

Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”.

Facultad de Ingenierías.



Departamento de Química e Ingeniería Química.

Propuesta de alternativa para la reducción de las emisiones de óxidos de nitrógenos (NO_x) ala atmósfera en plantas de ciclo combinado en Cuba.

Trabajo de diploma presentado como requisito parcial para optar por el título de Ingeniero Químico.

Autor: Lisbet Milián Puentes.

Tutores: Ing. Yamilé Martínez Ochoa, DrC.

Ing. Agustín Benítez Hernández, DrC.

Matanzas, 2012.

Pensamiento

“El científico explora lo que existe y el ingeniero crea lo que nunca ha existido”.

Theodore Von Karman.

Nota de aceptación

Presidente del Tribunal

Firma

Miembro del Tribunal

Firma

Miembro del Tribunal

Firma

Miembro del Tribunal

Firma

Dedicatoria

Este trabajo está dedicado con el amor y el cariño más profundo del mundo a mis padres Carmen y Jesús y a mi familia, porque su amor y sabiduría me inspiraron para llegar a ser lo que soy hoy. A mi mamá por entregarme su vida, su corazón y por enseñarme que todo en la vida, con esfuerzo, sacrificio y amor se puede lograr. A mis amigos Lenia, Eslinda, Kenia y Herman por apoyarme en todo momento.

Declaración de autoridad

Yo, Lisbet Milián Puentes, me declaro como único autor de este trabajo realizado en la Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”, como requisito parcial para optar por el título de Ingeniero Químico y autorizo que el mismo sea utilizado por la mencionada Institución como material de consulta. Para que así conste, debajo firma:

Lisbet Milián Puentes

Agradecimientos

- A mis padres por entregarme todo su amor y dedicación, por apoyarme en todo momento de mi vida, por creer siempre en mí y por darme la fuerza que me ha impulsado para llegar a donde estoy.
- A mi familia por estar siempre pendiente de mis estudios y por brindarme su apoyo incondicional en cada momento.
- A mi tía Lissset por el cariño que me ha dado y por la gran ayuda que me brindó poniendo a mi disposición su máquina, para la realización de este trabajo.
- A mis amigas Lenia, Eslinda y Kenia por todo su apoyo en todo momento, por su comprensión y por estar a mi lado siempre que las he necesitado.
- A mis hermanos, en especial a mi hermano César que ha estado siempre a mi lado apoyándome en todo momento.
- A mis tutores Agustín y Yamilé por quienes siento un profundo respeto, admiración y cariño, pues sin su apoyo no hubiera sido posible la realización de este trabajo de diploma.
- A mi amigo Herman Nkombe, por preocuparse siempre de mí, por entregarme el cariño de un hermano, por apoyarme en el transcurso de mi carrera y ser mi brazo derecho durante los tres primeros años de mi carrera.
- A mis compañeros de aula, en especial a Vica y a Bernard.
- A Pedro y Teresa por siempre apoyarme en todo, y ser una familia más para mí.
- A todos los profesores que me ayudaron a crecer como profesional y me enseñaron a pensar como ingeniero.

A todos muchas gracias...

Resumen

En este trabajo de investigación, se evalúa una alternativa para el tratamiento y reducción de las emisiones de NO_x a la atmósfera en una planta de ciclo combinado. Se desarrolla un modelo de simulación del ciclo gas de la planta de ciclo combinado, se ajusta a un caso base y se analiza la sensibilidad del mismo. El modelo de simulación describe adecuadamente el funcionamiento del ciclo gas de planta de ciclo combinado con errores menores al 10% y con una respuesta lógica ante los cambios que se puedan introducir. Con el modelo de simulación se evalúa la inyección de agua en la cámara de combustión como alternativa para reducir las emisiones de NO_x . Con la alternativa se logran reducciones de un 40 % de las emisiones de NO_x con una pérdida de potencia del ciclo combinado de un 5 % y una reducción del costo de externalidad por MWh en 3 dólares debido a las emisiones de NO_x .

Summary

In this research is evaluated an alternative for the treatment and reduction of the emissions of NO_x to the atmosphere in a combined cycle plant. A simulation model of the cycle gas in the combined cycle plant is developed, it is adjusted to a case and the sensibility of this is analyzed. The simulation model describes the operation of the cycle gas of combined cycle plant and the error is less than 10%, with a logical answer to the changes that can be introduced. With the simulation model, is evaluated the injection of water in the combustion camera as an alternative to reduce the emissions of NO_x. With the alternative is obtained reductions of 40 % of the emissions of NO_x with a power loss less than 5% and a reduction of external cost in 3 dollars by MW-h due to the emissions of NO_x.

Índice

Introducción	1
Capítulo I: Análisis Bibliográfico	5
1.1 Característica de los óxidos de nitrógeno (NO _x).....	5
1.2 Control industrial los óxidos de nitrógeno (NO _x).....	6
1.2.1 Formación de NO _x térmico.....	8
1.3 Efectos de los óxidos de nitrógeno (NO _x) sobre la salud y el medio ambiente.....	10
1.3.1 Efectos a la atmósfera.....	11
1.3.2 Efectos a la salud.....	12
1.4 Métodos de tratamiento de los óxidos de nitrógeno (NO _x).....	13
1.5 Eliminación de los óxidos de nitrógenos (NO _x) en Ciclos Combinados.....	16
1.5.1 Ciclo Combinado.....	16
1.5.2 Características de las Plantas de Potencia de Ciclo Combinado. Ventajas.....	18
1.5.3 Formación de óxidos de nitrógeno (NO _x) en turbinas de gas.....	21
1.5.4 Técnicas empleadas para el tratamiento de los NO _x en Ciclos Combinados.....	23
1.6 Aspectos básicos sobre simulación.....	25
1.6.1 <i>Software</i> utilizados para el análisis de procesos.....	27
1.7 Conclusiones parciales de capítulo 1.....	28
Capítulo II: Metodologías para la Simulación y Evaluación del Caso de Estudio	29
2.1 Descripción del proceso.....	29
2.2 Metodologías para la obtención y validación del modelo de simulación.....	31
2.2.1 Obtención del modelo de simulación.....	31
2.2.2 Validación del modelo de simulación.....	37

2.3 Propuesta de una alternativa para reducir las emisiones de NO _x en plantas de ciclo Combinado utilizando el modelo para simulación.....	39
2.4 Valoración Económica.....	41
2.5 Conclusiones parciales II.....	43
Capítulo III: Análisis de Resultados.....	44
3.1 Obtención del modelo de simulación del ciclo de gas de la planta de ciclo combinado de turbina de gas.....	44
3.1.1 Construcción del diagrama de flujo de información.....	44
3.1.2 Definición del orden de cálculo.....	47
3.1.3 Definir los módulos e implementar el simulador.....	47
3.2 Validación del modelo de simulación del ciclo de gas de la planta de ciclo combinado de turbina de gas (CCGT) a través del ajuste del caso base.....	53
3.2.1 Calibración del modelo.....	53
3.2.2 Análisis de sensibilidad del modelo de simulación obtenido.....	54
3.3 Propuesta de una alternativa para reducir las emisiones de NO _x en plantas de ciclo Combinado utilizando el modelo para simulación.....	57
3.4 Valoración económica.....	68
3.5 Conclusiones Parciales III.....	69
Conclusiones.....	70
Recomendaciones.....	71
Bibliografía.....	72
Anexos.....	73

Introducción:

Las sociedades contemporáneas se enfrentan a una gran variedad de desafíos tecnológicos. El aumento de la población mundial, el agotamiento de los recursos naturales y el impacto que han venido provocando sobre el medio ambiente nuestras técnicas de producción, constituyen algunos de los factores que impulsan la búsqueda de nuevas alternativas tecnológicas para la obtención de energía y el control de las emisiones de contaminantes.

