proceso: el reactor en continuo es más fácilmente controlable y opera en condiciones estacionarias.

Sin embargo, las partículas no fluyen de manera natural por acentuada diferencia de densidades, que inducen una decantación en el fondo. Una manera teórica de asegurar la fluidificación del contenido sólido del reactor es confiriendo al zinc propiedades magnéticas. De por sí, ni óxido de zinc ni zinc elemental son demasiado magnéticos [Lide, 1992]. El magnetismo se debe a mecanismos internos de balances característicos del conjunto de los espines atómicos a nivel microscópico [Rossi et al, 2014].

Para conferir propiedades magnéticas, se puede recurrir a la funcionalización en conjuntos núcleo de acero. [Rossi et al, 2014] y corteza de zinc o a la impregnación del reductor sobre lanas de acero [Hayes et al, 2014]. Aunque no se discute en detalle en este trabajo, ambos procesos

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

están maduros en la industria pero nunca antes se había propuesto aplicarlos en el contexto de la reducción de carbono inorgánico.

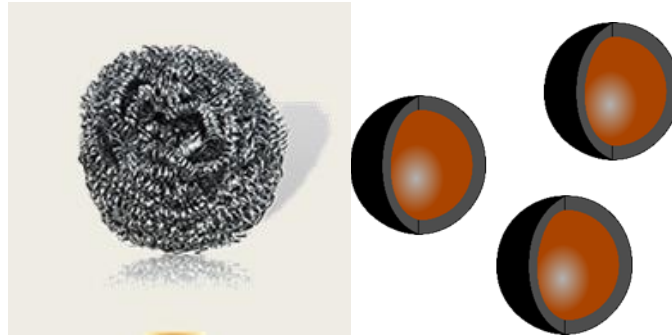


Figura 8 De izquierda a derecha: lana de acero y estructuras núcleo-corteza

En cualquiera de los dos casos, con enrollar un cable con corriente variable alrededor de la parte externa reactor cilíndrico, se produciría una fuerza magnética neta de desplazamiento de los agregados hacia la salida del mismo en sentido axial, evitando así la decantación. La propuesta final se ilustra en la Figura 9.

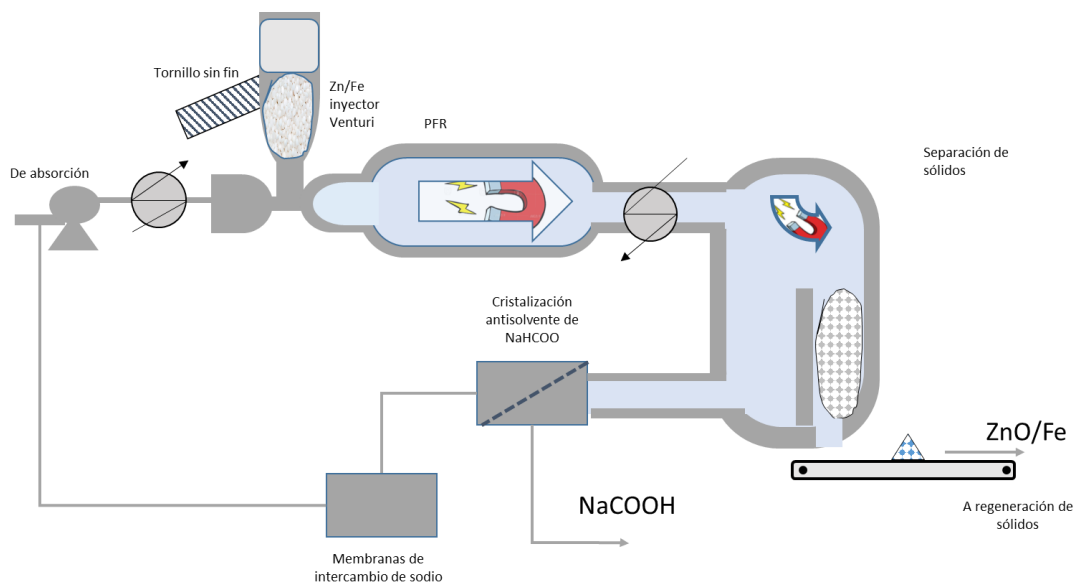


Figura 9 Propuesta magnética

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

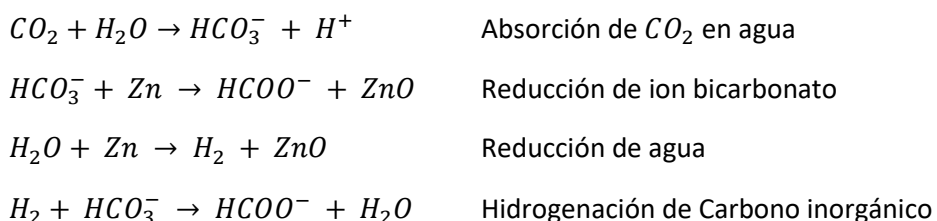
TFM: Enrique García Franco

En el proceso ilustrado en la Figura 9, la mezcla fresca de carbono inorgánico absorbido en sosa cáustica entra del complejo industrial en forma de iones en la mezcla acuosa, atraviesa una bomba, un intercambiador de calor y se junta en un tramo en T con una cantidad de agregados Zn-Fe. Las partículas metálicas entran con un tornillo sin fin al compartimento donde aguardan y su presión está regulada con un balón de Nitrógeno. La succión se produce por el cambio en la sección de tubería del tramo en T. En el reactor en flujo pistón, se produce la reducción del carbono inorgánico hacia ácido fórmico. El magnetismo asiste el flujo de izquierda a derecha. Al llegar al final, se baja la presión y, mediante magnetismo, se induce el desplazamiento preferencial de las partículas gastadas hacia la derecha. Las partículas acumuladas abandonan el sistema e irían hacia la regeneración de electrowinning. La mezcla acuosa abandona la sección de la izquierda para pasar a una separación del Ácido Fórmico del conjunto. El ácido fórmico se separa de la fase global mediante la precipitación antisolvente en presencia de un éter. Asimismo, es necesario eliminar parte del sodio con membranas de intercambio iónico para evitar la acumulación en el proceso. También se podría purgar una fracción de la recirculación. Finalmente, el reciclo se mezcla con la entrada fresca a la entrada de la bomba.

### 5. Balances de la propuesta

Para verificar la viabilidad del proceso propuesto, se recurrió a unos balances preliminares de la regeneración asistida por electrowinning, comparándolo con la opción de verter directamente a la red la energía fotovoltaica. Dicha verificación se hizo recurriendo a balances de materia, energéticos y de dimensionamiento. Para arrancar los balances básicos, se partió por calcular los balances vinculados por tonelada de CO<sub>2</sub> evitada al día (1 tonelada/día).

El cálculo del proceso de reducción del Carbono inorgánico se basó en el mecanismo de reacción propuesto en [Roman-Gonzalez et al, 2017], con la excepción de no considerar la descomposición del Carbono orgánico de vuelta a inorgánico.



## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

Se efectuaron los balances de masa, presumiendo unas conversiones estimadas de las reacciones de reducción del agua y de Hidrogenación de Carbono inorgánico. Asimismo se tomó [Jin et al, 2014] una conversión global de reducción de Carbono inorgánico en los entornos óptimos de tiempo de operación en condiciones batch (70%). Los valores de partida de la simulación vienen recogidos en la Tabla 4. Tanto el código de Ecosimpro como los resultados de forma gráfica vienen ilustrados en los apéndices.

Tabla 4 Zinc elemental desplazado y CO<sub>2</sub> evitado

Cantidades iniciales	(toneladas/día)
CO <sub>2</sub>	1
Zn	0.68

La Tabla 5 muestra que se desplaza un total de 0.68 toneladas/día de Zn por cada tonelada de CO<sub>2</sub> evitada. Como se especificó anteriormente, estos datos están obtenidos a partir de unas conversiones estimadas, por lo que puede que difieran con las de un experimento real en el laboratorio.

Tabla 5 ZnO desplazado y potencia base para la regeneración (para la base de cálculo)

Datos de diseño	Valor	Unidades
ZnO	0.84	$\frac{\text{tonelada}}{\text{día}}$
HCOOH	0.42	$\frac{\text{tonelada}}{\text{día}}$
Potencia electrowinning (base de cálculo)	91	$\frac{\text{kW}}{\frac{\text{tonelada}_{\text{CO}_2}}{\text{día}}}$

De la Tabla 5 se puede observar la cantidad de ZnO desplazada y la potencia necesaria para regenerarlo exclusivamente en el proceso de electrowinning según los datos recogidos en [Youcai et al, 2013]. La potencia está referida por tonelada de CO<sub>2</sub> evitada a lo largo del día, con lo que la contribución total multiplicaría la potencia necesaria para la regeneración:

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

$$Potencia_{total} = Potencia_{base\ de\ cálculo} \cdot Emisiones_{día}$$

Ecuación 5

$$[kW] \equiv \left[ \frac{kW}{tonelada_{CO_2}} \right] \cdot \left[ \frac{tonelada_{CO_2}}{día} \right]$$

Para los datos de diseño, se recurrió al programa PVGIS de la Unión Europea [Interactive Maps, 2018] para determinar la irradiación en una localización posible, como podría ser la refinería de Repsol de Cartagena. El campo solar se dimensionó para módulos de Silicio estándar (eficiencia luz a electricidad de 26%) [Yoshikawa et al, 2017]. Los resultados del dimensionamiento obtenidos se muestran a continuación (Figura 10 y Tabla 6):

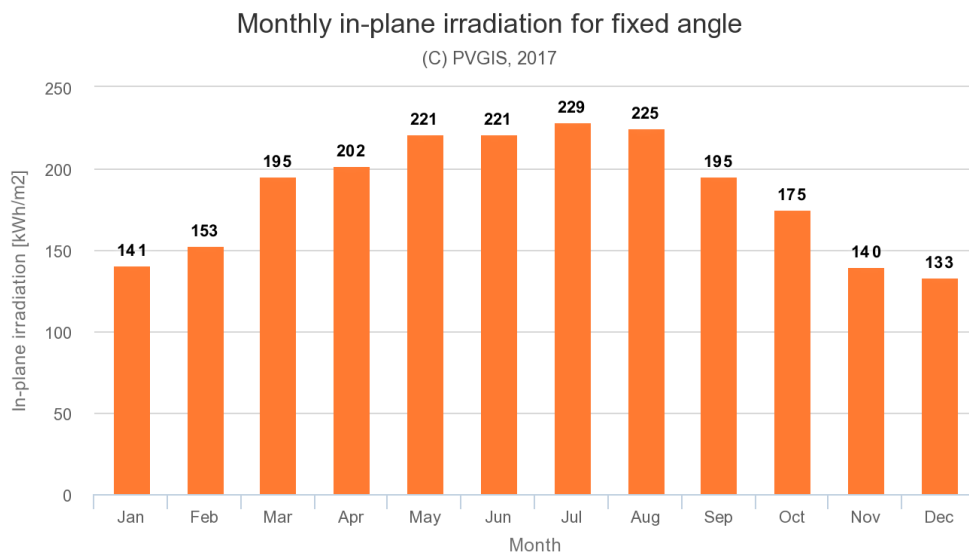


Figura 10 Radiación en la localización elegida registrada en PVGIS [Interactive Maps, 2018]

Tabla 6 Área por tonelada de CO<sub>2</sub> evitada en Cartagena

Área por tonelada de CO <sub>2</sub>	305	$\frac{m^2}{tonelada_{CO_2}}$
--------------------------------------	-----	-------------------------------

Finalmente se comparó la potencia necesaria para la regeneración con la obtenida a partir de la oxidación de gas natural (metano) en un ciclo combinado estándar de eficiencia térmica del 37% [Moran & Shapiro, 2008].

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

Tabla 7 Comparación de potencias para la captura y la generada en un ciclo combinado

Potencia captura	91	$\frac{kW}{\text{tonelada}_{CO_2} \text{ día}}$
Potencia generada ciclo combinado	234	$\frac{kW}{\text{tonelada}_{CO_2} \text{ día}}$
Diferencia	142	$\frac{kW}{\text{tonelada}_{CO_2} \text{ día}}$

En la Tabla 7 se muestra una comparativa de las potencias necesarias para la captura, entendidas como la de regeneración de ZnO en el proceso electroquímico, así como la potencia generada por la oxidación de metano. En este aspecto cabe destacar que la diferencia es mayor que la potencia que se podría obtener en el caso de únicamente verter la energía fotovoltaica en la red. Mejoras en la tecnología fotovoltaica, en el proceso de regeneración de ZnO o en el proceso de reducción de Carbono orgánico alterarían este escenario. Para mantener la viabilidad de la quema de combustibles fósiles, ha de haber una sobrepotencia en el caso de quemar combustibles fósiles con respecto a la idea de verter la energía solar directamente a la red de suministro.

## **PARTE II: *MODELADO***



### 6. Descripción de los experimentos

En [Jin et al, 2014] se describen una serie de experimentos orientados a analizar el impacto de ciertas variables de operación en la conversión de carbono inorgánico a carbono orgánico. La reacción global sigue la forma:



El CO<sub>2</sub> se combina con el zinc elemental previa reacción de absorción en agua. La combinación hace que se reduzcan los iones de carbono inorgánico hacia una especie de carbono orgánico más reducido. El mecanismo de reacción propuesto en este trabajo dicta que el ión bicarbonato es el único que se reduce hacia formiato por reacción heterogénea con el zinc elemental. Asimismo, la combinación de zinc elemental con el agua hace que se genere hidrógeno, presente en el interior del reactor. El hidrógeno está en equilibrio con su fase acuosa, en donde hidrogena a iones de carbono inorgánico para producir transformaciones homogéneas. Más adelante en el presente trabajo se hacen comentarios adicionales acerca de las rutas en la fase homogénea

Como base cálculo para la simulación, el autor del trabajo se basó en ciertos experimentos de [Jin et al, 2014].

1. Se tomaron reactores de 5.7 mL de volumen interior total
2. Se cargaron con 2 mL de agua destilada
3. Se añadió una cantidad propuesta de 10 mmoles de bicarbonato sódico como fuente de Carbono inorgánico, así como el Zinc<sup>2</sup>.
4. Se tomaron las cuatro temperaturas diferenciadas de 250 °C, 275 °C, 300° C y 325° C.

La extensión de este trabajo llegó a determinar la composición en el instante previo al inicio de la reacción a temperaturas de operación. Una línea futura se debería encaminar hacia el ajuste cinético transitorio. Éstas y otras consideraciones se irán haciendo a lo largo del informe.

---

<sup>2</sup> La cantidad de Zinc que se añade no es relevante ya que la extensión de este trabajo no incluye las reacciones irreversibles hacia carbono reducido (ver párrafo siguiente a la lista de pasos).

## 7. Planteamiento general del modelo

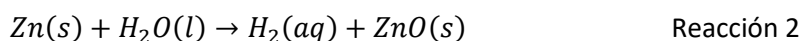
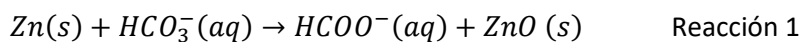
### 7.1. Interacciones posibles

Las interacciones posibles que tienen lugar en el sistema son de equilibrio entre fases fluidas y de conversión química (reacción). La reacción puede ser a su vez de dos tipos: una no limitada por la cinética, en la cual se considera en la que se alcanza el equilibrio de manera instantánea y otra en la que no. Según en qué fases participen el conjunto de las especies involucradas en la conversión, ésta puede ser a su vez homogénea o heterogénea.

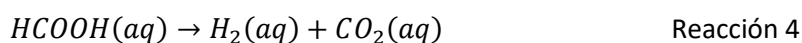
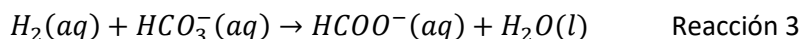
De forma general, se puede plantear la red de interacción listada a continuación:

#### 1. Reacciones limitadas por la cinética:

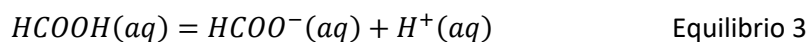
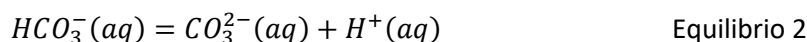
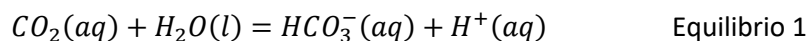
##### 1.1. Reacciones heterogéneas entre fases acuosa y sólida: [Roman-Gonzalez et al, 2017].



##### 1.2. Reacciones homogéneas en la fase acuosa:



#### 2. Equilibrios instantáneos electrolíticos:



## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

### 3. Equilibrios entre fases gaseosa y acuosa



## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

Tabla 8 Interacciones posibles

Interacción	Alias	VLE/conversión química	Homogénea/heterogénea	Limitada por la cinética/equilibrio instantáneo	Comentario
Reacción 1	Reducción bicarbonato a formiato	Conversión química	Heterogénea	Cinética	Modelo ampliado núcleo decreciente
Reacción 2	Reducción agua a hidrógeno	Conversión química	Heterogénea	Cinética	Modelo ampliado núcleo decreciente
Reacción 3	Conversión de ion bicarbonato a formiato	Conversión química	Homogénea	Cinética	Molecularidad de la reacción
Reacción 4	Descomposición de ácido fórmico	Conversión química	Homogénea	Cinética	Molecularidad de la reacción
Equilibrio 1	Primera ionización de CO <sub>2</sub> en agua	Conversión química	Homogénea	Equilibrio instantáneo	Avance de reacción que cumpla kc
Equilibrio 2	Avance en la ionización del bicarbonato	Conversión química	Homogénea	Equilibrio instantáneo	Avance de reacción que cumpla kc
Equilibrio 3	Ionización del ácido fórmico	Conversión química	Homogénea	Equilibrio instantáneo	Avance de reacción que cumpla kc
Equilibrio 4	Autoionización del agua	Conversión química	Homogénea	Equilibrio instantáneo	Avance de reacción que cumpla kc (kw)
Equilibrio 5	Absorción de CO <sub>2</sub> en agua	VLE	Heterogénea	Equilibrio instantáneo	Leyes de Henry y Dalton
Equilibrio 6	Absorción de H <sub>2</sub> en agua	VLE	Heterogénea	Equilibrio instantáneo	Leyes de Henry y Dalton
Equilibrio 7	Equilibrio líquido vapor del agua	VLE	Heterogénea	Equilibrio instantáneo	Ecuación de Antoine Leyes de Dalton y de Raoult
Equilibrio 8	Absorción de inerte en agua	VLE	Heterogénea	Equilibrio instantáneo	Leyes de Henry y Dalton

Las reacciones heterogéneas de conversión son rápidas, ya que el zinc elemental está muy reducido y confiere una gran fuerza motora a la conversión. Por ello, se asume que las reacciones heterogéneas son superficiales, es decir, que los reactivos no tienen suficiente tiempo como para difundir hacia el interior de la partícula sólida virgen. Las hipótesis de partida se asemejan al modelo de núcleo decreciente, propuesto en [Levenspiel, 1999]. En la sección posterior se deducirán las ecuaciones del modelo ampliado de núcleo decreciente para más de un componente que reacciona con el sólido virgen. El equilibrio 1 relaciona directamente CO<sub>2</sub>

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

acuoso con  $HCO_3^-$  acuoso, sin detenerse en el intermedio de ácido carbónico. La reacción 4 fue tomada de [Yu & Savage, 1998], en donde además se postula tener un pseudo-orden de 1 respecto al ácido fórmico.<sup>3</sup> En el resto de conversiones homogéneas también se asume molecularidad de la reacción. Existe inerte presente tras la carga inicial, resultando en una presión ejercida de 1atm en el instante de cerrado del reactor y es aire. El Ácido Fórmico se considera únicamente presente en la fase acuosa junto con su ion conjugado formiato.

### 7.2. Estimación de los equilibrios acuosos

La estimación correcta de los equilibrios acuosos resulta de gran importancia ya que, de la carga inicial de bicarbonato sódico, no todo el carbono inorgánico está en la forma de ion bicarbonato (no lo permiten las condiciones de pH, Temperatura y Presión). La especiación del carbono inorgánico es posible en los sumideros  $CO_2(g)$ ,  $CO_2(aq)$ ,  $HCO_3^-(aq)$  y  $CO_3^{2-}(aq)$  y ha de cumplirse en todo momento. La velocidad a la cual se alcanza esta condición termodinámica es instantánea comparada con las reacciones limitadas por la cinética. En el resto de reacciones las que también participan especies iónicas, su velocidad de reacción ha de ser asimismo correctamente evaluada en cuanto a los iones.

Para todos los equilibrios de conversión en la fase acuosa, se asume que el valor de los coeficientes de actividad es 1 (concentración igual a actividad). Por ello, el cociente total de los coeficientes de actividad es igual a la unidad. Un modelo más refinado tendría que tener en cuenta las desviaciones de esta asunción, y establecer valores para los coeficientes de actividad en función de las interacciones binarias y ternarias entre especies.

Los valores de las constantes de equilibrio en fracciones molares  $k_x$  se obtuvieron de [Aspen, 2018]. Dichas constantes dependen únicamente de la temperatura según los desarrolladores

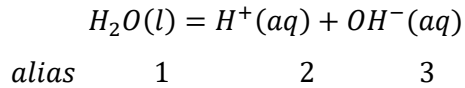
---

<sup>3</sup> En [Yu & Savage, 1998] se efectuaron experimentos en un reactor tubular en el que se alcanzó estado estacionario. La cinética de descomposición del ácido fórmico se probó de orden 1 mediante un cálculo recurriendo a las concentraciones medias a lo largo de la longitud del reactor. En el caso de un reactor batch, la concentración es única, por lo que también se puede recurrir a las conclusiones respecto al orden de reacción.

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

del software. Para vincular  $k_x$  con  $k_c$  y poder obtener las concentraciones en unidades de  $\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]$ , se hizo siguiendo los pasos equivalentes al caso sencillo de la autodisociación del agua de las Ecuaciones 7-11:



Expresión de  $k_x$  y parametrización respecto a la temperatura  $f(T)$ :

$$k_x = x_2^* \cdot x_3^* = f(T) = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \cdot \log_e(T)\right) \quad \text{Ecuación 7}$$

Interrelación de concentraciones

$$c_i^* = \frac{n_i^*}{V} = \frac{n_i^*}{n_t^*} \cdot \frac{n_t^*}{V} = x_i^* \cdot c_T^* \quad \text{Ecuación 8}$$

Definición de  $c_T$  para volumen constante tras la disociación:

$$c_T^* = \frac{n_1^* + n_2^* + n_3^*}{V_{\text{disolución}_0}} = c_1^* + c_2^* + c_3^* \quad \text{Ecuación 9}$$

Interrelación de constantes de equilibrio:

$$k_c = k_w = c_2^* \cdot c_3^* = k_x \cdot c_T^{*2} \quad \text{Ecuación 10}$$

Definición del antilogaritmo y análisis de su influencia:

$$pK_w = -\log_{10} k_w = g(k_x, c_T^*) \quad \text{Ecuación 11}$$

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

La expresión de pK no depende únicamente del tipo de especie que se disocia, como se puede encontrar en mucha bibliografía no contrastada. Sin embargo, el experimento de cálculo de pK depende de la concentración total de todas las especies en el equilibrio (incluyendo la del disolvente) y condiciones de temperatura-presión a las cuales se realizaron el experimento. Temperatura y presión afectan tanto al equilibrio acuoso intrafásico como al interfásico entre líquido y gas. Esto es de especial importancia en gases ligeros como el CO<sub>2</sub>.

Los datos extraídos de la parametrización de los equilibrios acuosos se pueden observar de forma conjunta en la Tabla 9 [Aspen, 2018].

Tabla 9 Parametrización de los equilibrios acuosos de [Aspen, 2018]

kx	A	B	C
Formico <sup>4</sup>	-12.239563	0	0
Agua	132.89888	-13445.9004	-22.4773
CO2	231.47	-12092.10	-36.78
HCO3-	216.05	-12431.70	-35.48

### 7.3. Determinación de la calidad de la estimación de los equilibrios acuosos

Para contrastar la información de equilibrio acuoso reportada en [Aspen, 2018], se compararon los valores de pK en diferentes condiciones.

En el caso del ácido fórmico a 25 C, 1 atm y carga inicial de 1M se compararon el valor de [Zubay, 1998] con el obtenido a través del uso de la parametrización de [Aspen, 2018]. Para derivar el valor a partir de la parametrización, se recurre a la expresión de  $k_c$  en función de  $k_x$  y de la concentración total. Dichos valores de forma tabulada se pueden observar en la Tabla 10.

---

<sup>4</sup> La independencia de la disociación del ácido fórmico con respecto a la temperatura ya fue reportada en [Padró et al, 2012] y se debe a la entalpía de reacción nula [Lange & Speight, 2005].

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

Tabla 10 Comparación de pKa entre la parametrización de Aspen y [Zubay, 1998] para el ácido fórmico

HCOOH	calculado	literatura
pKa	6.37	6.35

Con el fin de comprobar la calidad de la parametrización en el entorno hidrotermal, se recurrió a un código desarrollado en Matlab para la autodisociación del agua pura (adjunto en los apéndices) a diferentes temperaturas en su presión de saturación. Se puede observar de forma gráfica el resultado del algoritmo comparado con los datos de [Bandura & Serguei, 2006] en la Figura 11.

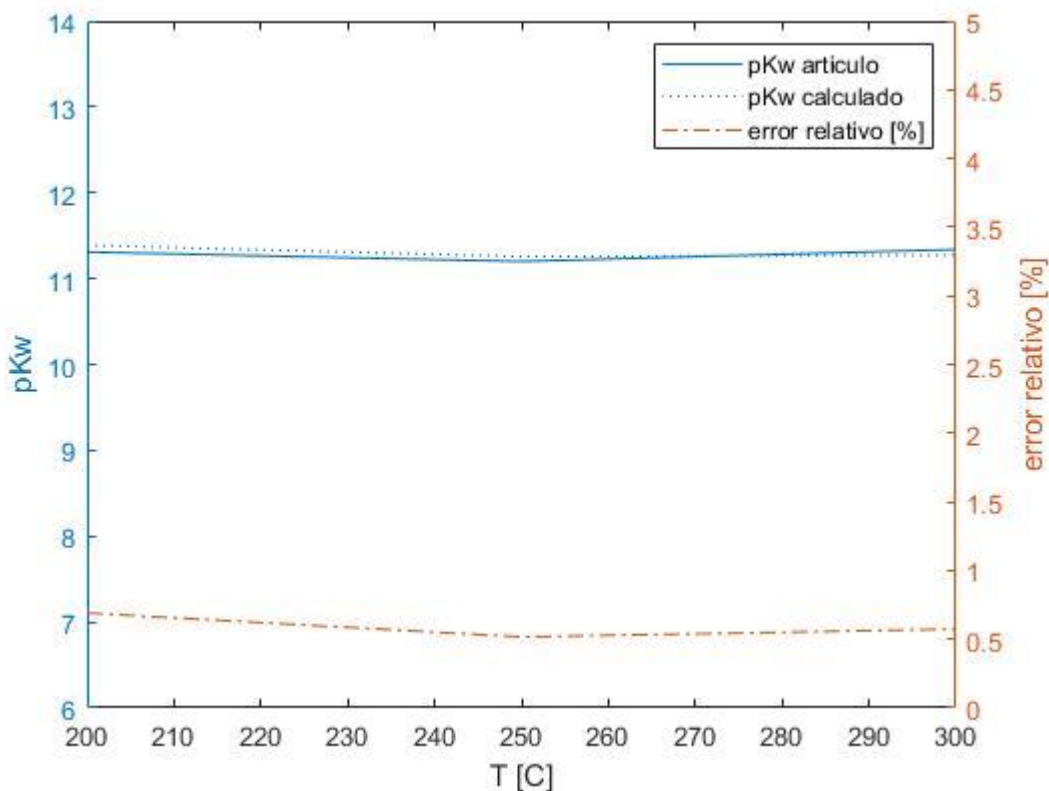


Figura 11 Comparación de pKw en el entorno hidrotermal entre la parametrización de [Aspen, 2018] y [Bandura & Serguei, 2006]

En la Figura 11, se aprecia que el error relativo es aproximadamente 0.5%. De esta manera, se puede concluir que la calidad de la parametrización de la constante de equilibrio en el entorno hidrotermal es buena y se puede usar sin comprometer la estimación de los equilibrios acuosos.



## 8. Desarrollo del modelo ampliado de núcleo decreciente

En [Levenspiel, 1999] se ilustra un caso sencillo de  $A(g)+B(s)\rightarrow$ productos. El volumen está compuesto por núcleo virgen y ceniza reaccionada. Se asume constante aun con la reacción: la densidad no cambia con la conversión. La estrategia es deducir expresiones analíticas para cada uno de los casos en el que dominan sólo una de las tres resistencias: difusivas a través de la capa límite que rodea a la partícula sólida (1), difusivas a través de la capa de ceniza que rodea al núcleo virgen (2) y de la reacción (3). Más tarde, se añaden cada una de las resistencias en serie para obtener la expresión generalizada en la que participan las tres.

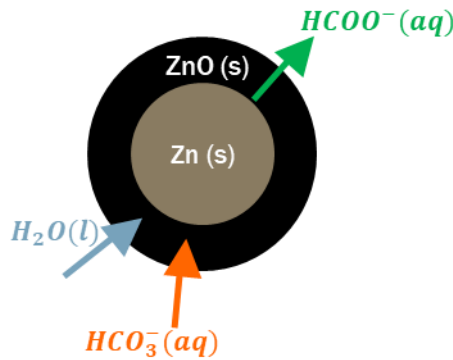


Figura 12 Representación de la situación ampliada del modelo de núcleo decreciente

En el presente modelo, se tratará de deducir expresiones similares dadas las diferencias de proceso. Se tomará como referencia el desarrollo teórico de [NPTEL, 2018]. La diferencia principal con respecto a la referencia es que hay dos reactivos involucrados en la tasa de desaparición del componente sólido virgen: agua (líquida) y bicarbonato (acuoso).

### 8.1. Dedución de la expresión analítica: resistencia de difusión por la capa límite

En el caso en que la resistencia venga solamente del término de difusión a través de la capa límite, el flujo molar se puede expresar en función de unos coeficientes de transferencia de materia (Ecuación 12):

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

$$\frac{d(N_{ZnO})}{dt} = k_{g_1} \cdot c_{bic} \cdot S_{externa} + k_{g_2} \cdot c_{agua_0} \cdot S_{externa} \quad \text{Ecuación 12}$$

En donde  $S_{externa}$  es la superficie del conjunto núcleo y ceniza. Si se asume que el radio compuesto se mantiene invariable con la reacción, se puede escribir:

$$\frac{d(N_{ZnO})}{dt} = k_{g_1} \cdot c_{bic} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2 + k_{g_2} \cdot c_{agua_0} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2 \quad \text{Ecuación 13}$$

$$\left[ \frac{mol}{s} \right] \equiv \left( \frac{m}{s} \right) \cdot \left( \frac{mol}{m^3} \right) \cdot (m^2) + \left( \frac{m}{s} \right) \cdot \left( \frac{mol}{m^3} \right) \cdot (m^2) \equiv \left[ \frac{mol}{s} \right]$$

Que de forma genérica para  $i$  componentes en  $i$  reacciones, mismas condiciones del problema y mismas hipótesis queda como se muestra en la Ecuación 14:

$$\frac{d(N_{ceniza})}{dt} = \sum_{i=1}^{n_{especies}} k_i \cdot c_i \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2 \quad \text{Ecuación 14}$$

La tasa de aparición de moles de ZnO se puede relacionar con el volumen de la capa de ceniza que se va formando, asumiendo que conforme se consume el radio del zinc se mantiene la forma de esfera ideal.

$$\begin{aligned} \frac{d(N_{ZnO})}{dt} &= \frac{d}{dt} (\rho_{ZnO} \cdot V_{ceniza}) = \rho_{ZnO} \frac{d}{dt} (V_0 - V_{core}) = \rho_{ZnO} \cdot - \frac{d(V_{core})}{dt} = \\ &= \rho_{ZnO} \cdot - \frac{d\left(\frac{4}{3} \pi \cdot r_c^3\right)}{dt} = \rho_{ZnO} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 3 \cdot r_c^2 \cdot \left(- \frac{d(r_c^3)}{dt}\right) = \rho_{ZnO} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 3 \cdot r_c^2 \cdot \left(- \frac{d(r_c)}{dt}\right) = \\ &\rho_{ZnO} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot \left(- \frac{d(r_c)}{dt}\right) \quad \text{Ecuación 15} \end{aligned}$$

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

$$\frac{d(N_{ZnO})}{dt} = \rho_{ZnO} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot \left(-\frac{d(r_c)}{dt}\right) \quad \text{Ecuación 16}$$

$$\left[\frac{\text{moles}}{s}\right] \equiv \frac{\text{moles}}{m^3} \cdot m^2 \cdot \left(\frac{m}{s}\right) \equiv \left[\frac{\text{moles}}{s}\right]$$

Sustituyendo la Ecuación 16 en la Ecuación 13 para despejar el radio, se obtiene:

$$-\frac{d(r_c)}{dt} = \frac{\frac{c_{bic}}{k_{g1} \cdot R^2}}{\frac{r_c^2}{\rho_{ZnO}}} + \frac{\frac{c_{agua0}}{k_{g2} \cdot R^2}}{\frac{r_c^2}{\rho_{ZnO}}} \quad \text{Ecuación 17}$$

$$\left[\frac{m}{s}\right] \equiv \frac{\frac{\left(\frac{mol}{m^3}\right)}{\left(\frac{mol}{m^3}\right)}}{\frac{\left(\frac{m}{s}\right) * m^2}} \equiv \left[\frac{m}{s}\right]$$

Que de forma genérica para *i* componentes en *i* reacciones, mismas condiciones del problema y mismas hipótesis queda como:

$$-\frac{d(r_c)}{dt} = \sum_{i=1}^{n_{especies}} \frac{\frac{c_i}{\rho_{ceniza}}}{\frac{r_c^2}{k_{gi} \cdot R^2}} \quad \text{Ecuación 18}$$

### 8.2. Deducción de la expresión analítica: resistencia de reacción

En el caso en que la resistencia venga tan sólo de la reacción, la tasa de aparición de moles de ZnO viene de las reacciones 1 y 2. La velocidad de reacción puede expresarse por unidad de superficie de núcleo virgen. La concentración de agua en la mezcla se puede asumir prácticamente invariable, y definir así una nueva constante de reacción 2.