En el caso particular de la contaminación atmosférica, consecuencias como el efecto invernadero, la destrucción de la capa de ozono, el deterioro de las condiciones de sostenibilidad de ciertos ecosistemas, así como sus efectos sobre la salud humana, motivan las reclamaciones que la sociedad (el consumidor) empiezan a hacer tanto a políticos como a científicos e ingenieros para que se implementen medidas al respecto. Localmente se desarrollan planes de medición de las condiciones del aire y se establecen regulaciones para las emisiones gaseosas de la industria y los automotores. Internacionalmente crece la preocupación por los efectos catastróficos que la contaminación atmosférica ocasiona a nivel global, por lo que se realizan encuentros y se intentan establecer protocolos de protección ambiental en los cuales los países se comprometan a invertir lo necesario para encontrar soluciones efectivas.

El problema de la contaminación atmosférica está principalmente relacionado con la naturaleza de nuestras fuentes de energía y con el estado actual de la tecnología que se emplea para transformar la energía química de los combustibles en formas más útiles. En la actualidad, los principales recursos energéticos están constituidos por los llamados combustibles fósiles, cuyos representantes son el petróleo, el gas natural y el carbón.

La estructura química de los combustibles fósiles es compleja pero en general está caracterizada por una baja relación Hidrógeno / Carbono. Por otro lado, y pese a los grandes avances tecnológicos de los últimos dos siglos, la combustión directa del combustible continúa siendo la tecnología más empleada para el aprovechamiento de los combustibles, sea en una hoguera o en un motor de combustión interna, tanto en fuentes fijas (instalaciones industriales) como en fuentes móviles (automotores).

La contaminación ambiental producida por los gases de combustión derivados de la quema de combustibles fósiles ha sido identificada como uno de los mayores y más importantes problemas contemporáneos desde la década de 1960. Este problema empezó con el informe sobre los límites del crecimiento del Club de Roma (López y Gordillo, 2002) y desde entonces es un área

de trabajo científico y tecnológico activa y ampliamente documentada (Spedding, 1981; Janssen, 1997; Pereira, 1999; Gómez-García, et al., 2005a, 2005b).

Entre los contaminantes atmosféricos más problemáticos se encuentran los óxidos de nitrógeno (NO_x), principales responsables de impactos ambientales adversos, para cuyo control se han desarrollado varias tecnologías conjuntamente con la implementación de estrictas regulaciones ambientales alrededor del mundo. (Janssen, 1997; Wendt, et al., 2001; Gómez-García, et al., 2005a)

Las causas fundamentales de la generación de contaminantes atmosféricos son, por un lado la composición química de los combustibles y por el otro, el mismo proceso de combustión convencional. Ambos factores se encuentran interrelacionados pues las altas temperaturas que se alcanzan durante la quema (combustión homogénea) de un combustible favorecen que los procesos de oxidación que se llevan a cabo den lugar a la formación de compuestos como los óxidos de azufre, los óxidos de nitrógeno y el material particulado, los cuales provienen a su vez tanto del combustible mismo, así como de la descomposición de los componentes del aire, ocasionado por las altas temperaturas y la química compleja de la llama.

El problema energético ha sido denominado por algunos investigadores como el principal problema de la sociedad durante el siglo XXI, tanto por la prevista crisis energética del petróleo en próximas décadas, como por las exigencias que la sociedad realiza a nivel mundial para disminuir la contaminación ambiental (Song, 2002; Mohanty, 2003). Muchas son las alternativas que se evalúan, desde la energía solar hasta el uso del hidrógeno (Scientific American, 2006). Nuevas tecnologías de interconversión de energía como las celdas de combustible reciben especial atención (St-pierre y Wilkinson, 2001), y todo el aparato tecnológico mundial incluye consideraciones de impacto ambiental en sus procesos de desarrollo y aplicación (Sikdar, 2003). Mientras se encuentra una alternativa viable al problema energético, permanece la necesidad de controlar los efectos de la contaminación ocasionados por la tecnología establecida.

En Cuba, tras la crisis de los 90's, debido a la desaparición de la URSS y el Comité de Ayuda Mutua Económica (CAME), las importaciones de combustibles desde este bloque económico al país se vieron sensiblemente afectadas, reflejándose esencialmente en la producción de electricidad. Esto trajo como consecuencia que se comenzaran a estudiar y utilizar inmediatamente otras fuentes de generación de energía. Este es el caso de las conocidas como energías renovables: la energía solar, la energía eólica, la energía hidráulica, entre otras. De las cuales, la más empleada es la energía solar. (Bérriz, 2003;Chávez, 2000).

El estudio de otros combustibles derivó en la implantación en Cuba de algunos cambios en las centrales termoeléctricas que permitieran obtener electricidad a partir del petróleo crudo nacional, el cual contiene un elevado porcentaje de azufre y derivados. Paralelamente a esto, se comienza a manejar la idea de producir electricidad a partir del gas acompañante del petróleo (gas natural) – gran parte se emitía a la atmósfera – aprovechándose muy poco para el consumo como combustible doméstico. Debido a esto, son diseñadas las plantas de generación eléctrica con ciclos combinados, en colaboración con la compañía canadiense SHERRITT S.A., tecnologías capaces de emplear el gas natural para la producción de electricidad desde el mismo principio de los 90's.

Con el uso de ciclos combinados no sólo se logra el empleo del gas natural para la producción de electricidad, sino además altas eficiencias, un menor consumo de combustible y con ello mejoras económicas en la planta.

En las plantas de ciclos combinados de Cuba no existe un control adecuado de las emisiones de NO_x a la atmósfera, trayendo como consecuencia que no se esté cumpliendo con las estrictas legislaciones medioambientales requeridas para el control de los mismos por lo que podemos plantear como:

Problema de la investigación: ¿Cómo reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno a la atmósfera proveniente de la combustión del gas natural en Plantas de Ciclos Combinados?

Hipótesis: Si se evalúan técnicas de tratamiento y reducción de óxidos de nitrógeno en Plantas de Ciclos Combinados se podrán disminuir las emisiones de los mismos a la atmósfera.

Objetivo general: Proponer alternativas para el tratamiento y reducción de emisiones de NO_x a la atmósfera.

Objetivos específicos:

- Obtener el modelo de simulación de una planta de ciclo combinado.
 - Describir la planta objeto de estudio.
 - Construir el diagrama de flujo de información.
 - Definir el orden de cálculo.
- Validar el modelo simulación.

- Ajustar a un caso base el modelo para simulación.
- Analizar la sensibilidad del modelo.
- Valorar alternativas que reduzcan las emisiones de óxidos de nitrógeno en plantas de ciclo combinado.

Capítulo 1: Análisis bibliográfico

En el presente capítulo se realiza un análisis detallado acerca de los óxidos de nitrógeno (NO_x), su influencia en el medioambiente y técnicas de tratamiento de los mismos, también se analiza como es el comportamiento de los NO_x en los ciclos combinados, donde se generan y como se eliminan.

Para la realización del mismo se abordan las siguientes temáticas:

- Características de los óxidos de nitrógeno (NO_x).
- Control industrial de óxidos de nitrógeno (NO_x).
- Impacto ambiental de los óxidos de nitrógeno (NO_x).
- Técnicas de tratamiento de los óxidos de nitrógeno (NO_x).
- Técnicas de tratamiento de los óxidos de nitrógeno (NO_x) en Ciclos Combinados.

1.1 Características de los óxidos de nitrógeno NO_x:

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) constituyen uno de los principales contaminantes que se emiten durante el proceso de combustión, la mayor parte de los cuales se relacionan con el transporte. Los automóviles y otros vehículos generan la principal fuente de emisiones de NO_x; las plantas térmicas de producción de energía contribuyen con un cuarto de las emisiones globales. (Blanco, et al, 1998).

El término NO_x se utiliza para denominar a los óxidos de nitrógeno y engloba desde un punto de vista formal los siguientes compuestos que se pueden observar en la tabla 1.1.

Tabla 1.1: Óxidos de nitrógeno (Spedding, 1981)

Óxidos	Fórmula	Estabilidad en la atmósfera
Óxido de nitrógeno	NO	Estable
Óxido de dinitrógeno	N ₂ O	Estable
Trióxido de dinitrógeno	N ₂ O ₃	Inestable ($N_2O_3 \leftrightarrow NO + NO_2$)
Dióxido de nitrógeno	NO ₂	Estable
Tetróxido de dinitrógeno	N ₂ O ₄	Inestable ($N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$)
Pentóxido de dinitrógeno	N ₂ O ₅	Inestable ($N_2O_5 \leftrightarrow N_2O_3 + O_2$)
Trióxido de nitrógeno	NO ₃	Inestable (no aislado)

En los Anexos 1, 2, 3, 4, 5 se presentan las características de los óxidos de nitrógeno.