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

$$\begin{aligned} \frac{d(N_{ZnO})}{dt} &= (r_1 + r_2) \cdot S_{core} = (k_1 \cdot c_{bic} + k_2 \cdot c_{agua}) \cdot S_{core} = \\ &= (k_1 \cdot c_{bic} + k'_2) \cdot S_{core} = (k_1 \cdot c_{bic} + k'_2) * 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \end{aligned} \quad \text{Ecuación 19}$$

$$\frac{d(N_{ZnO})}{dt} = (k_1 \cdot c_{bic} + k'_2) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \quad \text{Ecuación 20}$$

$$\left[ \frac{\text{moles}}{s} \right] \equiv \left( \frac{\text{moles}}{m^2 s} \right) \cdot m^2 \equiv \left[ \frac{\text{moles}}{s} \right]$$

Que de forma genérica para *i* componentes en *i* reacciones, mismas condiciones del problema y mismas hipótesis queda como:

$$\frac{d(N_{ceniza})}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot \sum_{i=1}^{n_{especies}} k_i \cdot C_i \quad \text{Ecuación 21}$$

Igualando la Ecuación 20 con la Ecuación 16 , se deduce la expresión que relaciona la tasa de variación del radio del núcleo con la cinética de reacción:

$$(k_1 * c_{bic} + k'_2) * 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 = \rho_{ZnO} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot \left( -\frac{d(r_c)}{dt} \right) \quad \text{Ecuación 22}$$

$$\frac{d(r_c)}{dt} = -\frac{k_1 \cdot c_{bic} + k'_2}{\rho_{ZnO}} = -\frac{\frac{k_1 \cdot c_{bic} + k'_2}{k_1}}{\frac{\rho_{ZnO}}{k_1}} = -\frac{c_{bic} + \frac{k'_2}{k_1}}{\frac{\rho_{ZnO}}{k_1}} = -\frac{c_{bic}}{\frac{\rho_{ZnO}}{k_1}} - \frac{\frac{k'_2}{k_1}}{\frac{\rho_{ZnO}}{k_1}} \quad \text{Ecuación 23}$$

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

$$\frac{d(r_c)}{dt} = - \left( \frac{\frac{c_{bic}}{\rho_{ZnO}}}{\frac{1}{k_1}} + \frac{k'_2}{\rho_{ZnO}} \right) \quad \text{Ecuación 24}$$

$$\left[ \frac{m}{s} \right] \equiv \left( \frac{\frac{\text{moles}}{m^3}}{\frac{\text{moles}}{m^3}} \right) + \frac{\left( \frac{mol}{m^2 s} \right)}{\frac{mol}{m^3}} \equiv \left[ \frac{m}{s} \right]$$

Que de forma genérica para *i* componentes en *i* reacciones, mismas condiciones del problema y mismas hipótesis queda como:

$$-\frac{d(r_c)}{dt} = \sum_{i=1}^{n_{especies}} \frac{c_i}{\frac{\rho_{ceniza}}{k_i}} \quad \text{Ecuación 25}$$

Y sustituyendo el término de la variación del radio con el tiempo de la Ecuación 22 en la expresión en la Ecuación 25, se obtiene la variación de moles de ZnO con el tiempo relacionado con la cinética:

$$\frac{d(N_{ZnO})}{dt} = \rho_{ZnO} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot \left( \frac{c_{bic}}{\frac{\rho_{ZnO}}{k_1}} + \frac{k'_2}{\rho_{ZnO}} \right) = 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 (k_1 \cdot c_{bic} + k'_2) \quad \text{Ecuación 26}$$

$$\frac{d(N_{ZnO})}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 (k_1 \cdot c_{bic} + k'_2) \quad \text{Ecuación 27}$$

### 8.3. Deducción de la expresión analítica: resistencia de difusión en la ceniza

En el caso en que la resistencia dominante fuera la difusión a través de la capa de ceniza (ZnO), la variación de moles de ZnO con respecto al tiempo es igual a lo que difunde hacia el interior para reaccionar con el núcleo: agua y bicarbonato. La difusividad depende de la las

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

características físico-químicas del ZnO de la ceniza junto con las propiedades de la mezcla multicomponente. La expresión para la tasa de difusión de bicarbonato y agua se puede aproximar con difusividades efectivas constantes y diferentes para las dos especies diferentes. La difusividad efectiva guarda relación tanto con las propiedades de la matriz de ZnO (tortuosidad, características físicoquímicas...) y con las propiedades interrelacionadas de la especie que difunden con la matriz de ceniza. De obtenerse una correlación para vincular los dos términos, podría despejarse el término de tortuosidad mediante la estimación del resto de propiedades de interrelación con software como Aspen Properties.

$$\frac{d(N_{ZnO})}{dt} = \left[ D_{eff1} \cdot \left( \frac{\partial c_{bic}}{\partial r} \right) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \right]_{r_c} + \left[ D_{eff2} \cdot \left( \frac{\partial c_{agua}}{\partial r} \right) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \right]_{r_c} \quad \text{Ecuación 28}$$

$$\left[ \frac{\text{moles}}{s} \right] \equiv \left( \frac{m^2}{s} \right) \cdot \left( \frac{\text{moles}}{m^3 \cdot m} \right) \cdot [m^2] \equiv \left[ \frac{\text{moles}}{s} \right]$$

A continuación se tratarán de obtener las expresiones de  $\left( \frac{\partial c_{bic}}{\partial r} \right)$  y  $\left( \frac{\partial c_{agua}}{\partial r} \right)$  para sustituirlas en la Ecuación 28. Se hará únicamente con el bicarbonato, ya que para el agua el procedimiento sería análogo.

Para ello, se realizará un balance en moles de bicarbonato en un diferencial de volumen genérico comprendido entre  $r+dr$  y  $r$ . El sentido del radio positivo es hacia fuera del interior del núcleo. De esta manera se establecen los sentidos de los flujos. Los términos de flujos que participan son lo que empieza a difundir hacia el interior entrando en el elemento diferencial (entrada), lo que difunde hacia fuera del elemento diferencial hacia el núcleo virgen (salida), el término de reacción (inexistente en elemento diferencial ya que la reacción se produce sobre la superficie del núcleo) y la acumulación.

$$\begin{aligned} & \left[ 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot D_{eff1} \cdot \left( \frac{\partial c_{bic}}{\partial r} \right) \right]_{r+dr} - \left[ 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot D_{eff1} \cdot \left( \frac{\partial c_{bic}}{\partial r} \right) \right]_r + 0 = \\ & = \left[ \frac{\partial(c_{bic} \cdot V_{diferencial})}{\partial t} \right] \end{aligned} \quad \text{Ecuación 29}$$

$$\frac{\partial(c_{bic} \cdot V_{diferencial})}{\partial t} = \frac{\partial(c_{bic} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot dr \cdot \epsilon)}{\partial t} = 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot dr \cdot \epsilon \cdot \frac{\partial c_{bic}}{\partial t} \quad \text{Ecuación 30}$$

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

$$D_{eff1} \cdot \left[ \left( \frac{\partial c_{bic}}{\partial r} \right)_{r+dr} - \left( \frac{\partial c_{bic}}{\partial r} \right)_r \right] = dr \cdot \epsilon \cdot \frac{\partial c_{bic}}{\partial t} \quad \text{Ecuación 31}$$

$$\left( \frac{m^2}{s} \right) \left( \frac{moles}{m^3 \cdot m} \right) \equiv \left[ \frac{moles}{s \cdot m^2} \right] = (m) \cdot \left( \frac{moles}{m^3 \cdot s} \right) \equiv \left[ \frac{moles}{s \cdot m^2} \right]$$

Reescribiendo la Ecuación 31:

$$\frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} r^2 \cdot D_{eff1} \cdot \frac{\partial c_{bic}}{\partial r} \right] = \epsilon \cdot \frac{\partial c_{bic}}{\partial t} \quad \text{Ecuación 32}$$

$$\left( \frac{1}{m^2} \right) * \left( \frac{m^2 \cdot \frac{m^2}{s} \cdot \frac{moles}{m^3 * m}}{m} \right) \equiv \left[ \frac{moles}{m^3 \cdot s} \right] \equiv \left[ \frac{moles}{m^3 \cdot s} \right]$$

$$r = R \rightarrow c_{bic} = c_{bic,liq} \text{ (seno del líquido)}$$

$$r = r_c \rightarrow c_{bic} = 0 \text{ (reacción)}$$

Para simplificar la resolución analítica, se recurrirán a agrupaciones.

$$y = \frac{r}{R} [-] \quad \varphi = \frac{c_{bic}}{c_{bic,liq}} [-] \quad \theta = \frac{t}{\tau_D} [-]$$

$$\tau_D = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \rho_{ZnO}}{\frac{D_{eff1} \cdot c_{bic,liq}}{\frac{R}{2}} * 4 \cdot \pi \cdot R^2} = \frac{\rho_{ZnO} \cdot R^2}{6 \cdot D_{eff1} \cdot c_{bic,liq}} \left( \frac{\left( \frac{moles}{m^3} \right) \cdot (m^2)}{\frac{m^2}{s} \cdot \left( \frac{moles}{m^3} \right)} \right) \equiv [s]$$

Sustituyendo las expresiones iniciales por los términos de agrupación se obtiene la Ecuación 33:

$$\frac{1}{R^2} \cdot \frac{1}{y^2} \cdot \frac{\partial}{\partial (y \cdot R)} \left[ R^2 \cdot y^2 \cdot \frac{D_{eff1}}{R} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right] = \frac{\epsilon}{\tau_D} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} \quad \text{Ecuación 33}$$

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

$$\left(\frac{1}{m^2}\right) \cdot \left(\frac{m^2 \cdot \frac{m^2}{s}}{m \cdot m}\right) \equiv \left[\frac{1}{s}\right] \equiv \left[\frac{1}{s}\right]$$

$$\frac{1}{R^2 y^2} \cdot \frac{\partial}{\partial y} \left[ y^2 \cdot D_{eff1} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right] = \frac{\epsilon}{\tau_D} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} = \epsilon \cdot \frac{6 \cdot D_{eff1} \cdot c_{bic,liq}}{\rho_{ZnO} \cdot R^2} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} \quad \text{Ecuación 34}$$

$$\left(\frac{m^2}{m^2 \cdot s}\right) \equiv \left[\frac{1}{s}\right] \equiv \left[\frac{1}{s}\right]$$

$$\frac{1}{y^2} \frac{\partial}{\partial y} \left[ y^2 \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right] = \epsilon \cdot \frac{6 \cdot c_{bic,liq}}{\rho_{ZnO}} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} \quad \text{Ecuación 35}$$

$$[-] \equiv \frac{\left(\frac{\text{moles}}{m^3}\right)}{\frac{\text{moles}}{m^3}} \equiv [-]$$

Para el caso del bicarbonato, el término de acumulación (derecho) de la Ecuación 35 será pequeño, por lo que se puede asumir despreciable. Se debe a una baja concentración de bicarbonato en la fase global (cuyo valor máximo es el inicial) y una elevada densidad molar de ZnO. Esto implica que el sistema está en situación cuasi-estacionaria, es decir, que no hay acumulación en el interior de la capa de ceniza: [casi] todo lo que entra hacia el interior del elemento diferencial es igual a lo que sale. Para el caso del agua, es todavía más patente: al haber un espacio confinado dentro de los poros de la capa de ceniza y ser el agua un fluido incompresible, el término queda anulado. Con lo cual, en cualquiera de las expresiones para las dos diferentes especies, la Ecuación 35 se reduce a:

$$\frac{1}{y^2} \frac{\partial}{\partial y} \left[ y^2 \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right] = 0 \quad \text{Ecuación 36}$$

$$[-] \equiv [-]$$

Con las condiciones de contorno:

$$\varphi = 1 \text{ en } y = 1 \quad (\text{superficie externa de la partícula sólida})$$



## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

$$\varphi = 0 \text{ en } y = y_c = \frac{r_c}{R} \text{ (superficie externa del núcleo)}$$

Resolviendo analíticamente la Ecuación 36:

$$y^2 \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y} = A \quad \text{Ecuación 37}$$

$$\varphi = -\frac{A}{y} + B \quad \text{Ecuación 38}$$

Y sustituyendo las condiciones de contorno, las constantes de integración quedan como:

$$A = \frac{1}{\frac{1}{y_c} - 1} [-] \quad \text{Ecuación 39}$$

$$B = \frac{1}{1 - y_c} [-] \quad \text{Ecuación 40}$$

Y una vez reescrita, con la expresión de sus constantes de integración, la ecuación analítica queda como:

$$\varphi = \frac{1}{1 - y_c} \cdot \left[ 1 - \frac{y_c}{y} \right] [-] \quad \text{Ecuación 41}$$

Readaptando el término difusional de la Ecuación 28 para el bicarbonato en función de los grupos establecidos en la derivación de la ecuación analítica queda:

$$\left[ D_{eff1} \cdot \left( \frac{\partial c_{bic}}{\partial r} \right) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \right]_{r_c} = \left[ D_{eff1} \cdot 4 \cdot \pi \cdot \frac{(y \cdot R)^2}{R} \cdot c_{bic,liq} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right]_{y_c} = \frac{4 \cdot \pi \cdot D_{eff1} \cdot c_{bic,liq}}{\frac{1}{r_c} \cdot \frac{1}{R}} \quad \text{Ecuación 42}$$

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

$$\left[ D_{eff_1} \cdot \left( \frac{\partial c_{bic}}{\partial r} \right) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \right]_{r_c} = \frac{4 \cdot \pi \cdot D_{eff_1} \cdot c_{bic,liq}}{\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}} = \frac{c_{bic,liq}}{\frac{\left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right)}{4 \cdot \pi \cdot D_{eff_1}}} \quad \text{Ecuación 43}$$

$$\left( \frac{m^2}{s} \right) \cdot \left( \frac{moles}{m^3 * m} \right) \cdot (m^2) \equiv \left[ \frac{moles}{s} \right] \equiv \frac{\left( \frac{m^2}{s} \right) \cdot \left( \frac{moles}{m^3} \right)}{\left( \frac{1}{m} \right)} \equiv \left[ \frac{moles}{s} \right]$$

Que sustituyendo en la Ecuación 28, renombrando las concentraciones globales del líquido y adaptándolo de forma análoga para el agua queda como:

$$\frac{d(N_{ZnO})}{dt} = \frac{c_{bic}}{\frac{\left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right)}{4 \cdot \pi \cdot D_{eff_1}}} + \frac{c_{agua_0}}{\frac{\left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right)}{4 \cdot \pi \cdot D_{eff_2}}} \quad \text{Ecuación 44}$$

$$\left[ \frac{moles}{s} \right] \equiv \frac{\left( \frac{moles}{m^3} \right)}{\left( \frac{1}{m} \right)} \equiv \left[ \frac{moles}{s} \right]$$

Que de forma genérica para i componentes en i reacciones, mismas condiciones del problema y mismas hipótesis queda como:

$$\frac{d(N_{ceniza})}{dt} = \sum_{i=1}^{n_{especies}} \frac{b_i \cdot c_i}{\frac{\left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right)}{4 \cdot \pi \cdot D_{eff_i}}} \quad \text{Ecuación 45}$$

Siendo la reacción i aquella en la que difunde la especie i hacia el interior de la corteza

Igualando la Ecuación 44 con la Ecuación 16 se obtiene la expresión de la variación del radio:

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

$$\frac{d(N_{ZnO})}{dt} = \rho_{ZnO} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot \left(-\frac{d(r_c)}{dt}\right) = \frac{c_{bic}}{\frac{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right)}{4 \cdot \pi \cdot D_{eff_1}}} + \frac{c_{agua_0}}{\frac{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right)}{4 \cdot \pi \cdot D_{eff_2}}} \quad \text{Ecuación 46}$$

$$\rho_{ZnO} \cdot r_c^2 \cdot \left(-\frac{d(r_c)}{dt}\right) = \frac{c_{bic}}{\frac{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right)}{D_{eff_1}}} + \frac{c_{agua_0}}{\frac{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right)}{D_{eff_2}}} \quad \text{Ecuación 47}$$

$$-\frac{d(r_c)}{dt} = \frac{\frac{c_{bic}}{\rho_{ZnO}}}{\frac{(R-r_c) \cdot r_c}{R \cdot D_{eff_1}}} + \frac{\frac{c_{agua_0}}{\rho_{ZnO}}}{\frac{(R-r_c) \cdot r_c}{R \cdot D_{eff_2}}} \quad \text{Ecuación 48}$$

$$\left[\frac{m}{s}\right] \equiv \frac{\frac{\left(\frac{\text{moles}}{m^3}\right)}{m \cdot m}}{m \cdot \left(\frac{m^2}{s}\right)} \equiv \left[\frac{m}{s}\right]$$

Que de forma genérica para *i* componentes en *i* reacciones, mismas condiciones del problema y mismas hipótesis queda como:

$$-\frac{d(r_c)}{dt} = \sum_{i=1}^{n_{especies}} \frac{b_i \cdot \frac{c_i}{\rho_{ceniza}}}{\frac{(R-r_c) \cdot r_c}{R \cdot D_{eff_i}}} \quad \text{Ecuación 49}$$

Siendo la reacción *i* aquella en la que difunde la especie *i* hacia el interior de la corteza

#### 8.4. Combinación de resistencias

El término compuesto para cuando no haya una resistencia dominante se conformará agrupando las expresiones analíticas de resistencias dominantes para los casos individuales. Todas ellas tienen un término potencial (concentración), dividido de una resistencia. La expresión de combinación de resistencias se obtiene añadiéndolas en serie en el denominador.