Generalmente el término de óxidos de nitrógeno (NO_x) se aplica solo al monóxido de nitrógeno (NO) y al dióxido de nitrógeno (NO_2) por su presencia mayoritaria y facilidad de transformación mutua en presencia del dióxígeno (O_2) del aire (Seinfeld, 1978).

Es bien sabido que los NO_x emitidos a la atmósfera pueden causar daños al ecosistema y son especialmente agresivos por su carácter ácido. La creciente contaminación con los NO_x ha llevado a las naciones tecnológicas e industrialmente más avanzadas a limitar sus emisiones (Forzatti y Lietti, 1996). Esta legislación varía considerablemente de país en país.

1.2 Control industrial de los óxidos de nitrógeno (NO_x).

Más del 90 % de todos los óxidos de nitrógeno generados por la actividad antropogénica se originan por la combustión convencional (homogénea) de combustibles fósiles (Wark y Warner, 2004). Adicionalmente, los NO_x se producen por iluminación con llama, oxidación microbiana de amoníaco (NH_3) en el suelo, y actividad volcánica (Gómez-García, et al., 2005a). Del total de NO_x que se produce por el hombre (un estimado de 21 millones de toneladas al año sólo en los Estados Unidos), los mayores porcentajes corresponden en orden decreciente a las emisiones de los vehículos de carretera, la plantas de energía termoeléctrica que utilizan carbón, el sector del transporte y la combustión industrial. Las actividades residenciales y comerciales, los procesos industriales y la plantas termoeléctricas de gas o aceite combustible contribuyen en mucha menor proporción (Schnelle y Brown, 2002). En la tabla 1.2 se presenta las concentraciones y rangos típicos de emisiones en gases de escape de plantas de generación de energía. La mayoría de las regulaciones ambientales a nivel mundial han fijado ya, o han establecido como objetivo a corto plazo, reducir las concentraciones permisibles de NO_x en gases de escape a valores menores de 5 ppm (Gómez-García, et al., 2005a).

Tabla 1.2. Concentraciones y rangos típicos de emisiones en gases de escape de plantas de generación de potencia. (Ramachandran, et al., 2000)

	Gas Natural	Aceite combustible	Carbón
NO_x (ppm)	25-160	100-160	150-1000
SO_x (ppm)	<0.5-20	200-2000	200-2000
CO₂ (%)	5-12	12-14	10-15
O₂ (%)	3-18	2-5	3-5
H₂O (%)	8-19	9-12	7-10
N₂	balanceado	balanceado	balanceado
Límite de emisiones de NO_x (ppm)^a	5-9	75-130	100-200

^a rango promedio para plantas que producen más de 300MWth.

Las emisiones de NO_x de dispositivos de combustión son muy variables y dependen de un gran número de condiciones de diseño, operacionales y del combustible. Así pues, antes de seleccionar una tecnología de control de emisiones para un equipo en particular, es necesario entender cómo se forman los NO_x para poder formular estrategias de control apropiadas.

A continuación se presentan los mecanismos básicos de formación de NO_x en procesos de combustión, enfatizando principalmente en la formación térmica, mediante análisis termodinámico.

La formación de NO_x se atribuye a tres mecanismos (Wood, 1994):

1. Formación térmica: oxidación de dinitrógeno (N₂) en los gases a alta temperatura de la combustión. Prevalece a altas temperaturas.
2. Formación cinética: tiene que ver con la reacción del dinitrógeno (N₂) con radicales libres procedentes de los hidrocarburos. Prevalece a bajas temperaturas.
3. Formación a partir del combustible: debida a la reacción del nitrógeno presente en la composición misma del combustible.

Cada uno de estos mecanismos está gobernado por tres factores básicos:

1. Temperatura de combustión.
2. Tiempo de residencia en la zona de poscombustión.
3. Turbulencia (grado de mezcla) durante la combustión.

De los tres mecanismos de formación de NO_x , la formación térmica resulta ser dominante en los procesos industriales y para combustibles con bajos contenido de nitrógeno en su composición (gas natural, petróleo, carbón) (Wood, 1994; Wark y Warner, 2004). Por tal razón, el proceso de formación térmica es susceptible de un análisis termodinámico y cinético simplificado, pero que permite comprender cuantitativamente el efecto de las variables de proceso sobre los niveles de emisión.

1.2.1 Formación de NO_x térmico.

El monóxido (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2), conocidos conjuntamente como NO_x , se forman durante los procesos de combustión debido a que el dinitrógeno (N_2) y el dióxígeno (O_2) del aire reaccionan a las altas temperaturas que alcanza la llama, lo cual puede representarse mediante las siguientes reacciones globales:



Según Osorio –Viana (2007), la figura 1.1 presenta la entalpía de reacción, cuyo análisis revela que la reacción de formación de NO (1.1) es endotérmica, por lo que se encuentra favorecida a las altas temperaturas de la llama.; la reacción de formación de NO_2 (1.2) es una reacción exotérmica, razón por la cual se encontrará favorecida a bajas temperaturas.

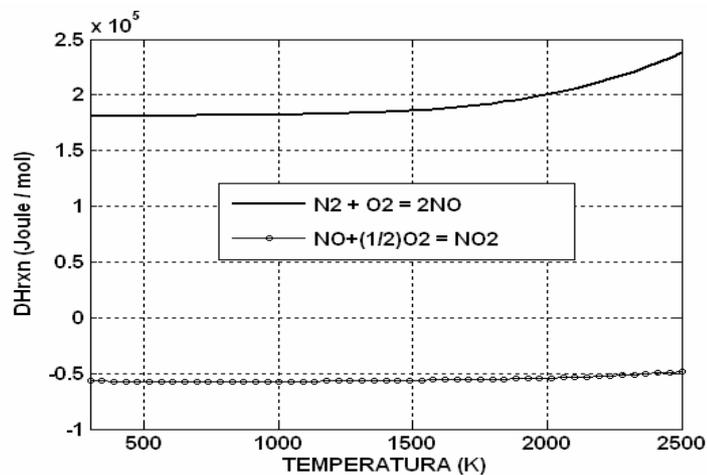


Figura 1.1. Entalpía de reacción (J / mol) en función de la temperatura (K), para las reacciones de formación de NO_x (Osorio –Viana, 2007)

Del análisis de la figura anterior, Osorio –Viana (2007) concluye que se formarán cantidades importantes de NO a altas temperaturas en la zona de combustión y que la formación de NO_2 solo será importante una vez que los gases de combustión se enfríen al dejar la cámara de

combustión y atravesar la zona de poscombustión del quemador y la líneas de transporte hacia la chimenea para ser expulsados a la atmósfera.

Para confirmar el análisis que se realiza de la figura 1.1, Osorio –Viana (2007) realiza los cálculos de grado de avance en el equilibrio, tal como se muestra en la figura 1.2 y 1.3, donde se presentan las composiciones de equilibrio químico simultáneo de ambas reacciones a altas y bajas temperaturas

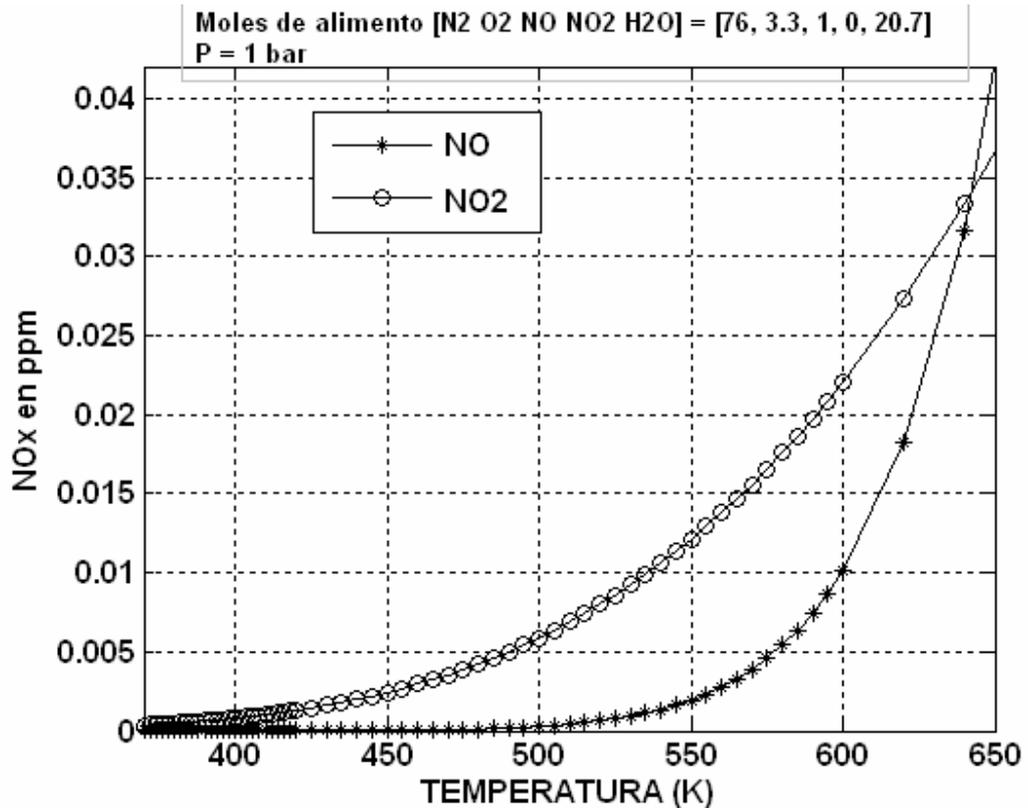


Figura 1.2. Composición de equilibrio (ppm) en función de las bajas temperaturas (K), para las reacciones de formación de NO_x (Osorio –Viana, 2007)

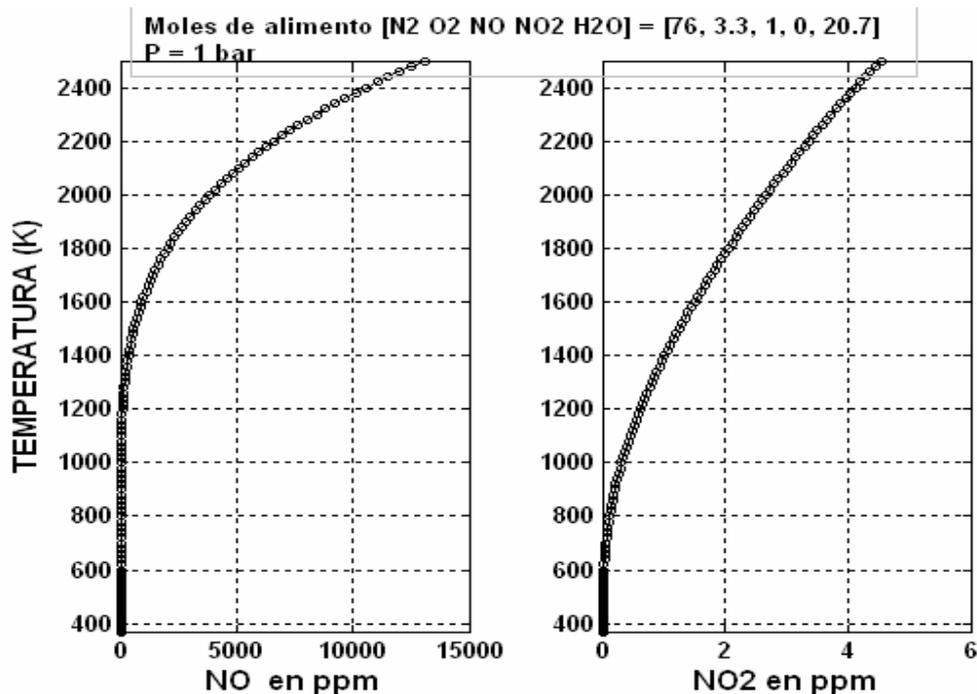


Figura 1.3. Composición de equilibrio (ppm) en función de las altas temperaturas (K), para las reacciones de formación de NO_x . (Osorio –Viana, 2007)

Del análisis de los gráficos anteriores, Osorio –Viana (2007) concluye que a bajas temperaturas (400-650 K) las concentraciones de equilibrio de ambos óxidos, en partes por millón (ppm), son muy pequeñas pero comparables, mientras que a las temperaturas típicas de combustión (1500-2100 K) la concentración de NO es de 2000 veces mayor que la de NO_2 . Finalmente, puede decirse que los resultados sugieren una posible forma de disminuir la cantidad de NO en los procesos de combustión. Si se mantienen controladas las temperaturas de llama en la zona del quemador, es posible minimizar de manera directa la cantidad de NO producida y por ende la cantidad de NO_2 (nótese que estas son reacciones en serie).

1.3 Efectos de los óxidos de nitrógeno (NO_x) sobre la salud y el medio ambiente.

El impacto ambiental que los óxidos de nitrógeno pueden causar es complejo y continúa siendo objeto de investigación. Su participación en los procesos de la fotoquímica atmosférica es la principal causa de su clasificación como agente de polución. En resumen puede afirmarse que los NO_x se encuentran involucrados en:

1. La formación de ozono a nivel del suelo, a partir de su reacción con radicales de hidrocarburos, oxígeno y luz.

2. La formación de lluvia ácida a partir de la hidratación del NO_2 en ácido nítrico (HNO_2) y ácido nitroso (HNO_3) con la humedad del aire (Baukal, 2005).

3. La formación de smog (niebla fotoquímica), tal como se ha descrito previamente.

Debido a su interacción con los otros contaminantes primarios y secundarios presentes en la atmósfera, los NO_x pueden llegar a ser partícipes en procesos de contaminación global como el efecto invernadero, la destrucción de la capa de ozono y, en últimas, el cambio climático. Tampoco puede despreciarse su posible papel en la aparición de enfermedades respiratorias en la población urbana.

1.3.1 Efectos a la atmósfera.

Según EPA (2002) y Perhac (1989) cuando los óxidos de nitrógeno salen a la atmósfera, comienza su participación en los fenómenos relativos a la formación de ozono/humniebla fotoquímica, lluvia ácida, partículas sólidas y posibles productos cancerígenos que se encuentran suspendidos en el aire, con una significativa repercusión en la salud humana y en el medio ambiente. En el anexo 6 se puede ver representados en un esquema los efectos que provocan los óxidos de nitrógeno al Medio Ambiente.

- **Ozono/humniebla fotoquímica:** El ozono que se produce por la actividad del hombre, en las capas bajas de la atmósfera, se considera como un contaminante; este tipo de ozono, que se forma por la reacción de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar, es el componente principal de la humniebla urbana fotoquímica, junto con el dióxido de nitrógeno y gran variedad de otros compuestos. El óxido de nitrógeno contenido en los humos, una vez que se emite por la chimenea, se oxida para formar dióxido de nitrógeno que es un gas oxidante de color amarillo – marrón.

- **Lluvia ácida:** Los óxidos de nitrógeno y el dióxido de azufre (SO_2) contribuyen a la formación de la lluvia ácida, que incluye una disolución diluida de los ácidos nítrico y sulfúrico, con pequeñas cantidades de ácido carbónico y otros ácidos orgánicos, también reaccionan con el vapor de agua para formar compuestos ácidos, que son los causantes de más del 90% de la lluvia ácida; la mayor parte de los controles de lluvia ácida se concentra en las contribuciones del dióxido de azufre (SO_2) imputando al NO_x menos de un tercio.

- **Partículas sólidas en suspensión:** Los óxidos de nitrógeno puede contribuir a la existencia de partículas sólidas suspendidas en el medio ambiente. En la atmósfera, los óxidos de nitrógeno reaccionan con otros productos químicos en suspensión, para producir nitratos. Los

NO_x promueven también la transformación del dióxido de azufre (SO₂) en partículas de compuestos sulfatados.

1.3.2 Efectos a la salud.

Los NO_x son contaminantes atmosféricos que causan daños a humanos, plantas y otros materiales. Los NO_x pueden causar efectos a la salud en función del tiempo de exposición a los contaminantes. Estos efectos pueden ser agudos y crónicos.