Para la variación de moles de ZnO, reescribiendo se obtiene:

$$\frac{d(N_{ZnO})}{dt} = \frac{c_{bic}}{\frac{1}{k_{g1} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2} + \frac{1}{k_1 \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2} + \frac{(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R})}{4 \cdot \pi \cdot D_{eff1}}} + \frac{c_{agua_0}}{\frac{1}{k_{g2} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2} + \frac{1}{\frac{k'_2}{c_{agua_0}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2} + \frac{(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R})}{4 \cdot \pi \cdot D_{eff2}}} \quad \text{Ecuación 50}$$

Que de forma genérica para *i* componentes en *i* reacciones, mismas condiciones del problema y mismas hipótesis queda como<sup>5</sup>:

$$\frac{d(N_{ceniza})}{dt} = \sum_{i=1}^{n_{especies}} \frac{b_i \cdot c_i}{\frac{1}{k_{g_i} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2} + \frac{1}{k_i \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2} + \frac{(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R})}{4 \cdot \pi \cdot D_{eff_i}}} \quad \text{Ecuación 51}$$

Siendo la reacción *i* aquella en la que difunde la especie *i* hacia el interior de la corteza

Y para la tasa de disminución del radio, reescribiendo se obtiene:

---

<sup>5</sup> En donde  $b_i$  es el coeficiente estequiométrico siempre como valor positivo, sin tener en cuenta la notación de consumición o aparición.

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

$$-\frac{d(r_c)}{dt} = \frac{\frac{c_{bic}}{\rho_{ZnO}}}{\frac{r^2}{R^2 \cdot k_{g1}} + \frac{1}{k_1} + \frac{(R-r_c) \cdot r_c}{R \cdot D_{eff1}}} + \frac{\frac{c_{agua0}}{\rho_{ZnO}}}{\frac{r^2}{R^2 \cdot k_{g2}} + \frac{1}{k_2} + \frac{(R-r_c) \cdot r_c}{R \cdot D_{eff2}}} \quad \text{Ecuación 52}$$

Que de forma genérica para  $i$  componentes en  $i$  reacciones, mismas condiciones del problema y mismas hipótesis queda como:

$$-\frac{d(r_c)}{dt} = \sum_{i=1}^{n_{especies}} \frac{b_i \cdot \frac{c_i}{\rho_{ceniza}}}{\frac{r^2}{R^2 \cdot k_{gi}} + \frac{1}{k_i} + \frac{(R-r_c) \cdot r_c}{R \cdot D_{effi}}} \quad \text{Ecuación 53}$$

Siendo la reacción  $i$  aquella en la que difunde la especie  $i$  hacia el interior de la corteza

Las velocidades de reacción superficiales se expresarán como el término correspondiente a cada una de las reacciones de la Ecuación 50 dividido por unidad de área de núcleo sin reaccionar.

De esta manera se puede escribir:

$$r_1 = \frac{1}{S_{core}} \cdot \frac{-d(N_{ZnO, reacción 1})}{dt} \quad \text{Ecuación 54}$$

$$r_1 = \frac{-1}{4 \cdot \pi \cdot r_c^2} \frac{c_{bic}}{\frac{1}{k_{g1} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2} + \frac{1}{k_1 \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2} + \frac{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right)}{4 \cdot \pi \cdot D_{eff1}}} \quad \text{Ecuación 55}$$

$$r_2 = \frac{1}{S_{core}} \cdot \frac{-d(N_{ZnO, reacción 2})}{dt} \quad \text{Ecuación 56}$$

$$r_2 = \frac{-1}{4 \cdot \pi \cdot r_c^2} \frac{c_{agua0}}{\frac{1}{k_{g2} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2} + \frac{1}{k_2 \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2} + \frac{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right)}{4 \cdot \pi \cdot D_{eff2}}} \quad \text{Ecuación 57}$$

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

Que de forma genérica para  $i$  componentes en  $i$  reacciones, mismas condiciones del problema y mismas hipótesis queda como:

$$r_j = \frac{-1}{S_{core}} \cdot \frac{d(N_{ceniza,i})}{dt} = \frac{-b_i \cdot C_i}{\frac{r_c^2}{k_{g_i} \cdot R^2} + \frac{1}{k_i} + \frac{r_c^2 \cdot (\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R})}{D_{eff_i}}} \quad \text{Ecuación 58}$$

$$\left[ \frac{\text{moles}}{\text{m}^2 \text{s}} \right] \equiv \frac{\left( \frac{\text{moles}}{\text{m}^3} \right)}{\left( \frac{\text{s}}{\text{m}} \right) + \frac{\text{m}^2}{\left( \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right)}} \equiv \frac{\left( \frac{\text{moles}}{\text{m}^3} \right)}{\left( \frac{\text{s}}{\text{m}} \right)} \equiv \left[ \frac{\text{moles}}{\text{m}^2 \text{s}} \right]$$

Siendo la reacción  $i$  aquella en la que difunde la especie  $i$  hacia el interior de la corteza

### 8.5. Extensión para la carga total de sólido virgen

En todas las expresiones anteriores, la carga en sólido virgen era la única partícula de radio inicial  $R$ . Si se quieren extender las ecuaciones, bastaría con tener en cuenta la carga total (o número total de partículas esféricas).

Para ello, en la expresión genérica de la variación de moles de sólido con respecto al tiempo, ilustrada a continuación:

$$\frac{1}{\text{Núm}_{partículas}} \frac{d(N_{ceniza})}{dt} = f(C_i, r_c) \quad \text{Ecuación 59}$$

El número de partículas ha de ser entero, con lo que se recurrirá a la función ceil, que toma el valor entero inmediatamente inferior (truncando las cifras decimales). La morfología de las

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

partículas se asumirá esférica perfecta, de ahí que se pueda relacionar la masa total de zinc en la carga con la masa por esfera ideal (Ecuación 60):

$$Núm_{partículas} = \text{ceil} \left( \frac{n_{Zn} \cdot MM_{Zn}}{\frac{4}{3} \pi \cdot R^3 \cdot \rho_{masa,Zn}} \right) \quad \text{Ecuación 60}$$

$$[-] \equiv \frac{(mol) \cdot \left(\frac{g}{mol}\right)}{m^3 \cdot \frac{g}{m^3}} \equiv [-]$$

Y por ello, las expresiones ampliadas para la variación del número de moles de sólido, radio del núcleo y velocidad de reacción serían respectivamente:

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

$$\frac{d(N_{ZnO})}{dt} = N_{\text{partículas}} \cdot \left( \frac{c_{bic}}{\frac{1}{k_{g1} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2} + \frac{1}{k_1 \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2} + \frac{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right)}{4 \cdot \pi \cdot D_{eff1}}} + \frac{c_{agua_0}}{\frac{1}{k_{g2} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2} + \frac{1}{\frac{k_2'}{c_{agua_0}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2} + \frac{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right)}{4 \cdot \pi \cdot D_{eff2}}} \right) \quad \text{Ecuación 61}$$

$$-\frac{d(r_c)}{dt} = N_{\text{partículas}} \cdot \left( \frac{\frac{c_{bic}}{\rho_{ZnO}}}{\frac{r^2}{R^2 \cdot k_{g1}} + \frac{1}{k_1} + \frac{(R-r_c) \cdot r_c}{R \cdot D_{eff1}}} + \frac{\frac{c_{agua_0}}{\rho_{ZnO}}}{\frac{r^2}{R^2 \cdot k_{g2}} + \frac{1}{k_2'} + \frac{(R-r_c) \cdot r_c}{R \cdot D_{eff2}}} \right) \quad \text{Ecuación 62}$$



## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

$$r_1 = \text{Núm}_{partículas} \cdot \frac{-1}{4 \cdot \pi \cdot r_c^2} \frac{c_{bic}}{\frac{1}{k_{g1} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2} + \frac{1}{k_1 \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2} + \frac{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right)}{4 \cdot \pi \cdot D_{eff1}}}$$

*Ecuación 63*

$$r_2 = \text{Núm}_{partículas} \cdot \frac{-1}{4 \cdot \pi \cdot r_c^2} \frac{c_{agua0}}{\frac{1}{k_{g2} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2} + \frac{c_{agua0}}{k_2 \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2} + \frac{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right)}{4 \cdot \pi \cdot D_{eff2}}}$$

*Ecuación 64*

## 9. Secuenciación de los experimentos

La secuencia de carga que efectuó [Jin et al,2014] se interpretó como la que ilustra la Figura 13.

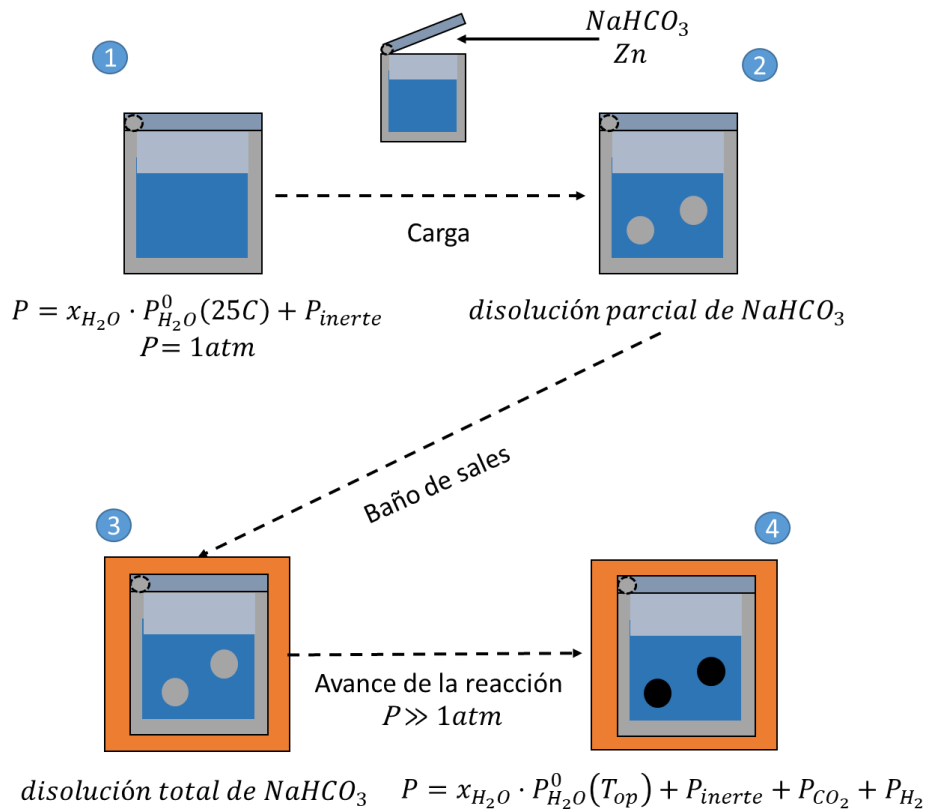


Figura 13 Secuenciación de los experimentos

En el instante 1, coexisten la mezcla gaseosa que constituye “inerte” y el agua. Seguidamente se cargan los reactivos, de manera que el bicarbonato sódico se encuentra parcialmente disuelto por supersaturación del medio acuoso (instante 2). Una vez sumergido el reactor en el baño de sales, comienza la reacción (instante de arranque 3) y en ese momento la temperatura se asume suficientemente alta para que toda la sal esté solubilizada (ver sección 529.2 “Balance de sodio”). La reacción continúa hasta el momento final 4, en el que se interrumpe.

### 10. Cálculo de la composición en equilibrio

El cálculo de la composición en equilibrio se puede dividir en dos partes: una de inicialización en el momento de sellado del reactor seguido de atemperación (Figura 13: instante 3) y otra dinámica en el paso del tiempo hasta la interrupción de la reacción (transitorio desde instante 3 al 4). En la presente sección se describirán las ecuaciones de la inicialización, dejando para líneas de futuro trabajo aquellas modificaciones de la simulación que incluirían el estado transitorio.

#### 10.1. Balance de disolvente

El disolvente presenta variaciones en su volumen debido a cambio de condiciones de presión-temperatura, reacción y migración a la fase gaseosa.

En cuanto a la variación del volumen por cambios en la presión-temperatura, éstos se deben al cambio de la densidad del disolvente<sup>6</sup> con respecto al entorno de condiciones iniciales. Para cuantificar dicho cambio, se recurrió a una función de Matlab de propiedades termodinámicas del agua pura [Holmgren, 2006]. De dicha referencia se extrajeron los cuatro perfiles de variación de la densidad para presiones cambiantes en las cuatro diferentes temperaturas de operación según la sección 0 “*Descripción de los experimentos*”. Los valores se exportaron a Excel y se ajustaron con polinomios de bajo orden para incluirlos fácil y acertadamente en la simulación. La calidad del ajuste era casi perfecta ( $R^2 \approx 1$ ). El código en Matlab de extracción de la densidad y su exportación a Excel se adjunta en los Apéndices “*Variación de la densidad del disolvente con las condiciones de operación*”. La Figura 14 ilustra el cambio de la densidad.

---

<sup>6</sup> Las propiedades del disolvente se asumen las del agua pura dadas las concentraciones relativamente bajas respecto a la del agua.

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

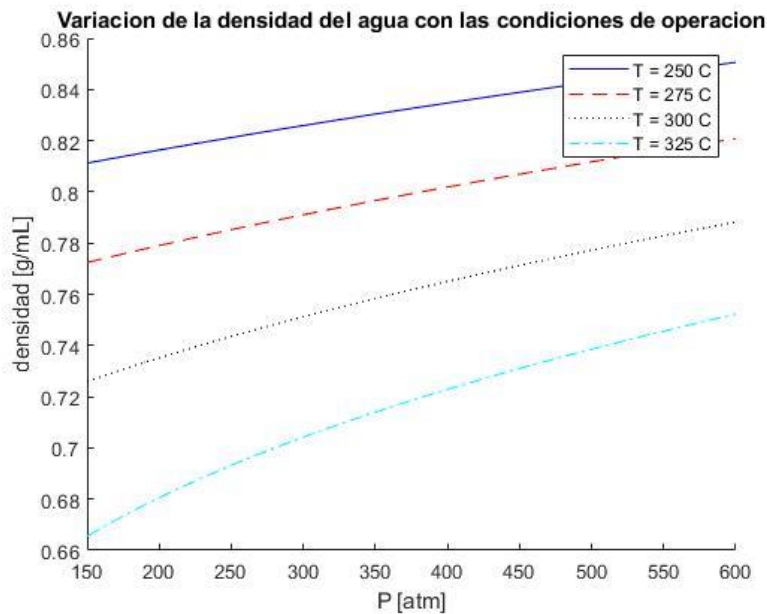


Figura 14 Variación de la densidad del agua con las condiciones de operación

Para el cambio de volumen debido a reacción, éste se debe al paso de carbono inorgánico desde la forma de sal de bicarbonato sódico a hacia  $CO_2(aq)$  según el Equilibrio 1 (Ver Sección 7.1 “Interacciones posibles”). La generación de agua debido a reacción se puede calcular según lo que ha reaccionado desde la carga hasta alcanzar el equilibrio, que terminará en última instancia en los sumideros de  $CO_2(g)$  y  $CO_2(aq)$ .

Finalmente, la coexistencia de las fases vapor y líquida es responsable que, para un incremento de la temperatura, haya mayor tendencia a pasar a la fase vapor y se establezca así un nuevo equilibrio dinámico entre evaporación y condensación (concepto de presión de vapor para sistemas de volumen total constante).

De forma completa, la contribución de cada uno de los términos a la variación del volumen se puede observar en la Ecuación 65.

$$V_{resultante} = V_{carga} - \frac{n_{vapor}}{1000 \frac{mmol}{mol}} \cdot \frac{MW_{agua}}{\rho_{agua,masa}} + \frac{n_{CO_2} + c_{CO_2(aq)} \cdot V_{resultante}}{1000 \frac{mmol}{mol}} \cdot \frac{MW_{agua}}{\rho_{agua,masa}} \quad \text{Ecuación 65}$$

# Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

$$[mL] \equiv (mL) + \frac{mmol}{mol} * \left(\frac{g}{mL}\right) + \frac{\left(mmol + \left(\frac{mmol}{mL}\right) * mL\right) * \left(\frac{g}{mol}\right)}{\frac{mmol}{mol}} * \left(\frac{g}{mL}\right) \equiv [mL]$$

## 10.2. Balance de sodio

Asimismo, se sabe que la cantidad de Sodio se mantiene toda ella constante y presente únicamente en la fase acuosa tras la adición de la sal. Para descartar la posibilidad de la disolución parcial por supersaturación de la fase acuosa, se recurrió a datos en forma tabulada acerca de la solubilidad de bicarbonato sódico en agua pura para diferentes temperaturas. Dichos datos tabulados se extrajeron y adaptaron para el entorno hidrotermal de [Lide, 1992]. El resultado de la extrapolación se ilustra en la Figura 15.

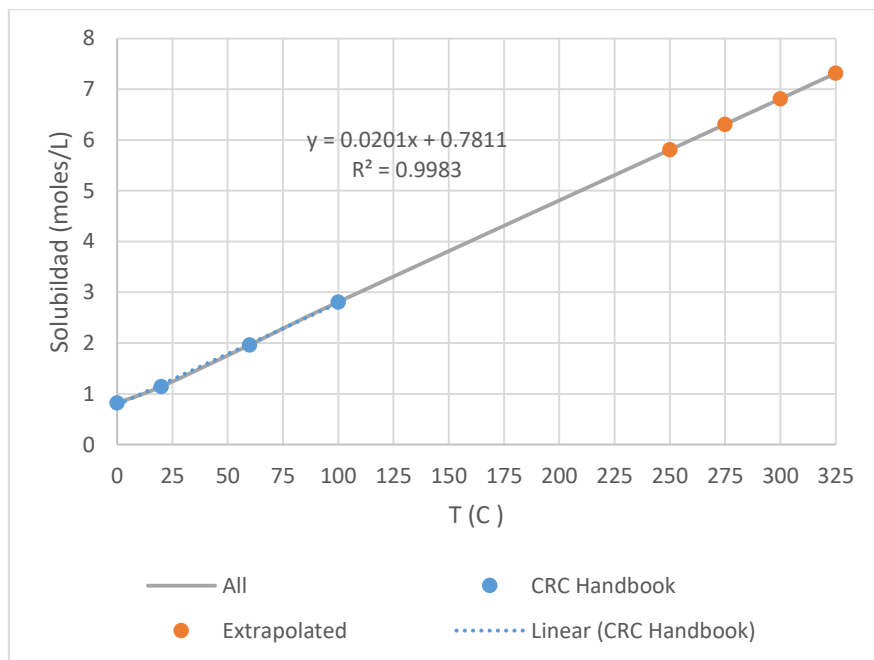


Figura 15 Solubilidad del bicarbonato sódico en agua [Lide, 1992]

En la Figura 15 se observa que la solubilidad está por encima del valor de la carga para el rango de temperaturas de operación (5 moles de sal por litro de agua destilada), con lo que no se espera coexistencia con la fase sólida.

# Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

El balance de sodio es sencillo, e implica que la cantidad en moles se mantiene constante tras la disolución con respecto a la cantidad en moles de la sal (estequiometría 1:1).

$$c_{\text{sodio}} \cdot V_{\text{resultante}} = n_{\text{NaHCO}_3} \quad \text{Ecuación 66}$$

$$\left(\frac{\text{mmol}}{\text{mL}}\right) \cdot \text{mL} \equiv [\text{mmol}] \equiv [\text{mmol}]$$

## 10.3. Balance de carbono

El balance de carbono es similar al de sodio, con dos diferencias principales.

En primer lugar existen dos fases a las que puede ir el elemento al alcanzar el equilibrio. Éstas son gaseosa y acuosa.

Para modelar el equilibrio entre la fase acuosa y gaseosa, se recurrió a la ley de Henry, ya que describe bien el fenómeno termodinámico. La expresión de la constante de Henry se obtuvo de [NIST, 2018]. Se asume que el disolvente es únicamente agua pura con trazas del gas absorbido, despreciando las desviaciones por presencia de otras especies disueltas. Se extrapola desde un valor de referencia según la fórmula:

$$k_H(T) = k_H^\circ \cdot \exp[f(T)] \quad \text{Ecuación 67}$$

$$\left[\frac{\text{mmol}}{\text{mL} \cdot \text{atm}}\right] \equiv \left(\frac{\text{mmol}}{\text{mL} \cdot \text{atm}}\right) \cdot (-) \equiv \left[\frac{\text{mmol}}{\text{mL} \cdot \text{atm}}\right]$$

$$f(T) = a_{\text{CO}_2} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right) \quad \text{Ecuación 68}$$

$$[-] \equiv K * \left(\frac{1}{K}\right) \equiv [K]$$

$$a_{\text{CO}_2} = \frac{d(\ln(k_H))}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad \text{Ecuación 69}$$

Los parámetros de la ecuación vienen recogidos en la Tabla 11.

Tabla 11 Parámetros de Henry de CO<sub>2</sub> [NIST,2018]

$a_{\text{CO}_2}$	2400	[K]
$k_H^\circ$	0.035	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{bar}}\right]$

Se asume que la mezcla gaseosa sigue las leyes de Dalton y de los gases ideales.

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

La segunda diferencia es que el carbono acuoso participa de equilibrios intrafásicos entre el CO<sub>2</sub>(aq), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq) y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(aq). Para modelar dicha interrelación, se recurrió a una definición equivalente y adaptada de las constantes de equilibrio acuoso como en 7.2 “Estimación de los equilibrios acuosos”.

Las Ecuaciones 70, 71 y 72 contemplan todas estas consideraciones para el balance elemental de Carbono inorgánico:

$$n_{NaHCO_3} = n_{CO_2(gas)} + (c_{CO_2(aq)} + c_{HCO_3^-} + c_{CO_3^{2-}}) \cdot V_{resultante} \quad \text{Ecuación 70}$$

$$[mmol] \equiv (mmol) + \left(\frac{mmol}{mL}\right) \cdot mL \equiv [mmol]$$

$$c_{CO_2(aq)} = k_H^\circ \cdot \exp\left(a_{CO_2} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \cdot P_{CO_2} \quad \text{Ecuación 71}$$

$$\left[\frac{mmol}{mL}\right] \equiv \left(\frac{mmol}{mL \cdot atm}\right) \cdot (-) \cdot atm \equiv \left[\frac{mmol}{mL}\right]$$

$$P_{CO_2} \cdot (V_{total} - V_{resultante}) = n_{CO_2(gas)} \cdot R \cdot T \quad \text{Ecuación 72}$$

$$[atm \cdot mL] \equiv mmol \cdot \left(\frac{atm \cdot mL}{mmol \cdot K}\right) \cdot K \equiv [atm \cdot mL]$$

En donde la temperatura T está en grados Kelvin y la presión parcial de CO<sub>2</sub>, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> en atmósferas.

### 10.4. Balance de carga

Finalmente, la última restricción que ha de ser considerada en un sistema en equilibrio de cargas iónicas es que se ha de cumplir la electroneutralidad. Esto quiere decir que las cargas negativas son contrarrestadas con las positivas, o viceversa.

La Ecuación 73 detalla los orígenes de las cargas negativas y positivas:

$$c_{Na^+} + c_{H^+} = c_{HCO_3^-} + 2 \cdot c_{CO_3^{2-}} + c_{OH^-} \quad \text{Ecuación 73}$$

## 11. Resultados del modelado e interpretación

La Figura 16 muestra las presiones parciales individuales resultantes de los gases presentes en el reactor. Se puede observar que la cantidad de  $CO_2(g)$  es significativa, debido fundamentalmente a la alta carga inicial de bicarbonato sódico relativa al volumen de agua destilada y a la alta temperatura de operación. La alta temperatura de operación asegura que no hay presencia de fase sólida, ya que la solubilidad crece con la temperatura del reactor. Sin embargo, en cuanto al equilibrio entre la fase gaseosa y la acuosa, se produce una migración importante de carbono inorgánico a la atmósfera gaseosa del reactor. Asimismo, la cantidad de agua en forma de vapor crece con la temperatura, tal y como dicta lo que modela la ecuación de Antoine. La cantidad de inerte se mantiene constante en los cuatro experimentos, pero su presión parcial aumenta al cambiar el resto de variables constitutivas. En términos generales, un aumento de la temperatura favorece que el gas inerte ejerza una presión mayor sobre el resto del contenido del reactor.

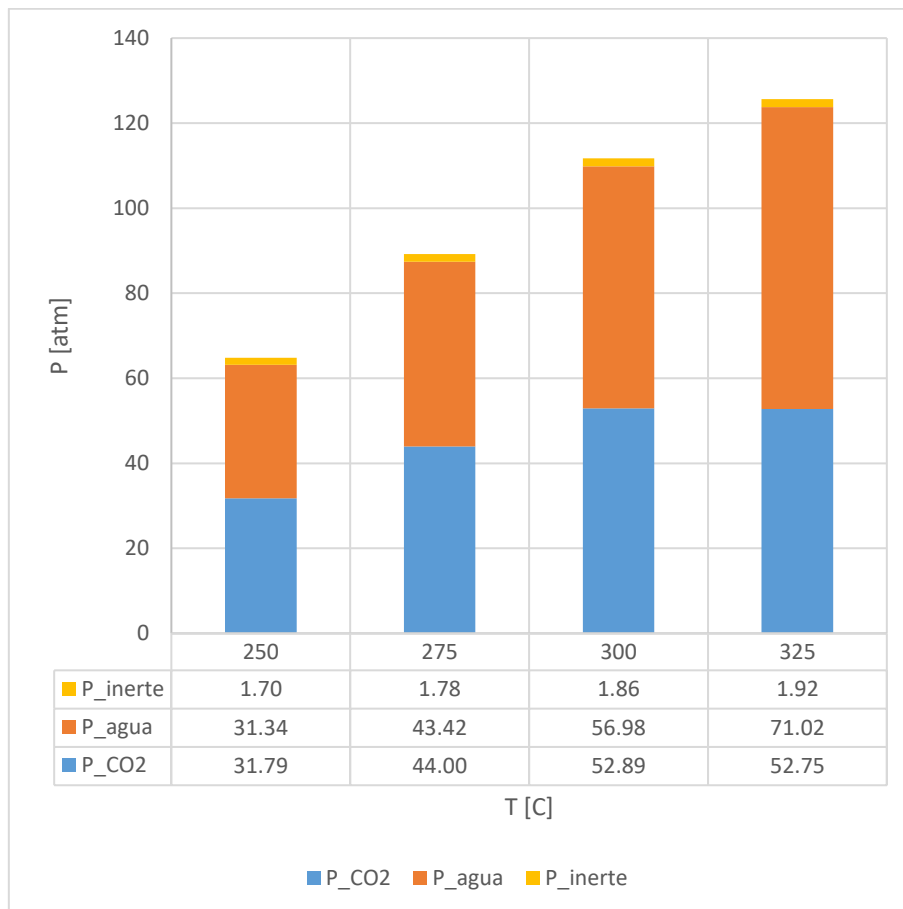


Figura 16 Presiones parciales de los gases resultantes



## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

En la Figura 17 se puede apreciar la composición de la atmósfera de gases del reactor. La cantidad de agua crece en términos relativos para temperaturas mayores. El carbono inorgánico lo hace de manera absoluta, como se pudo observar en la Figura 16. El inerte, al mantenerse constante y aumentar el resto, se disminuye en proporción relativa con temperaturas más altas. Es de esperar que en el avance de la reacción, trabajo por desarrollar en líneas futuras, la cantidad de carbono inorgánico vaya disminuyendo progresivamente de la fase gas por consumición en la fase acuosa. En la fase acuosa, se reduce hacia ion formiato, de manera que se queda inmóvil en el sumidero líquido al tener gran solubilidad en el disolvente. De igual manera, empezaría una acumulación progresiva y masiva de hidrógeno, debido a la reducción del agua en presencia del zinc elemental. La presión de los gases alcanzaría un pico máximo, a partir del cual disminuiría debido a las reacciones de hidrogenación en la fase acuosa. Sería de especial interés en la aplicación industrial determinar en qué medida el zinc se utiliza efectivamente en la reducción de Carbono inorgánico y no en generar Hidrógeno que pueda quedar finalmente inutilizado en cierta cantidad.

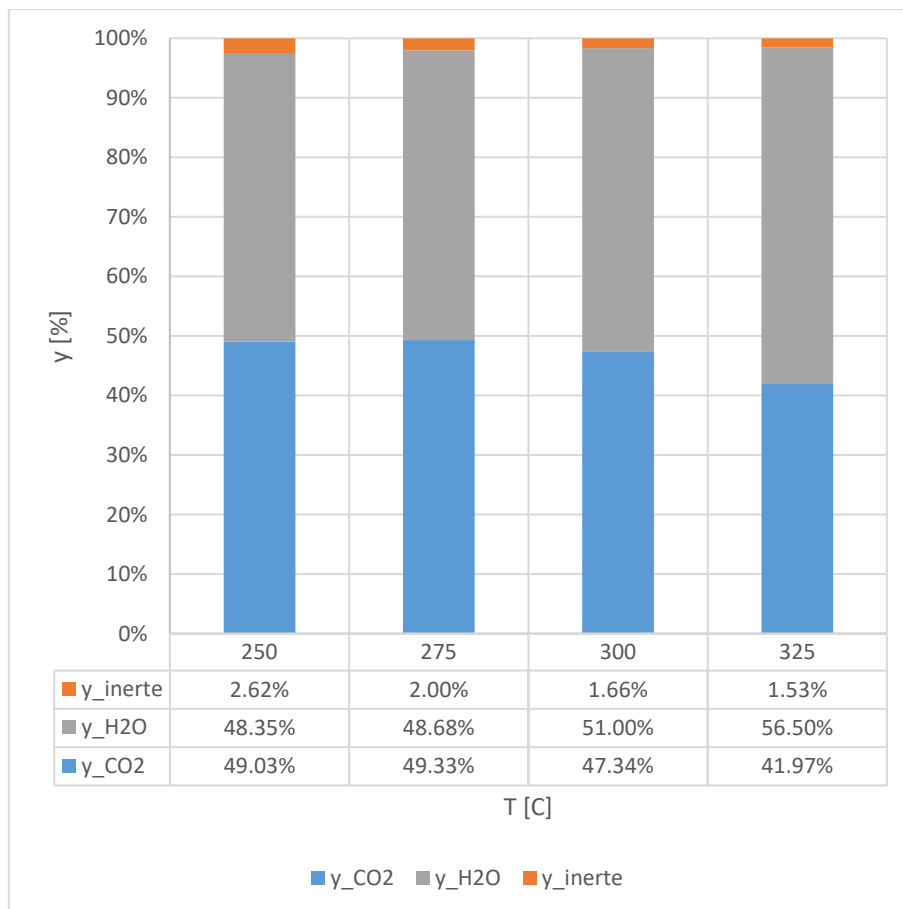


Figura 17 Composición de la fase gaseosa

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

Fijándose uno en la composición de carbono inorgánico de la fase acuosa (Figura 18), es importante mencionar que es confuso pensar en las curvas de alcalinidad del CO<sub>2</sub> ya que éstas se desarrollan en unas condiciones diferentes a los experimentos de esta sección. Es por ello que la especiación no sigue aquellas curvas sinusoidales del experimento mencionado. Sin embargo, se pueden extraer otras conclusiones. La presencia de ion carbonato hace pensar que puede que el mecanismo de reacción homogéneo no reduzca únicamente al ion hidrógenocarbonato, como propone [Roman-Gonzalez et al,2017]. Su hipótesis se basa en la reflexión de que para gas CO<sub>2</sub> no se produjeron conversiones significativas de reducción, pero como se puede observar en esta simulación existe también presencia de ion carbonato. Es importante destacar también que los experimentos de la figura 3a de dicha referencia no especifica la carga de sal de bicarbonato sódico, por lo que no se puede afirmar que esta especiación corresponda cuantitativamente a la de ese instante inicial, pero sí cualitativamente en cuanto a la presencia o no de ciertos iones. El posible mecanismo homogéneo por esclarecer podría ser:

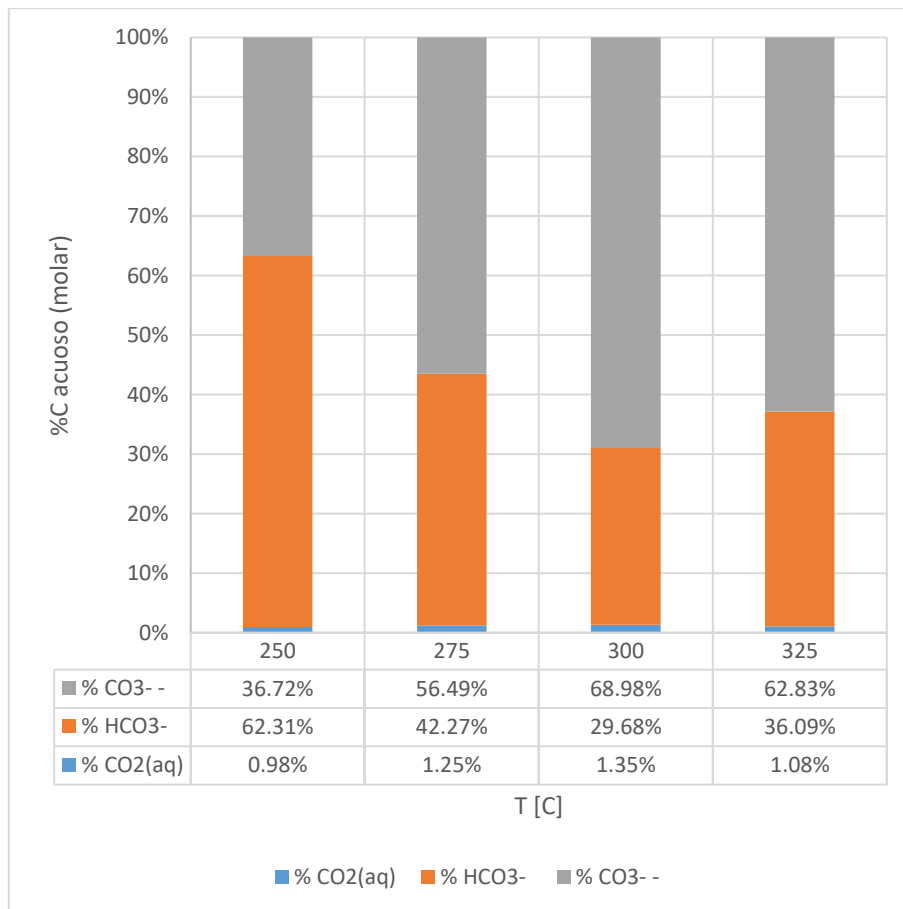
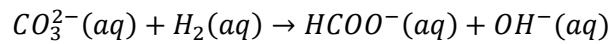


Figura 18 Especiación del Carbono inorgánico en la fase acuosa

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

Una posible manera de verificarlo sería siguiendo la evolución del pH con la reacción.