Los efectos agudos afectan inmediatamente a determinados órganos, tales como los órganos relacionados con la respiración y los ojos. Los efectos crónicos son aquellos que se presentan después de una larga exposición (años) a los contaminantes. Los daños a la salud humana varían con la intensidad y duración de la exposición a los contaminantes y con el nivel de salud de la población.

Pese a que no se ha observado ningún caso de envenenamiento humano por NO dada la baja toxicidad de este óxido (Spedding, 1981), se sugiere que puede ocasionar irritación de ojos y garganta, dolor de cabeza y debilidad; la exposición prolongada puede ocasionar tos violenta, dificultad para respirar pudiendo llegar a ser fatal (Baukal, 2005).

Aunque la toxicidad del NO₂ es superior, a las concentraciones normales presentes en la atmósfera no se aprecian ni sus efectos más leves como la irritación de las mucosas; sin embargo, se sugiere que es capaz de irritar el tracto pulmonar y ocasionar neumonía química retardada y edema pulmonar (Baukal, 2005). Concentraciones superiores a 1 ppm (partes por millón) de NO₂ lesionan las hojas de las plantas más sensibles y pueden inhibir la fotosíntesis en algunas especies (Spedding, 1981). A concentraciones inferiores los vegetales absorben NO y NO₂ de la atmósfera sin daño alguno. Se cree que este fenómeno debe de ser importante en el proceso total de nutrición nitrogenada de las plantas. Los NO_x ejercen daño notable sobre la superficie de materiales expuestos al aire libre por su carácter oxidante, actuando como agente de decoloración.

A continuación se muestran algunos contaminantes y sus afectaciones a la salud.

- NO: Reacción con la hemoglobina para formar metahemoglobina (cianosis y posible fallecimiento en función de la dosis)
- NO₂: Causante por inhalación de edema pulmonar. La dosis letal es de 200 ppm. La exposición crónica a bajas dosis puede producir ataques de tos, dolores de cabeza, pérdida de apetito y desórdenes gastrointestinales.

- N_2O : Utilizado como anestésico (gas de la risa), puede producir poli- neuropatía y mielopatía.

1.4 Métodos de tratamiento de los óxidos de nitrógeno (NO_x).

Con respecto al proceso de formación térmica de NO_x en procesos de combustión, en la bibliografía Osorio –Viana (2007) se refiere que tanto la temperatura como el tiempo de residencia en la cámara de combustión, son dos de los factores determinantes en los niveles de emisión, los cuales deben considerarse para el diseño de técnicas de control.

Las tecnologías de control de emisiones de contaminantes pueden clasificarse en dos grandes grupos (Wark y Warner, 2004): las tecnologías de control de la combustión (o control primario) y las tecnologías de control de poscombustión. Las primeras se enfocan en establecer las condiciones más apropiadas del proceso de combustión mismo, de tal forma que se minimice la formación de los agentes de polución, mientras que las segundas son básicamente tecnologías al “final del tubo” que reducen los niveles de los contaminantes ya formados antes de ser expulsados a la atmósfera. En la figura 1.4 se presenta un diagrama esquemático de las tecnologías de control de la combustión y la poscombustión empleadas en el caso de los NO_x provenientes de fuentes fijas industriales.

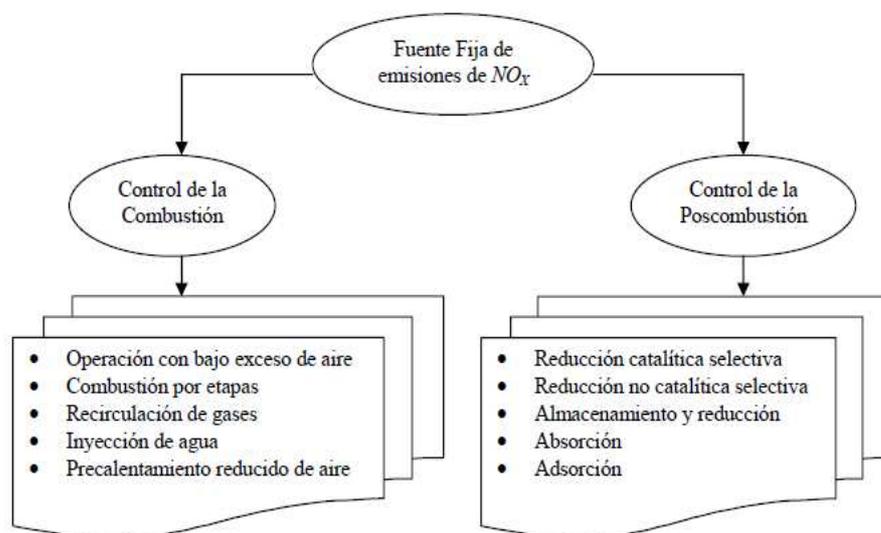


Figura 1.4 Algunas de las tecnologías de control de la combustión y la poscombustión empleadas en el caso de emisiones de NO_x provenientes de fuentes fijas industriales (Osorio – Viana, 2007).

Con las técnicas primarias o tecnologías de control de la combustión, la reducción de NO_x que se alcanza no sobrepasa más del 50-60 %, de manera que no se cumplen las estrictas legislaciones existentes. En este caso, cuando las técnicas empleadas para evitar la formación de los NO_x no son suficientemente eficaces, es necesario adoptar "medidas secundarias", que se basan en la retención de los NO_x o en su transformación en compuestos o elementos inocuos (Forzatti y Lietti, 1996).

Así, una de las dos estrategias básicas para el control de los NO_x se basa en la reducción de las temperaturas de combustión (control de la combustión) mediante la modificación de las condiciones de operación por adición de inertes y/o recirculación de gases, así como la modificación del diseño de la cámara de combustión para aumentar sus características de transferencia de calor, de tal manera que no se alcancen las temperaturas más altas a las que se formarían los óxidos de nitrógeno.

A continuación se realiza una descripción más detallada de las diferentes técnicas que se utilizan para la reducción de NO_x en la industria.

Técnicas Primarias o técnicas básicas de control de la combustión:

Las técnicas básicas de control de la combustión que se emplea industrialmente como la combustión por etapas, la recirculación de gases a la cámara de combustión, la inyección de inertes, la disminución de la temperatura de precalentamiento del aire, el rediseño de las cámaras e inyectores del quemador, son todas un intento por disminuir las temperaturas máximas en la zona de combustión y reducir al máximo el tiempo de residencia de los gases de la cámara (Forzatti, et al, 2002).

Según Villaseñor (2010) las técnicas primarias basadas en el control del proceso de combustión, orientadas a minimizar la generación de NO_x son:

- a) Inyección de vapor (bajar la temperatura (T), disminución del NO térmico).
- b) Disminución del exceso de aire (bajar la cantidad de dióxígeno (O_2) exceso, disminución NO estructural).
- c) Combustión con dióxígeno (O_2) puro (disminución NO térmico, es un tratamiento costoso).
- d) Combustibles con menos dinitrógeno (N_2) (disminución NO estructural).
- e) Combustión catalítica (reduce mucho la temperatura (T) de combustión y el tiempo de residencia, disminución de NO térmico).
- f) Recirculación de gas efluente (disminuye la concentración de dióxígeno (O_2) en la combustión, y disminución de temperatura (T)).

Todas estas técnicas se realizan con el propósito de lograr:

- Disminución de la temperatura (T) de combustión.
- Disminución de tiempo de residencia.
- Disminución de la relación dioxígeno /carbono (O_2/C).