La cuarta y última figura refleja las propiedades de volumen resultante y pH, y corresponde a la Figura 19. Ambas propiedades están íntimamente relacionadas, ya que pH es una medida derivada de la concentración de protones, y el volumen resultante participa en el orden del grado de concentración. De la curva de volumen resultante, se puede extraer la información de que la opción de tomar volumen resultante igual a volumen de carga (2mL) no se cumple cuanto más alta la temperatura se vuelve, debido a la evaporación preferencial de disolvente. En cuanto al pH, es difícil esclarecer la totalidad de los motivos que lo llevan a volverse cada vez más básico, ya que serán la composición de químicos y físicos, pero como posible causalidad, se podría tomar que la basicidad inducida por la adición de bicarbonato sódico se ve multiplicada debido a la disminución del volumen efectivo resultante. En último lugar, es importante destacar que los puntos simulados corresponden a las cuatro temperaturas mencionadas, y que los tramos intermedios se han conseguido con el suavizado automático de Excel. Respecto a esto, la calidad de la simulación es alta, y no se esperan problemas de valor inicial y multiplicidad de soluciones, ya que se aprecia que las curvas son suaves y continuas.

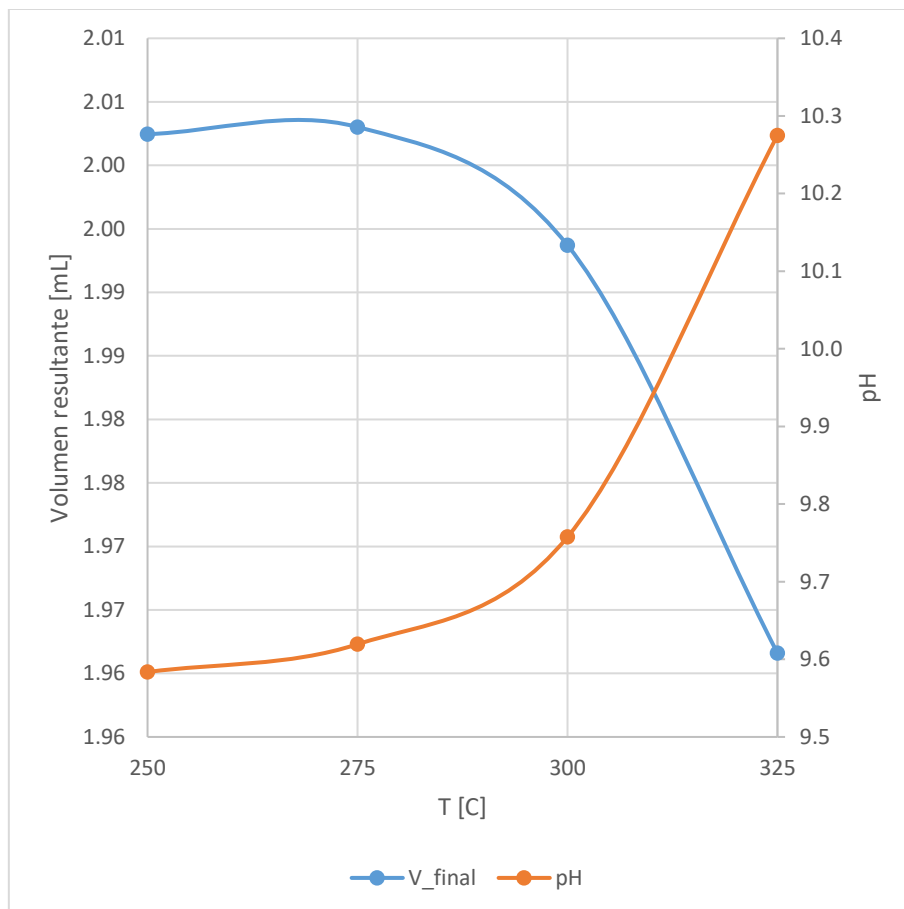


Figura 19 Propiedades de la fase acuosa: volumen resultante y pH

### 12. Conclusiones y futuro trabajo

En la Parte I se estudió la implantación industrial del proceso de reducción hidrotermal de CO<sub>2</sub> usando zinc elemental como reductor. Se partió del modo de operación discontinuo en lecho fijo propuesto por el Grupo de Procesos de Alta Presión. En esta configuración, el lecho fijo es únicamente regenerable, mediante la combinación con una especie reductora que consiga llevar el metal al estado elemental tras su oxidación en el proceso de captura. Un posible candidato es el hidrógeno gas, presente en refinerías

La regeneración con hidrógeno gaseoso resulta de difícil acceso de forma general, ya que únicamente podría aplicarse de manera económica allá donde previamente haya una red existente. No es el caso de plantas de generación de potencia como ciclos combinados o centrales de combustión tradicional de carbón o fueloil. Asimismo, la eficiencia es baja, ya que gran parte de la energía térmica de la molécula reductora se convierte en energía térmica dada la amplia entalpía de reacción.

Como propuestas alternativas de regeneración, la energía solar de concentración puede aplicarse de manera eficaz desde un punto de vista tecnoeconómico siempre y cuando no incurra emisiones de carbono. Esto sucede con la reducción a alta temperatura. Se produciría seguramente un sinterizado del soporte que habría que corregir. Por otro lado, la propuesta de electrowinning podría teóricamente operar alimentada por energía fotovoltaica de baja tensión. Ambos procesos por separado, electrowinning y energía fotovoltaica, son procesos demostrados con amplia madurez industrial. La viabilidad tecnoeconomica existe siempre y cuando sea más ventajoso regenerar el ZnO que veter la energía fotovoltaica a la red.

Para poder saltar al lecho móvil continuo, haría falta una fluidización de las partículas que puede conseguirse mediante la funcionalización magnética de la combinación física de zinc y hierro en agregados multimetálicos. La combinación física podría efectuarse bien mediante las estructuras núcleo de acero + corteza de zinc, o bien a través de la deposición específica del metal activo sobre una lana de acero de propiedades magnéticas. Ambas tecnologías están maduras en otras aplicaciones de la Química-Ingeniería Química.

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

En la Parte II se desarrollaron las bases teóricas para implementar el mecanismo de reacción propuesto, al cual se le proponen ciertas modificaciones. Para el desarrollo del modelo, se amplió el de núcleo interior virgen decreciente propuesto para más de un componente difundiendo hacia el interior de la corteza. Asimismo, se elaboró un modelo estático para el instante en el que se alcanza la temperatura de operación tras sumergir el reactor en el baño de sales con la carga en su interior.

Los resultados del modelo estático de inicialización son prometedores debido a la equiparación de la predicción de las constantes de equilibrio en el rango hidrotermal con bibliografía y, asimismo, por el elevado grado de continuidad y suavidad de los resultados de la especiación. La predicción de los iones presentes en el entorno hidrotermal abre la puerta a pensar que hay otros posibles mecanismos de hidrogenación de los iones que tienen en cuenta al ion carbonato, además del hidrógenocarbonato propuesto inicialmente.

En este trabajo se presente una posible ruta cinética de hidrogenación del ion carbonato, alternativa a lo propuesta inicial. La manera de verificar esta ruta sería comparando la evolución del pH entre el experimento y el modelo, ya que la posible hidrogenación del ion carbonato emitiría iones hidroxilo. Esta emisión se traduciría directamente en una contribución a aumentar el pH de la fase acuosa conforme avanzase la hidrogenación.

Como trabajo futuro, la resolución de los balances en el transitorio permitiría estimar el valor de los coeficientes cinéticos de reacción y transporte. Una primera aproximación podría ajustar los cuatro perfiles de temperatura para un conjunto de parámetros únicos. Seguidamente, se habrían de efectuar cuatro ajustes diferentes para determinar la relación entre los conjuntos de coeficientes y determinar así la física subyacente en la caracterización de cada uno de los coeficientes. Efectuando el ajuste dinámico se podría verificar la validez del modelo ampliado de núcleo decreciente propuesto, así como las rutas cinéticas.

El ajuste dinámico podría efectuarse en combinación del fichero de la simulación en Ecosimpro (extensión .dll) con un algoritmo de optimización, como puede ser los integrados en Matlab. La

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

forma de acoplar Matlab y Ecosimpro se detalla en [Serrano, 2010]. Para ello, se podrían utilizar los mismos datos de literatura empleados en este trabajo.

Las ecuaciones constitutivas del modelo transitorio habrían de incluir balances dinámicos de cada una de las especies de manera que se alcanzase en todo momento el equilibrio entre fases y dentro de la fase acuosa. Asimismo, el volumen participaría en el tiempo de los términos de transporte entre fases y cambio por reacción, para cada uno de los casos de las temperaturas de operación.

La definición de la constante de equilibrio de actividades se tomó igual que la de concentraciones, asumiendo que la desviación no ideal era despreciable. Un trabajo futuro tendría que incluir un modelo de coeficientes de actividad como Wilson o NRTL que determinase valores de los coeficientes de actividad para corregir las concentraciones. Es importante destacar que, en caso de efectuarse el ajuste sin esta modificación, la calidad del mismo no habría de verse comprometida, ya que el algoritmo matemático forzaría la convergencia entre el modelo teórico y los datos experimentales. Donde se vería comprometida la regresión sería en los ajustes isotérmicos y en la posiblemente corrupta interpretación física que subyace debajo de los mismos.

Finalmente, un modelo más robusto habría de incluir la posible coexistencia de  $NaHCO_3(s)$  junto con los iones acuosos. En este trabajo, la carga no induce supersaturación para ninguna de las temperaturas de operación. De esta manera, para los posibles casos de supersaturación, el modelo podría predecir adecuadamente la disolución parcial de la sal que avanzaría progresivamente en el transcurso de la reducción de los iones de Carbono inorgánico presentes en la fase acuosa.

# Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

## Bibliografía

“Aspen.” Aspen Tech, 10, 5 Mar. 2018, [www.aspentech.com/](http://www.aspentech.com/).

Bandura, Andrei V., and Serguei N. Lvov. “The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density.” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 35, no. 1, 2006, pp. 15–30., doi:10.1063/1.1928231.

“CCS - European Commission.” *Energy*, 27 Mar. 2018, [ec.europa.eu/energy/en/topics/oil-gas-and-coal/carbon-capture-and-storage](http://ec.europa.eu/energy/en/topics/oil-gas-and-coal/carbon-capture-and-storage).

D. Roman-Gonzalez, A. Moro, F. Burgoa, R. Sambade, E. Pérez, A.Nieto, A.Martín & M.D. Bermejo, “Modeling of a reactor for the reduction of CO<sub>2</sub> under hydrothermal conditions” Aceptado como Poster en Congreso de la Sociedad Española de Catálisis, Secat, 2017, Oviedo 26-28 Junio 2017

Davenport, W. G., and A. K. Biswas. *Extractive Metallurgy of Copper*. Pergamon, 2002.

R.Hayes, A. Ahmeda, T. Edgeb & H. Zhanga “Core-Shell Particles: Preparation, Fundamentals and Applications in High Performance Liquid Chromatography.” *Journal of Chromatography A*, vol. 1357, 2014, pp. 36–52., doi:10.1016/j.chroma.2014.05.010.

Holmgren, Magnus. *X Steam for Matlab*. [www.x-eng.com](http://www.x-eng.com), 2006.

“IEA.” International Energy Agency, 16 Apr. 2018, [www.iea.org/](http://www.iea.org/).

“Interactive Maps.” PVGIS - EU, 18 Apr. 2018, [re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/](http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/).

“IPCC.” *AR4 SYR Synthesis Report Summary for Policymakers - 2* 18 Apr. 2018 *Causes of Change*, [www.ipcc.ch/home\\_languages\\_main\\_spanish.shtml](http://www.ipcc.ch/home_languages_main_spanish.shtml).

F. Jin, X. Zeng, J. Liu, Y. Jin, L. Wang, H. Zhong, G. Yao & Z. Huo “Highly Efficient and Autocatalytic H<sub>2</sub>O Dissociation for CO<sub>2</sub> Reduction into Formic Acid with Zinc.” *Scientific Reports*, vol. 4, no. 1, 2014, doi:10.1038/srep04503

Levenspiel, Octave. *Chemical Reaction Engineering*. Wiley, 1999.

“Ley De Cambio Climático y Transición Energética.” Consulta Pública- Ley De Cambio Climático y Transición Energética, 13 Apr. 2018, [www.lccte.gob.es/](http://www.lccte.gob.es/).

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

Q. Li, Y. Zhao, J. Jiang & C. Zhang "Optimized Hydrometallurgical Route to Produce Ultrafine Zinc Powder from Industrial Wastes in Alkaline Medium." *Procedia Environmental Sciences*, vol. 16, 2012, pp. 674–682., doi:10.1016/j.proenv.2012.10.093.

Lide, David R. *CRC Handbook*. CRC Press, 1992.

Marsden, John O. *Apparatus for Producing Metal Powder by Electrowinning*. 23 Oct. 2008.

Moran, Michael J., and Howard N. Shapiro. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. Wiley, 2008

"NIST Chemistry WebBook, SRD 69." NIST Chemistry WebBook, US Department of Commerce, 21 Mar. 2018, [webbook.nist.gov/chemistry/](http://webbook.nist.gov/chemistry/).

NPTEL. *Advanced Chemical Reaction Engineering*, IIT Bombay, 3 Apr. 2018, [nptel.ac.in/courses/103101001/](http://nptel.ac.in/courses/103101001/).

Padró J.M., Acquaviva A., Tascon M., Gagliardi L.G., Castells C.B. "Effect of temperature and solvent composition on acid dissociation equilibria, I: Sequenced ss pKa determination of compounds commonly used as buffers in high performance liquid chromatography coupled to mass spectroscopy detection". *Analytica Chimica Acta*, vol 725, (2012), pp. 87– 94., doi:10.1016/j.aca.2012.03.015.

Red Electrica De España, 12 Apr. 2018, [www.ree.es/es/](http://www.ree.es/es/).

L. M. Rossi, N. J. S. Costa, F. P. Silva & R. Wojcieszak "ChemInform Abstract: Magnetic Nanomaterials in Catalysis: Advanced Catalysts for Magnetic Separation and Beyond." *ChemInform*, vol. 45, no. 32, 2014, doi:10.1002/chin.201432233.

Serrano, Francisco Vazquez. *Introduccion Al Modelado y Simulacion Con EcosimPro*. Prentice Hall, 2010.

"Smart Specialisation Platform." CCU - Smart Specialisation Platform, 4 Apr. 2018, [s3platform.jrc.ec.europa.eu/carbon-capture-and-utilization](http://s3platform.jrc.ec.europa.eu/carbon-capture-and-utilization).

Lange, Norbert Adolph, and James G. Speight. *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill, 2005.

Steinfeld, A., et al. "A Solar Chemical Reactor for Co-Production of Zinc and Synthesis Gas." *Energy*, vol. 23, no. 10, 1998, pp. 803–814., doi:10.1016/s0360-5442(98)00026-7.



## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

Steinfeld, Aldo. "Solar Thermochemical Production of Hydrogen: a Review." *Solar Energy*, vol. 78, no. 5, 2005, pp. 603–615., doi:10.1016/j.solener.2003.12.012.

"The PubChem Project." National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database, U.S. National Library of Medicine, 2 Apr. 2018, pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/.

K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu & K. Yamamoto "Silicon Heterojunction Solar Cell with Interdigitated Back Contacts for a Photoconversion Efficiency over 26%." *Nature Energy*, vol. 2, no. 5, 2017, p. 17032., doi:10.1038/nenergy.2017.32.

Z. Youcail, L. Qiangl, Z. Chenglong, & J. Jiachao "Production of Ultrafine Zinc Powder from Wastes Containing Zinc by Electrowinning in Alkaline Solution." *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 30, no. 4, 2013, pp. 857–864., doi:10.1590/s0104-66322013000400017.

Yu, Jianli, and Phillip E. Savage. "Decomposition of Formic Acid under Hydrothermal Conditions." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, no. 1, 1998, pp. 2–10., doi:10.1021/ie970182e.

Zubay, Geoffrey L. *Biochemistry*. WCB/McGraw-Hill, 1998.

# Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

## Índice de figuras

Figura 1 Mix energético el 5 de febrero de 2018 a las 10:40. La molécula de CO <sub>2</sub> indica emisiones incurridas en la categoría [Red Eléctrica de España, 2018] .....	5
Figura 2 Esquema de operación con lecho fijo discontinuo .....	8
Figura 3 Simulación base de regeneración de ZnO .....	9
Figura 4 Diagrama de Van't Hoff para la regeneración del metal con Hidrógeno.....	10
Figura 5 Celdas de electrowinning (escala laboratorio).....	14
Figura 6 Celdas de electrowinning (escala industrial).....	15
Figura 7 Diagrama conceptual de la simbiosis industrial .....	16
Figura 8 De izquierda a derecha: lana de acero y estructuras núcleo-corteza .....	18
Figura 9 Propuesta magnética.....	18
Figura 10 Radiación en la localización elegida registrada en PVGIS [Interactive Maps, 2018]..	21
Figura 11 Comparación de pKw en el entorno hidrotermal entre la parametrización de [Aspen, 2018] y [Bandura & Serguei, 2006] .....	31
Figura 12 Representación de la situación ampliada del modelo de núcleo decreciente.....	32
Figura 13 Secuenciación de los experimentos .....	49
Figura 14 Variación de la densidad del agua con las condiciones de operación .....	51
Figura 15 Solubilidad del bicarbonato sódico en agua [Lide, 1992].....	52
Figura 16 Presiones parciales de los gases resultantes.....	55
Figura 17 Composición de la fase gaseosa .....	56
Figura 18 Especiación del Carbono inorgánico en la fase acuosa .....	57
Figura 19 Propiedades de la fase acuosa: volumen resultante y pH .....	58
Tabla 1 Datos termodinámicos de reacción.....	10
Tabla 2 Fronteras termodinámicas de la regeneración con hidrógeno .....	12
Tabla 3 Parámetros de operación de electrowinning de zinc en medio alcalino [Youcai et al, 2013] .....	16
Tabla 4 Zinc elemental desplazado y CO <sub>2</sub> evitado.....	20
Tabla 5 ZnO desplazado y potencia base para la regeneración (para la base de cálculo) .....	20
Tabla 6 Área por tonelada de CO <sub>2</sub> evitada en Cartagena .....	21
Tabla 7 Comparación de potencias para la captura y la generada en un ciclo combinado .....	22
Tabla 8 Interacciones posibles .....	27
Tabla 9 Parametrización de los equilibrios acuosos de [Aspen, 2018] .....	30
Tabla 10 Comparación de pKa entre la parametrización de Aspen y [Zubay, 1998] para el ácido fórmico .....	31
Tabla 11 Parámetros de Henry de CO <sub>2</sub> [NIST,2018].....	53

# Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

## LISTADO DE SÍMBOLOS

$\Delta H_{reacción}$	Entalpía de reacción	$\left[ \frac{kJ}{kgZnO} \right]$
$\Delta S_{reacción}$	Entropía de reacción	$\left[ \frac{kJ}{kgZnO \cdot K} \right]$
% CO <sub>2</sub> (aq)	Porcentaje molar de dióxido de carbono sobre el total de carbono acuoso	[%]
% CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Porcentaje molar de ion carbonato sobre el total de carbono acuoso	[%]
% HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Porcentaje molar de ion bicarbonato sobre el total de carbono acuoso	[%]
$\frac{\partial c_{agua}}{\partial r}$	Variación de la concentración de agua a lo largo del radio de la partícula	$\left[ \frac{moles}{m^4} \right]$
$\frac{\partial c_{bic}}{\partial r}$	Variación de la concentración del ion bicarbonato a lo largo del radio de la partícula	$\left[ \frac{moles}{m^4} \right]$
A	Primer parámetro de la constante de equilibrio acuoso	[-]
A'	Primer parámetro de la ecuación de Antoine	[-]
a <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Término prefractional de la dependencia de la temperatura de la constante Henry	[K]
B	Segundo parámetro de la constante de equilibrio acuoso	[K]
B'	Segundo parámetro de la ecuación de Antoine	[K]
C	Tercer término de la constante de equilibrio acuoso	[-]
C'	Tercer término de la ecuación de Antoine	[K]
c <sub>agua0</sub>	Concentración de agua inicial	$\left[ \frac{moles}{m^3} \right]$
c <sub>bic</sub>	Concentración de ion bicarbonato	$\left[ \frac{moles}{m^3} \right]$
$\frac{d(NZnO)}{dt}$	Variación de la cantidad de moles de óxido de zinc en el tiempo	$\left[ \frac{moles}{s} \right]$
D <sub>eff1</sub>	Difusividad efectiva del ion bicarbonato en la capa de ceniza	$\left[ \frac{m^2}{s} \right]$
D <sub>eff2</sub>	Difusividad efectiva del agua en la capa de ceniza	$\left[ \frac{m^2}{s} \right]$
E	Potencial rédox global	[V]
Emisiones <sub>día</sub>	Emisiones diarias de CO <sub>2</sub> del grupo generador de carbono	$\left[ \frac{tonelada_{CO_2}}{día} \right]$
E <sub>O<sub>2</sub>→H<sub>2</sub>O</sub>	Potencial de semireacción de conversión de O <sub>2</sub> a H <sub>2</sub> O	[V]

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

$E_{Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow Zn}$	Potencial de semireacción de conversión de $Zn(OH)_4^{2-}$ a $Zn$	[V]
$f(T)$	Dependencia de la temperatura de la constante de Henry	[-]
$k_{g_2}$	Coefficiente de transporte del agua en la capa límite	$\left[\frac{m}{s}\right]$
$k_1$	Coefficiente de reacción de la reducción del ion bicarbonato	$\left[\frac{m}{s}\right]$
$k'_2$	Coefficiente de reacción de pseudoorden 1 de la reducción de agua	$\left[\frac{mol}{m^2 \cdot s}\right]$
$k_{g_1}$	Coefficiente de transporte del ion bicarbonato en la capa límite	$\left[\frac{m}{s}\right]$
$k_H$	Constante de Henry a una temperatura	$\left[\frac{mol}{L \cdot bar}\right]$
$k^{\circ}_H$	Constante de Henry a la temperatura de referencia	$\left[\frac{mol}{L \cdot bar}\right]$
$Log_e$	Logaritmo natural	[-]
$N_{ZnO}$	Cantidad de moles de óxido de zinc	[moles]
$P_{agua}$	Presión parcial del agua	[atm]
$P_{CO_2}$	Presión parcial del dióxido de carbono	[atm]
$P_{inerte}$	Presión parcial del Inerte	[atm]
$P_{sat}^0$	Presión de vapor del agua	[atm]
$pH$	Potencial de hidrógeno	[-]
$Potencia_{base\ de\ cálculo}$	Potencia de base de cálculo de regeneración de electrowinning	$\left[\frac{kW}{\frac{tonelada_{CO_2}}{día}}\right]$
$Potencia_{total}$	Potencia total de regeneración de electrowinning	[kW]
$r_1$	Velocidad de reacción de la reducción del ion bicarbonato	$\left[\frac{mol}{m^2 \cdot s}\right]$
$r_2$	Velocidad reacción de la reducción de agua	$\left[\frac{mol}{m^2 \cdot s}\right]$
$r_c$	Radio del núcleo virgen	[m]
$S_{core}$	Superficie del núcleo virgen	[m <sup>2</sup> ]
$S_{externa}$	Superficie externa de la partícula compuesta por núcleo y ceniza	[m <sup>2</sup> ]
$T$	Temperatura	[°C]

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

$T_{op}$	Temperatura de operación	[°C]
$V_{carga}$	Volumen de agua destilada inicial	[mL]
$V_{evap}$	Volumen de agua evaporada para llegar al equilibrio	[mL]
$V_{final}$	Volumen resultante alcanzado el equilibrio	[mL]
$V_{liberado}$	Volumen de agua liberado por reacción química	[mL]
$x_{agua}$	Fracción molar de agua en la fase acuosa	[-]
$y_{CO_2}$	Fracción molar de dióxido de carbono en la fase gas	[-]
$y_{H_2O}$	Fracción molar de vapor de agua en la fase gas	[-]
$y_{inerte}$	Fracción molar de inerte en la fase gas	[-]
$\pi$	Número Pi	[-]
$\rho_{ZnO}$	Densidad molar de óxido de zinc	$\left[\frac{moles}{m^4}\right]$

# Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

## Apéndices

### A. Balance de materia de la propuesta: simulación

/\*-----

LIBRARY: TRABAJO

FILE: Balance

AUTHOR: ENRIQUE

DESCRIPTION: calculo de la cantidad de ZnO

CREATION DATE: miércoles, abril 18 2018

-----\*/

USE MATH

COMPONENT balance

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

DATA

--MW Fuente: PubChem--

REAL MW\_bic=61.016 "Masa molecular ion bicarbonato (ton/Mmol)"

REAL MW\_Zn=65.38 "Masa molecular ion zinc (ton/Mmol)"

REAL MW\_for=45.017 "Masa molecular ion formiato (ton/Mmol)"

REAL MW\_Hid=2.016 "Masa molecular hidrogeno (ton/Mmol)"

REAL MW\_CO2=44.009 "Masa molecular CO2 (ton/Mmol)"

REAL MW\_ZnO=81.379 "Masa molecular ZnO (ton/Mmol)"

REAL x\_red=0.7 "Conversion molar de reduccion (-)"

REAL tonelada\_CO2=1 "Derecho de emision (tonelada)"

REAL n\_H2=0.001 "Cantidad de H2 final"

DECLS

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

--Cantidades molares--

REAL n\_bic\_0 "Cantidad de bicarbonato tras la absorcion"

REAL n\_bic "Cantidad de bicarbonato final"

REAL n\_Zn\_0 "Cantidad de zinc inicial"

REAL n\_ZnO "Cantidad de oxido de zinc final"

REAL n\_for "Cantidad de formiato nc final"

REAL n\_C\_0 "Cantidad de CO2 inicial"

--Red de reaccion--

--Absorcion  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$

--Reaccion 1  $\text{HCO}_3^- + \text{Zn} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{ZnO}$

--Reaccion 2  $\text{H}_2\text{O} + \text{Zn} \rightarrow \text{H}_2 + \text{ZnO}$

--Reaccion 3  $\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$

REAL x\_1 "Conversion reaccion 1"



## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

REAL x\_2 "Conversion reaccion 2"

REAL x\_3 "Conversion reaccion 3"

--Cantidad masica--

REAL masa\_ZnO "Cantidad en toneladas de ZnO"

CONTINUOUS

--Conversion completa de Zn--

--Conversion completa de CO2 a bic--

--No hay H2 inicial--

--No hay formiato inicial--

$n_{for}/n_{bic}=x_{red}$

$n_{C_0}=tonelada_{CO2}/MW_{CO2}$

$n_{bic_0}=n_{C_0}$

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

$$n_{\text{bic}} = n_{\text{bic}_0} - x_1 * n_{\text{bic}_0} - x_3 * n_{\text{bic}_0}$$

$$n_{\text{ZnO}} = n_{\text{Zn}_0}$$

$$n_{\text{H}_2} = 0 + n_{\text{Zn}_0} * x_2 - n_{\text{bic}_0} * x_3$$

$$n_{\text{for}} = 0 + n_{\text{bic}_0} * x_1 + n_{\text{bic}_0} * x_3$$

$$n_{\text{ZnO}} = 0 + x_1 * n_{\text{bic}_0} + n_{\text{Zn}_0} * x_2$$

--Cantidad de ZnO--

$$\text{masa}_{\text{ZnO}} = n_{\text{ZnO}} * \text{MW}_{\text{ZnO}}$$

END COMPONENT

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

### B. Balance de materia de la propuesta: experimento

EXPERIMENT final ON balance.partition

DECLS

OBJECTS

INIT

-- initial values for algebraics

n\_bic = 0.1

x\_2 = 0.1

BOUNDS

-- Set equations for boundaries: boundVar = f(TIME;...)

x\_3 = .1

BODY

-- report results in file reportAll.rpt

REPORT\_TABLE("reportAll.rpt", "\*")

-- Set the tolerances (relative and absolute);

-- report results in file reportAll.rpt

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

```
REPORT_TABLE("report_selected.rpt", "masa_ZnO&n_bic_0&n_bic&n_Zn_0&n_ZnO&n_for&n_C_0&n_H2&x_1&x_2&x_3")
REL_ERROR = 1e-006
ABS_ERROR = 1e-006
-- Integrate the model
TIME = 0
TSTOP = 15
CINT = 0.1
STEADY()
END EXPERIMENT
```

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

### C. Extrapolación de la parametrización de [Aspen, 2018] al entorno hidrotermal

```
clc;close all;clear all;

%%Comparacion del valor de pKw en el entorno hidrotermal a traves de
%%busqueda bibliografica y calculo iterativo

% Anadir la función de propiedades del agua al directorio:
addpath( genpath( './VLE Magnus Holmgren' ) , '-begin' ) ;

m_0=1000; %[g]

MW_H2O=18; %[g/mol]

% Cargar los datos de Bandura
T=[ 200,    250,    300];
pKw_paper=[ 11.31,  11.2,   11.34];

% Alocar memoria para c_T
c_T=zeros(1, length(T));

%Cargar parametros de kx de Aspen
params_kx=[ 132.89888,  -13445.90039,  -22.477301];

%Inicializo el valor del desplazamiento hacia el equilibrio x en las iteraciones
x=10^-10;

% Parametros de la iteracion del calculo iterativo
dx      = 1e-15 ;           % [-] diferencial
tol     = 1e-30 ;           % [-] tolerancia
maxiter = 10000 ;           % maximo numero de iteraciones

factor=10^5; %Factor de ampliacion del error
```

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

```
for ii=1:length(T)

    %Calculo del volumen recurriendo a la densidad del programa de Holmgren

    V(ii)=[m_0/XSteam('rhoL_T',T(ii))]*1000/1000;           %[L]

    %Calculo de la densidad de agua inicial

    c_0=(m_0/MW_H2O)/V(ii);

    %Calculo de la constante de fracciones molares

    k_x(ii)=exp(params_kx(1)+params_kx(2)/(T(ii)+273.15)+params_kx(3)*log(T(ii)+273.15));

    % Actualizacion del valor de la x
    if ii>1
        x=x;
    end

    % Algoritmo de Newton Raphson
    for kk=1:maxiter
        x_array(ii)=x;

        %Definicion de la funcion f
        f=factor*(x^2-k_x(ii)*(c_0+x)^2);
        if abs(f)<tol
            break
        end

        x=x+dx;
        %Definicion de la funcion incrementada
        f_inc=factor*(x^2-k_x(ii)*(c_0+x)^2);
```

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

```
%Diferencial de la funcion
df=(f_inc-f)/dx;

df_array(ii)=df;

%Actualizacion del valor x
x=x-dx-f/df;
end

%Calculo de la concentracion total
c_T(ii)=c_0+x;

%Calculo del valor de pKw
pKw_calc(ii)=-log10(k_x(ii)*c_T(ii)^2);
end

%Representacion grafica
yyaxis left
plot(T,pKw_paper, '-', T,pKw_calc, ':')

xlabel('T [C]');
ylabel('pKw');
ylim([6 14])
error_relative= abs(pKw_paper-pKw_calc)./pKw_paper*100;
yyaxis right
plot(T, error_relative, '-. ')
ylabel('error relativo [%]');
ylim([0,5])
legend('pKw articulo', 'pKw calculado', 'error relativo [%]')
```

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

### D. Variación de la densidad del disolvente con las condiciones de operación

```
% script_optimizacion
clc;close;clear

% Variacion de la densidad del liquido con la presion

% Anado la función de propiedades del agua al directorio:
addpath( genpath( './VLE Magnus Holmgren' ) , '-begin' ) ;

P=[150:10:600]; %atm
atm_to_bar=1.01325; %bar/atm
P_bar=P*atm_to_bar; %[bar]
T=[250:25:325]; %[C]

densidad_array=zeros(length(T),length(P))

for ii=1:length(T)
    for jj=1:length(P_bar)

        densidad_array(ii,jj)=XSteam('rho_pT',P_bar(jj),T(ii))/1000; %[g/mL]
    end
    % densidad_array(ii,:)=densidad(ii,jj)
    hold on
end

plot(P, densidad_array(1,:), '-b',P, densidad_array(2,:), '--r',P, densidad_array(3,:), ':k',P, densidad_array(4,:),
'-.c')
hold off
legend('T = 250 C', 'T = 275 C', 'T = 300 C', 'T = 325 C')
```



## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

```
xlabel('P [atm]')
ylabel('densidad [g/mL]')
title('Variacion de la densidad del agua con las condiciones de operacion')

% Storing labeled matrix in Excel

% % % Creating file name: truncated date with no special symbols
filename_raw=datestr(now);
date_truncated_1=filename_raw(1:6);
date_truncated_2=filename_raw(13:14);
date_truncated_3=filename_raw(16:17);
filename_final=strcat('densidad_',date_truncated_2, '.', date_truncated_3, '-', date_truncated_1, '.xlsx');
filename = filename_final;

for kk=1:length(T)
    sheet = num2str(T(kk));
    Range_labels='A1:B1';
    labels=[cellstr('P [atm]'), cellstr('densidad [g/mL]')];
    xlswrite(filename,labels,sheet,Range_labels)

% % % Arraging cold streams information
end_range_pressure=length(P)+1;
Range_pressure = strcat('A2:',strcat('A',num2str(end_range_pressure)));
Range_densidad = strcat('B2:',strcat('B',num2str(end_range_pressure)));

% % % Introducing cold labels
xlswrite(filename,P',sheet,Range_pressure)
xlswrite(filename,densidad(kk,:)',sheet,Range_densidad)
end
```