Técnicas Secundarias poscombustión:

Las principales tecnologías de poscombustión para control de emisiones de NO_x en fuentes fijas son (Wark y Warner, 2004; Gómez-García, et al., 2005a):

1. Reducción Catalítica Selectiva: se utiliza amoníaco como agente reductor para formar nitrógeno y agua. Es el método más empleado actualmente en la industria por su efectividad y confiabilidad. Se alcanza una efectividad en la reducción de los NO_x entre 70% y 90%. El proceso puede llevarse a cabo a baja temperatura (423-573 K, catalizadores de Pd (paladio), temperatura media (533-700 K, catalizadores de óxidos metálicos) o alta temperatura (618-863 K, zeolitas).
2. Reducción no catalítica selectiva: Se utiliza urea (o amoníaco) como agente reductor en una reacción homogénea no catalizada para formar nitrógeno y agua. Se lleva a cabo a altas temperaturas (1148-1423 K) y hace posible una reducción de los NO_x entre un 30% y 75%.
3. Almacenamiento y reducción de NO_x : se emplea una operación dual de lecho fijo constituido por catalizador con estructuras integradas de sitios de absorción-reacción (tipo Bulk) y sitios catalíticamente activos para la posterior reducción de los NO_x concentrados. Algunos de los materiales desarrollados para cumplir esta doble función son los óxidos metálicos, zeolitas, materiales carbonáceos y heteropoliácidos.
4. Absorción: se utiliza agua, soluciones alcalinas o ácido sulfúrico para absorber los NO_x de la corriente gaseosa. Debido a los enormes volúmenes de gas a tratar, esta tecnología presenta graves problemas de deposición de residuos.
5. Adsorción: se emplea carbón activado para remover por adsorción los NO_x , aunque presenta riesgo de incineración por el oxígeno residual presente en los gases de escape. Otros materiales como el óxido de manganeso y los óxidos férricos también han sido probados como adsorbentes, así como la alúmina impregnada con carbonato de sodio en un lecho fluidizado. Debido a los enormes volúmenes de gas a tratar, esta tecnología presenta graves problemas de deposición de residuos.

Entre los distintos métodos de tratamiento de los gases de combustión (medidas secundarias), la tecnología de catálisis ha demostrado ser un arma de gran utilidad en la preservación del

medio ambiente, especialmente en la eliminación de los NO_x , pues aporta soluciones eficaces para transformarlos en sustancias inocuas. Así, el proceso de la Reducción Catalítica Selectiva (SCR), que utiliza amoníaco como agente reductor, es hoy en día la tecnología más utilizada y desarrollada en el mundo, pues permite eliminar eficaz, selectiva y económicamente los NO_x presentes en efluentes industriales tanto de centrales térmicas como de fábricas de ácido nítrico u otras fuentes fijas (Forzatti y Lietti, 1996).

En el anexo 7 se resumen algunos de los aspectos más importantes de las tecnologías de reducción selectiva.

Una de las razones que hace del control de las emisiones de NO_x provenientes de fuentes fijas mediante tratamientos de poscombustión una tarea de ingeniería formidable, son los enormes flujos volumétricos de gases de escape de cualquier instalación dada (Wark y Warner, 2004). Por ejemplo, en una planta generadora de energía 1000 MW el flujo de gases de combustión asciende a $10^8 \text{ ft}^3/\text{h}$, lo que, con una concentración relativamente baja (200-1500 ppm), correspondería a una cantidad liberada de aproximadamente 10000 lb/h de NO_x . Esto implica que los sistemas de control deben de ser diseñados con grandes capacidades, garantizando tiempos de operación y vidas útiles lo suficientemente grandes, ya que las paradas para corrección de fallas son prohibitivas y los costos de inversión suelen ser bastantes grandes. Adicionalmente, conviene considerar que algunas plantas de potencia trabajan por ciclos.

1.5 Eliminación de los óxidos de nitrógenos (NO_x) en Ciclos Combinados.

1.5.1 Ciclo Combinado.

Uno de los parámetros fundamentales en una central termoeléctrica es la eficiencia o rendimiento, que indica la parte de la energía del combustible que se transforma de forma efectiva en energía eléctrica. La importancia de desarrollar centrales con una mayor eficiencia se fundamenta en:

- Reducir costes, por un menor consumo específico de combustible.
- Reducir el impacto medioambiental, puesto que se minimiza la emisión de contaminantes por KW/h producido.
- Preservar recursos de combustibles limitados (gas natural, petróleo, carbón).

En las centrales térmicas la electricidad se genera por la expansión de un fluido a alta presión y temperatura en turbinas, que transmiten su movimiento a los generadores de corriente eléctrica. De esta forma el rendimiento viene determinado por la relación entre las temperaturas máxima y

mínima en el proceso o ciclo termodinámico, de manera que cuanto más extremas sean estas condiciones mayor es el rendimiento.

A continuación se realiza una pequeña caracterización de los ciclos de turbina de vapor, turbina de gas y ciclos combinados.

Centrales de turbina de vapor, ciclo Rankine: En las centrales clásicas la energía de la combustión se transfiere a un circuito cerrado agua-vapor, en el que la temperatura superior del ciclo corresponde a la temperatura del vapor sobrecalentado a la entrada de la turbina (530-600°C), y la temperatura inferior viene dada por la temperatura ambiente del agua de refrigeración empleada en el condensador. Los rendimientos netos actuales son del 35-37% (ELCOGAS, 2001), con un limitado potencial de mejora, que se basa en el desarrollo de materiales especiales que soporten condiciones más extremas del vapor. Estas centrales, llamadas supercríticas y ultrasupercríticas, tienen rendimientos netos actuales del 37-40% y potenciales del 42-45%, pero con elevados costes.

Centrales de turbina de gas, ciclo Brayton: Estas centrales operan según un ciclo de compresión de aire, combustión interna de un combustible líquido o gaseoso, y expansión de los gases de combustión a alta temperatura (ciclo Brayton). Las turbinas de gas operan con una temperatura de entrada muy elevada, hasta 1200°C, pero al mismo tiempo las temperaturas de los gases de escape son muy altas, de 500-600°C, de forma que el proceso no está optimizado desde el punto de vista del rendimiento. Para las unidades más modernas el rendimiento es del 35-38%.

Ciclo Combinado: Consiste en la combinación de turbinas de gas con turbinas de vapor. En este proceso las altas temperaturas de los gases de escape de la turbina de gas se aprovechan, mediante una Caldera de Recuperación (HRSG), para generar el vapor de agua que se expande en la turbina de vapor. (Treviño ,2003).

El diagrama termodinámico de un ciclo combinado se representa en la figura 1.5.

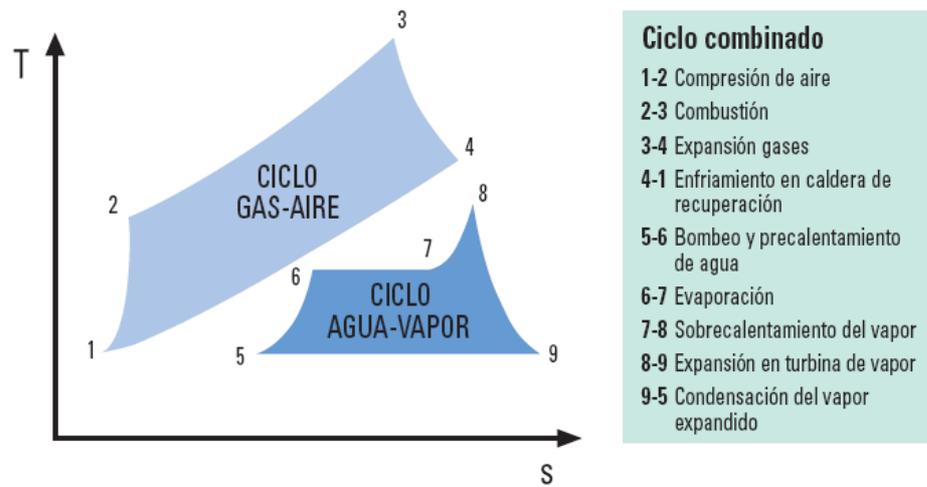


Figura 1.5 Diagrama termodinámico T-S del ciclo combinado.

La relación de potencia entre turbina de gas y turbina de vapor suele ser de 2 a 1. En cuanto a la configuración del ciclo, es posible una disposición de eje único, en la que ambas turbinas se sitúan sobre el mismo eje, accionando un alternador común.

En la figura 1.6 se muestra el esquema de un ciclo combinado.

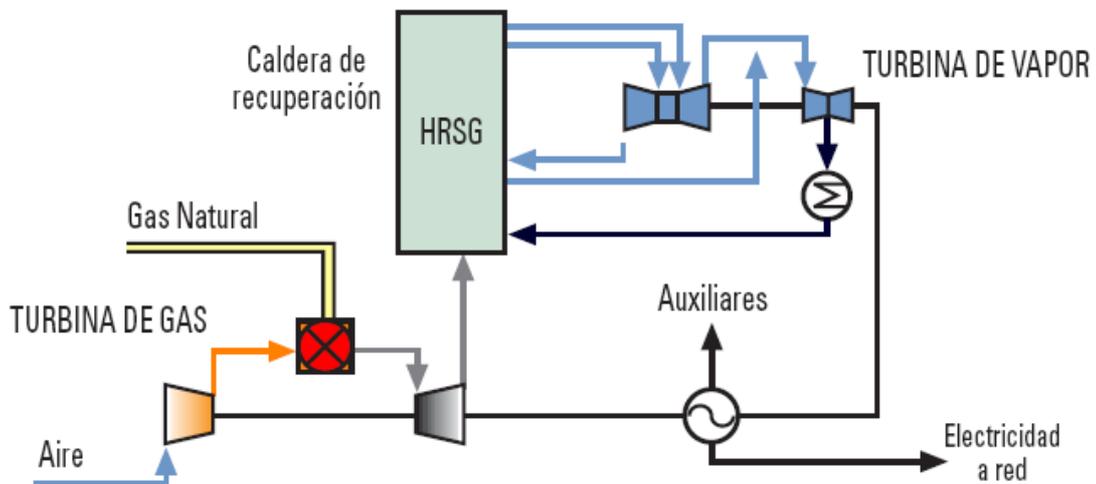


Figura 1.6 Proceso de Ciclo Combinado.

1.5.2 Características de las Plantas de Potencia de Ciclo Combinado. Ventajas.

La tecnología de las plantas de ciclo combinado tiene la capacidad de generar electricidad usando como combustible gas natural limpio. Estas plantas son diseñadas para trabajar en operaciones a carga base en función de los MW/h que pueden entregar, aunque se obtienen

buenas respuestas en las arrancadas y paradas de la planta, así como en la variación de la demanda eléctrica (Madugula, 2004).

La combinación del calor y la energía pueden reducir los costos de las plantas de generación de potencia en un 40%, disminuir la contaminación ambiental por emisión de gases de efecto invernadero en un 50%, incrementar la eficiencia energética en un 20% y lograr plazos de recuperación de la inversión menores de 5 años, por lo que se ha puesto empeño en su estudio. La generación convencional de electricidad es ineficiente, pues sólo logra convertir un tercio del potencial energético de los combustibles fósiles; sin embargo, los Ciclos combinados de turbinas de Gas (CCGTs) convierten cerca del 90% de esa energía, significando una mejora en la eficiencia de las plantas generadoras (Kaarsberg y Elliott, 2001).

Una planta de generación de potencia de ciclo combinado debe tener un bajo costo de inversión, operar a alta eficiencia a carga plena o parcial; tener un alto nivel de automatización y trabajar con confiabilidad, ser capaz de arrancadas rápidas y ser de fácil y barato mantenimiento. Desafortunadamente, estos objetivos no pueden ser logrados a la vez. Por ejemplo, la planta puede ser diseñada para obtener alta eficiencia, pero tendrá un costo elevado. De igual forma, para lograr una alta confiabilidad se incrementará el costo de inversión de la planta; por lo que los productores deberán decidir o anticipar cuál es la prioridad de operación de la planta. Si la planta será operada a carga base, entonces puede ser diseñada para alcanzar altas eficiencias; sin embargo, si se necesitan bajos costos de inversión, se tendrán plantas de menor eficiencia o será necesario un mayor énfasis en reducir el costo unitario de la energía producida (Narula, et al., 2002).

Los generadores de turbinas de gas (GTs) simples tienen una baja eficiencia térmica, en ellas sólo se logra aprovechar cerca del 40% de la energía que contiene el gas natural, el resto sale en la corriente de escape. De esta forma, si se quiere obtener una mayor eficiencia en la generación, deberá reducirse la energía perdida en los gases de escape de turbina o aprovechar ese contenido energético (Dijkstra, 2001).

Las altas temperaturas del gas de salida de turbina, y los elevados niveles de exceso de aire (200 a 300 %) que se necesitan en la combustión, permiten que la energía térmica del gas de escape de la turbina sea aprovechada en un sistema de intercambio de calor donde se circula agua y se produce vapor. De esta forma se combina un generador de turbina de vapor (ST) y se produce electricidad adicional, surgiendo de esta forma las plantas de potencia de ciclo combinado. Para unir eficientemente el ciclo Rankine de vapor con las turbinas de gas de altas

temperaturas, nuevos generadores de vapor se han tenido que desarrollar surgiendo así los Generadores de Vapor por Recuperación de Calor (HRSG del inglés: *Heat Recovery Steam Generator*). Su eficiencia ha motivado que el mercado para las plantas de potencia de ciclo combinado experimente un rápido crecimiento en los últimos años (Nessler, et al., 2001).

Algunas de las ventajas de los Ciclos combinados frente a las Centrales Térmicas clásicas se ven reflejadas en la tabla 1.3.

Tabla 1.3 Ventajas de los Ciclos Combinados (Kelhofer, et al. ,1999) y (Holt ,2000)

Ventajas de los Ciclos Combinados	Ciclos Combinados	Centrales clásicas de ciclo agua/vapor
Mayor eficiencia energética. (Neta, %PCI)	55-57%	35-40%
Menores emisiones atmosféricas, en especial de CO ₂	350 g CO ₂ /kWh	850 g CO ₂ /kWh
Menor consumo de agua, por ser menor la necesidad de refrigeración	435 m ³ /h (400 MW)	875 m ³ /h (400 MW)
Bajo coste de inversión específico	400-600 €/kW	>1000 €/kW
Menor plazo de construcción	2 años	3-4 años
Alto grado de automatización: bajo coste fijo de operación	5 €/kW-año	27 €/kW-año
Mayor aceptación social, bajo requerimiento de espacio: facilidad de ubicación próxima al consumo	100.000 m ² (400 MW)	260.000 m ² (400 MW)

Como se puede apreciar en la tabla 1.3 los Ciclos Combinados presentan una significativa ventaja sobre las Centrales Clásicas de ciclo agua-vapor debido a que tienen una eficiencia energética superior con valores que alcanzan hasta un 57% por tan solo un 40% que poseen las centrales clásicas, los CCGTs emiten menos cantidad de CO₂ que las centrales clásicas parámetro este muy importante para el cuidado del medio ambiente, las centrales clásicas consumen mayor cantidad de agua que los CCGTs debido a que requieren nivel superior de refrigeración y por lo cual los costos de producción de la energía son superiores, los CCGTs pueden ser construidos en un menor tiempo por lo que facilita su uso más emergente, las centrales clásicas presentan un bajo grado de automatización por lo que les reporta un alto valor del costo fijo de operación comparado con los CCGTs y, por último, en la tabla se observa que

los CCGTs tienen una mayor aceptación social debido a que pueden ser instalados en lugares más cercanos al consumo de energía por su pequeño requerimiento de espacio.

Los ciclos combinados tienen innumerables ventajas en comparación con las centrales clásicas de ciclos de agua/vapor. Esto ha traído como consecuencia que estos ciclos sean los encargados de producir una buena parte de la generación del mundo en la actualidad.

Se conoce que solamente la compañía japonesa Mitsubishi tiene en funcionamiento 55 plantas con una capacidad total de instalación de 37 000 MW, repartidos por todo el mundo. (Ishikawa, et al., 2003)

Se le atribuye el amplio desarrollo alcanzado por los ciclos combinados en gran medida al auge conseguido y al avance en la tecnología de las turbinas de gas. Se estima que entre los años 1997- 2006 se adicionaron a la generación mundial 147.7 GW de potencia. (Ishikawa, et al, 2003)

Por otro lado los conceptos por los cuales se rigen las plantas de ciclos combinados no son nuevos sino que todo lo contrario, desde mediados de los años 50 se conoce de esta operación pero solo se alcanzó su mayor desarrollo cuando las turbinas de gas fueron capaces de lograr altas capacidades y eficiencias.(Boyce, 2006)

1.5.3 Formación de óxidos de nitrógeno (NO_x) en turbinas de gas.

Las turbinas de gas: También denominada turbina de combustión, es el motor que utiliza el flujo de gas como medio de trabajo para convertir energía térmica en energía mecánica.