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

### E. Inicialización: simulación

```
/*-----  
LIBRARY: TRABAJO  
FILE: Inicializacion  
AUTHOR: ENRIQUE  
DESCRIPTION: experimento de inicializacion  
CREATION DATE: Sunday, March 25 2018  
-----*/  
USE MATH  
  
COMPONENT Inicializacion  
  
DATA  
  
REAL T_1=250  
REAL T_2=275  
REAL T_3=300  
REAL T_4=325  
  
REAL T=325 "Temperatura [C]"  
  
--Factores para evitar problemas de resolucion  
  
REAL factor_V_final_iter=10**3  
REAL factor_c_T_iter=10**5  
REAL factor_c_2_iter=10**2  
REAL factor_P_CO2_iter=10**5  
  
REAL V_agua=2 "Volumen disolucion [mL]"  
REAL V_total=5.7 "Volumen deposito [mL]"  
  
-- Parametros de kx (Aspen) ln(kx)=A+B/T+C*ln(T) T[K]--
```

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

```
--1: CO2 (aq) + H2O(l) = HCO3-(aq)+H+ (aq)--  
--2: HCO3-(aq) = CO3 -- (aq) + H+ (aq)  
--3: HCOOH (aq) = HCOO- (aq) + H+ (aq)
```

```
REAL A_w=132.89888  
REAL B_w=-13445.90039  
REAL C_w=-22.477301  
REAL A_1=231.47  
REAL B_1=-12092.10  
REAL C_1=-36.78  
REAL A_2=216.05  
REAL B_2=-12431.70  
REAL C_2=-35.48  
REAL A_3=-12.239563  
REAL B_3=0  
REAL C_3=0
```

```
-- Parametros presion de vapor entorno hidrotermal log10(P_agua)=A-B/(T+C) P_agua: [bar] T:[K] (NIST)
```

```
REAL A_hid=3.55959  
REAL B_hid=643.748  
REAL C_hid=-198.043
```

```
REAL A_ref=5.40221  
REAL B_ref=1838.675  
REAL C_ref=-31.737
```

```
-- Parametros de equilibrio de H2 (aq)-- solub=solub_0*exp(a*(1/T-1/298.15)) (NIST)
```

```
REAL solub_H2_0=0.00078 "solubilidad a 25 C [mol-kg-bar]"  
REAL a_H2=500 "factor solubilidad [K]"
```

```
REAL solub_CO2_0=0.035 "solubilidad a 25 C [mol-kg-bar]"  
REAL a_CO2=2400 "factor solubilidad [K]"
```

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

```
REAL R=0.082      "ideal gas constant [atm*L-mol-K]"

REAL bar_to_atm=0.986923 "atm/bar"

--Parametros de densidad del agua densidad=A+B*P+C*P^2 densidad:[g/mL] P:[atm]--

REAL A_250=0.7993
REAL B_250=9.00E-05
REAL C_250=0
REAL A_275=0.7583
REAL B_275=0.0001
REAL C_275=0
REAL A_300=0.6978
REAL B_300=0.0002
REAL C_300=-9.00E-08
REAL A_325=0.6225
REAL B_325=0.0003
REAL C_325=-2.00E-07

--REAL densidad_agua=1 "Densidad agua pura asumida igual a 25 C [g-mL]"

REAL MW_agua=18 "MW agua [g-mol]"
REAL MW_NaHCO3=84 "MW NaHCO3 [g-mol]"

REAL n_NaHCO3=10 "Cantidad bicarbonato sódico [mmoles]"

-- Calculo aparte--
REAL n_inerte=0.146609888 "Cantidad de inerte en la fase gas tras la carga [mmoles]"

--Inicio
```

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

```
REAL P_H2_carga=0 "Presion parcial de H2 [atm]"
REAL y_H2_carga=0 "Fraccion de H2 en la carga inicial [-]"
REAL n_H2_carga=0 "Moles de H2 en la fase gas [mmoles]"
REAL c_hidrogeno_carga=0 "concentracion de hidrogeno en la carga [M]"

REAL c_4=0 "Concentracion HCOOH [M]"
REAL c_5=0 "Concentracion HCOO- [M]"

--REAL P_ref=1 "presión atmosferica en el momento de la carga [atm]"

DECLS

REAL densidad_agua

REAL P_vapor_agua "Presion de vapor agua [atm]"
REAL P_agua "Presion parcial agua [atm]"
REAL P_CO2 "Presion parcial de CO2 [atm]"
REAL P_CO2_iter "Presion parcial de CO2 iter"
REAL P_inerte "Presion parcial de inerte [atm]"

REAL P_total "Presion total [atm]"

REAL x_agua "Fraccion molar de agua en la fase liquida [-]"
REAL y_CO2 "Fraccion molar de CO2 en la fase gas [-]"
REAL y_H2O "Fraccion molar de H2O en la fase gas [-]"
--REAL y_H2 "Fraccion molar de H2 en la fase gas [-]"
REAL y_inerte "Fraccion molar de inerte en la fase gas [-]"

REAL n_CO2 "Moles de CO2 en la fase gas [mmoles]"
REAL n_H2O "Moles de agua en la fase gas [mmoles]"

REAL c_1 "Concentracion CO2(aq) [M]"
REAL c_2 "Concentracion HCO3- [M]"
REAL c_2_iter "Concentracion 2 iter"
REAL c_3 "Concentracion CO3-- [M]"
```

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

```
--REAL c_4 "Concentracion HCOOH [M]"
--REAL c_5 "Concentracion HCOO- [M]"

REAL c_proton "Concentracion H+ [M]"
REAL c_hidroxilo "Concentracion OH- [M]"
REAL c_sodio "Concentracion Na+ [M]"
REAL c_agua "Concentracion agua [M]"
--REAL c_hidrogeno "Concentracion H2 [M]"
REAL c_T "Concentracion total [M]"
REAL c_T_iter "Concentracion total que evita problemas de resolucioin"

REAL c_NaHCO3 "Ratio moles/volumen bicarbonato sodico"

REAL porcentaje_inor_1 "Porcentaje de CO2 (aq) sobre el total inor"
REAL porcentaje_inor_2 "Porcentaje de HCO3- sobre el total inor"
REAL porcentaje_inor_3 "Porcentaje de CO3-- sobre el total inor"
--REAL porcentaje_or_4 "Porcentaje de HCOOH sobre el total or"
--REAL porcentaje_or_5 "Porcentaje de HCOO- sobre el total or"

REAL pH "pH"

REAL kx_1 "Contante de fracciones molares de equilibrio 1"
REAL kx_2 "Contante de fracciones molares de equilibrio 2"
--REAL kx_3 "Constante de fracciones molares de equilibrio 3"
REAL kx_w "Constante de fracciones molares del agua"

REAL ka_1 "Contante de concentraciones de equilibrio 1"
REAL ka_2 "Contante de concentraciones de equilibrio 2"
--REAL ka_3 "Constante de concentraciones de equilibrio 3"
REAL kw "Constante de concentraciones en equilibrio del agua"

REAL pKa_1 "Antilogaritmo de ka_1"
REAL pKa_2 "Antilogaritmo de ka_2"
```

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

```
--REAL pKa_3 "Antilogaritmo de ka_3"
REAL pKw "Antilogaritmo de Kw"

REAL Qc_1 "Cociente de concentraciones 1"
REAL Qc_2 "Cociente de concentraciones 2"
--REAL Qc_3 "Cociente de concentraciones 3"
REAL Q_w "Cociente de concentraciones agua"

REAL pQc_1 "Antilogaritmo de Q_1"
REAL pQc_2 "Antilogaritmo de Q_2"
--REAL pQc_3 "Antilogaritmo de Q_3"
REAL pQ_w "Antilogaritmo de Q_4"

REAL V_final "Volumen final tras VLE [mL]"
REAL V_final_iter "Volumen final con factor para facilitar la convergencia"

--NIT
--Calculo de la desidad del agua densidad: [g/mL] P:[atm]

--IF (T == T_1) THEN
--densidad_agua=A_250+B_250*P_total+C_250*P_total**2

--ELSEIF (T == T_2) THEN
--densidad_agua=A_275+B_275*P_total+C_275*P_total**2

--ELSEIF (T == T_3) THEN
--densidad_agua=A_300+B_300*P_total+C_300*P_total**2

--ELSEIF (T == T_4) THEN
--densidad_agua=A_325+B_325*P_total+C_325*P_total**2
--END IF

CONTINUOUS
```

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

```
--densidad_agua=A_elegida+B_elegida*P_total+C_elegida*P_total**2

--Balance de volumen. Densidad referencia--

--V_final=V_agua_0-V_evap+V_creado--

V_final_iter*factor_V_final_iter=V_agua-
n_H2O/1000*MW_agua/densidad_agua+(n_CO2+c_1*V_final_iter*factor_V_final_iter)/1000*MW_agua/densidad_agua

V_final=V_final_iter*factor_V_final_iter

--Presion de vapor del agua--
--P_vapor_agua=10**(A_ref-B_ref/((T+273.15)+C_ref))*bar_to_atm

P_vapor_agua=10**(A_hid-B_hid/((T+273.15)+C_hid))*bar_to_atm

--Ley de Raoult
P_agua=x_agua*P_vapor_agua

--Ley de los gases ideales y de Dalton--
P_agua*(V_total-V_final_iter*factor_V_final_iter)=n_H2O*R*(T+273.15)

--Fraccion molar gaseosa--
y_H2O=n_H2O/(n_CO2+n_H2O+n_H2_carga+n_inerte)

--Fraccion molar líquida--
x_agua=c_agua/(c_1+c_2_iter*factor_c_2_iter+c_3+c_4+c_5+c_proton+c_hidroxilo+c_sodio+c_agua+c_hidrogeno_carga)

--Solubilidad de CO2 en agua pura--
c_1=solub_CO2_0*exp(a_CO2*(1/(T+273.15)-1/298.15))*P_CO2_iter*factor_P_CO2_iter*1/(bar_to_atm)

--Ley de los gases ideales y de Dalton--
P_CO2_iter*factor_P_CO2_iter*(V_total-V_final_iter*factor_V_final_iter)=n_CO2*R*(T+273.15)
```



## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

```
--Fraccion molar gaseosa--
y_CO2=n_CO2/(n_CO2+n_H2O+n_H2_carga+n_inerte)

--Correccion para la presion parcial de CO2
P_CO2=factor_P_CO2_iter*P_CO2_iter

--Solubilidad de CO2 en agua pura--
--c_hidrogeno=solub_H2_0*exp(a_H2*(1/(T+273.15)-1/298.15))*P_H2_carga*1/(bar_to_atm)

--Ley de los gases ideales y de Dalton--
--P_H2*(V_total-V_agua)=n_H2*R*(T+273.15)

--Fraccion molar gaseosa--
--y_H2_carga=n_H2/(n_CO2+n_H2O+n_H2+n_inerte)

--Inerte
--Ley de los gases ideales y de Dalton--
P_inerte*(V_total-V_final_iter*factor_V_final_iter)=n_inerte*R*(T+273.15)

--Fraccion molar gaseosa--
y_inerte=n_inerte/(n_CO2+n_H2O+n_H2_carga+n_inerte)

--Presion total: ley de Dalton--
--P_total=P_agua+factor_P_CO2_iter*P_CO2_iter+P_H2
P_total=P_agua+factor_P_CO2_iter*P_CO2_iter+P_H2_carga+P_inerte

--Concentracion agua--
c_agua=densidad_agua/MW_agua*1000

--Concentracion total--
c_T_iter*factor_c_T_iter=c_1+c_2_iter*factor_c_2_iter+c_3+c_4+c_5+c_proton+c_hidroxilo+c_sodio+c_agua+c_hidrogeno_carga

--Correccion a la concentracion total--
c_T=c_T_iter*factor_c_T_iter
```

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

--Correccion a la concentracion 2--

$c_2 = c_{2\_iter} * factor_{c_2\_iter}$

--Ratio moles de bicarbonato sodico a volumen inicial ADAPTAR--

$c_{NaHCO3} = n_{NaHCO3} / V_{agua}$

-- Constantes de fracciones molares--

$kx_1 = \exp(A_1 + B_1 / (T + 273.15) + C_1 * \log(T + 273.15))$

$kx_2 = \exp(A_2 + B_2 / (T + 273.15) + C_2 * \log(T + 273.15))$

-- $kx_3 = \exp(A_3 + B_3 / (T + 273.15) + C_3 * \log(T + 273.15))$

$kx_w = \exp(A_w + B_w / (T + 273.15) + C_w * \log(T + 273.15))$

--Definicion de las constantes de concentracion en funcion de las constantes de fracciones molares--

$ka_1 = kx_1 * c_{T\_iter} * factor_{c_{T\_iter}}$

$ka_2 = kx_2 * c_{T\_iter} * factor_{c_{T\_iter}}$

-- $ka_3 = kx_3 * c_{T\_iter} * factor_{c_{T\_iter}}$

$kw = kx_w * (c_{T\_iter} * factor_{c_{T\_iter}})^2$

--Antilogaritmo de las constantes de equilibrio--

$pKa_1 = -\log_{10}(ka_1)$

$pKa_2 = -\log_{10}(ka_2)$

-- $pKa_3 = -\log_{10}(ka_3)$

$pKw = -\log_{10}(kw)$

--Definicion de los ratios de concentracion--

$Qc_1 = (c_{2\_iter} * factor_{c_{2\_iter}}) * c_{proton} / c_1$

$Qc_2 = c_3 * c_{proton} / (c_{2\_iter} * factor_{c_{2\_iter}})$

-- $Qc_3 = c_5 * c_{proton} / (c_4)$

$Q_w = c_{proton} * c_{hidroxilo}$

--Antilogaritmos de los coecifientes de concentracion--

$pQc_1 = -\log_{10}(Qc_1)$

$pQc_2 = -\log_{10}(Qc_2)$

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

```
--pQc_3=-log10(Qc_3)
pQ_w=-log10(Q_w)

--Condicion en equilibrio--
pQc_1 = pKa_1
pQc_2 = pKa_2
--pQc_3 = pKa_3
pQ_w = pKw

--Volumen invariable--

--Balance de carbono ADAPTAR--
n_NaHCO3 = n_CO2+(c_1+(c_2_iter*factor_c_2_iter)+c_3)*V_final_iter*factor_V_final_iter

--Balance de sodio--
c_sodio*V_final_iter*factor_V_final_iter = n_NaHCO3

--Balance de carga ADAPTAR--
c_sodio+c_proton=(c_2_iter*factor_c_2_iter)+2*c_3+c_hidroxilo

--Especiacion en carbono--
porcentaje_inor_1=c_1/(c_1+(c_2_iter*factor_c_2_iter)+c_3)
porcentaje_inor_2=c_2/(c_1+(c_2_iter*factor_c_2_iter)+c_3)
porcentaje_inor_3=c_3/(c_1+(c_2_iter*factor_c_2_iter)+c_3)

--porcentaje_or_4=c_4/(c_4+c_5)
--porcentaje_or_5=c_5/(c_4+c_5)

--Definicion de pH--
pH=-log10(c_proton)

END COMPONENT
```

# Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

## F. Inicialización: experimento

```
EXPERIMENT Prueba_inic ON Inicializacion.partition
DECLS

OBJECTS
INIT
  -- initial values for algebraics

      P_CO2_iter = 0.00025
  c_2_iter = 0.0009
  c_T_iter = 0.000636806
      V_final_iter=0.001892619

--BOUNDS

BODY

IF (T == T_1) THEN
densidad_agua=A_250+B_250*P_total+C_250*P_total**2

ELSEIF (T == T_2) THEN
densidad_agua=A_275+B_275*P_total+C_275*P_total**2

ELSEIF (T == T_3) THEN
densidad_agua=A_300+B_300*P_total+C_300*P_total**2

ELSEIF (T == T_4) THEN
densidad_agua=A_325+B_325*P_total+C_325*P_total**2
END IF

      -- report results in file reportAll.rpt
      REPORT_TABLE("reportAll.rpt", "")
```

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

```
-- report results in file reportAll.rpt
REPORT_TABLE("report_selected.rpt", "T&P_CO2&P_agua&P_inerte& P_total&c_1&c_2&c_3&
c_T&n_CO2&n_H2O&pH&pKa_1&pKa_2&pKw&pQ_w&pQc_1&pQc_2&porcentaje_inor_1&porcentaje_inor_2&porcentaje_inor_3&y_CO2&y_H2
O&y_inerte&V_final")

-- Set the tolerances (relative and absolute);
REL_ERROR = 1e-010
ABS_ERROR = 1e-010
-- Integrate the model
TIME = 0
TSTOP = 15
CINT = 0.1
STEADY()
END EXPERIMENT
```

## Reciclado químico de CO<sub>2</sub> por medio de conversión hidrotermal

TFM: Enrique García Franco

### G. Balances: resultados