Las turbinas de gas están disponibles en rangos de tamaño desde 500 kW hasta 250 MW. La más eficiente tecnología comercial para estaciones centrales que solo producen energía es la planta de ciclo combinado de turbina de gas y turbina de vapor, con eficiencias próximas al 60 %. Las plantas de generación a partir de turbinas de gas simples están disponibles con eficiencias próximas al 40 %. (Boyce, 2006)

Las turbinas de gas han sido ampliamente empleadas por sus capacidades en cargas picos. Sin embargo, con los innumerables cambios en la industria energética y los avances en la tecnología, están incrementado su uso en cargas bases. (Brooks, 2000).

La turbina de gas es una tecnología limpia, por medio de la cual se genera electricidad, con emisiones de óxidos nitrosos (NO_x) para grandes turbinas en el rango de dígitos pequeños de partes por millón (ppm) (Pavri y Moore, 2001) y debido a su relativamente alta eficiencia y seguridad utilizando el gas natural como combustible primario, las turbinas de gas emiten menos

dióxido de carbono (CO₂) por kilowatt-hora que cualquier otra tecnología fósil en uso comercialmente. (Energy Nexus Group, 2002)

La combustión en turbinas de gas se ha empleado tradicionalmente a una difusión de llama, donde el combustible se pulveriza en el centro de una corriente de aire. El combustible se mezcla con el aire por difusión turbulenta y en el frente de la llama puede ser considerado como el lugar geométrico de la mezcla estequiométrica donde las temperaturas alcanzan aproximadamente 2000°C (Ghazikhani, et al, 2002). Los productos de combustión calientes se enfrían por dilución con exceso de aire a temperaturas aceptables para las paredes de cámaras de combustión y turbina.

El proceso de combustión se compone de tres fases:

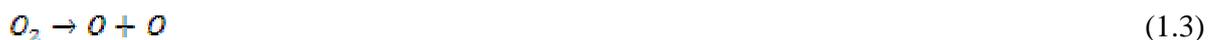
1. La disociación endotérmica de las moléculas de combustible.
2. Formación rápida y exotérmica de CO y H₂O.
3. Oxidación exotérmica de CO a CO₂ (el paso más lento).

Alrededor del 80 % de la energía se libera en la segunda fase durante la formación de CO. La lenta formación de CO₂ puede requerir el 75 % de la longitud de la zona de combustión.

Los óxidos de nitrógeno se forman a altas temperaturas por la disociación de la molécula de dióxígeno (O₂) y la acción de los radicales de oxígeno en las moléculas de nitrógeno.

Zeldovich, (1946) mostró que, a temperaturas superiores a 1500°C, el NO_x se forma del nitrógeno en el aire atmosférico tomando parte en el proceso de combustión.

Las reacciones son:

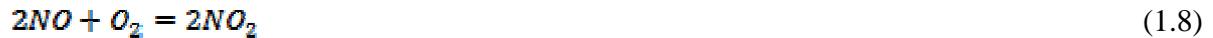


La tasa de formación de NO se ha determinado teóricamente (MacKinnon, 1974) y es descrito por:

$$[NO] = K_1 \exp(-K_2/T) [N_2] [O_2]^{0.5} t \tag{1.6}$$

La cantidad de NO formado es una función exponencial de la temperatura y es proporcional a la concentración de N₂, la raíz cuadrada de la concentración de dióxígeno (O₂) y el tiempo de residencia (t) elevado a la temperatura.

Según Osorio –Viana (2007), las reacciones de formación de los óxidos de nitrógeno son:



Las constantes de equilibrio para la presión:

$$(K_{P,NO})^2 = \frac{P_{NO}^2}{P_{O_2} P_{N_2}} \quad (1.9)$$

$$K_{P,NO} = 4.71 \exp(-10900/T) \quad (1.10)$$

$$K_{P,NO_2} = \frac{P_{NO_2}}{P_{NO} P_{O_2}^{1/2}} \quad (1.11)$$

$$K_{p,NO_2} (\text{atm}^{-1/2}) = 2.5 \times 10^{-4} \exp(-6923/T) \quad (1.12)$$

La reducción de la temperatura se perfila como la principal estrategia para controlar las emisiones de NO_x térmico provenientes de las turbinas de gas.

1.5.4 Técnicas empleadas para el tratamiento de los NO_x en Ciclos Combinados.

Las técnicas empleadas para el tratamiento de los NO_x en Ciclos Combinados dependen de las legislaciones medioambientales en el centro en estudio. Las mismas pueden ser “técnicas primarias” o tratamiento en la combustión y “técnicas secundarias” o tratamiento poscombustión. En el caso en estudio se analiza la técnica primaria de inyección de agua o vapor.

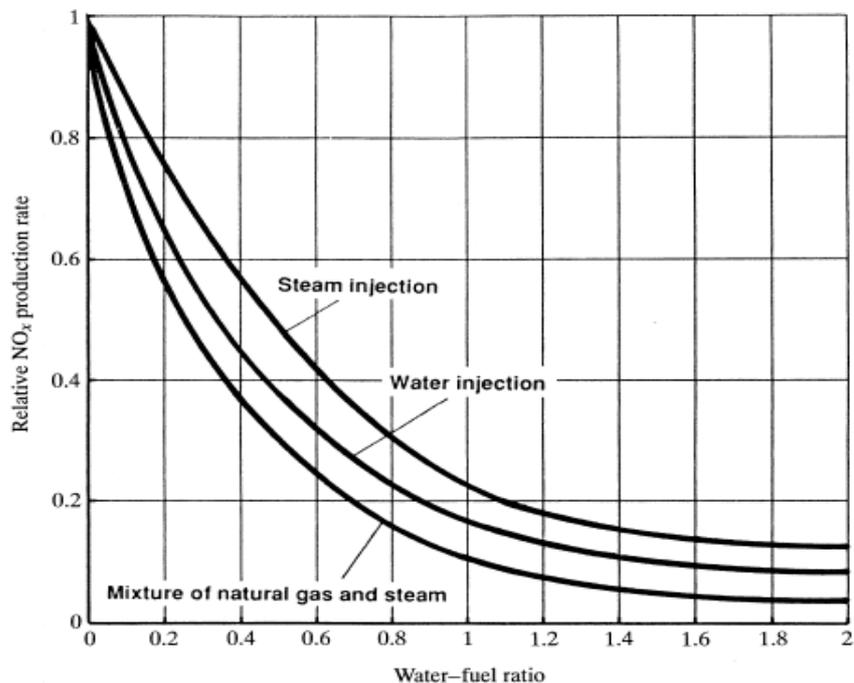
Inyección de agua o vapor

Según Cârdu y Baica (2001), los primeros intentos para reducir los NO_x fue introducir un disipador de calor en la llama mediante la inyección de agua, con el objetivo de reducir el promedio de temperatura de combustión y por lo tanto la producción de NO_x térmico. Esto tiene la ventaja adicional de aumentar la producción de turbinas de gas, aumentando el flujo másico de gas a través de la turbina, pero las ganancias se ven compensadas por el combustible extra que se requiere para calentar el agua a la temperatura de la mezcla de combustión.

La inyección de agua o vapor puede llevarse a cabo mediante la inyección de una mezcla de combustible y agua o vapor, o mediante la inyección de agua o vapor a través de tobera del

quemador, directamente sobre la cámara de combustión. Se consiguen mayores reducciones empleando agua en vez de vapor (para una relación agua-vapor/ combustible dado), ya que es necesaria más energía para evaporar el agua (en la práctica aproximadamente el doble que la cantidad de vapor que consiga la misma reducción de NO_x). (Ghazikhani, et al., 2003).

En la siguiente Figura se muestra la reducción de la velocidad de la formación de NO_x al utilizar una relación del flujo másico de agua con respecto al flujo másico de combustible en el intervalo 1-2, (Moore, 1996).



Sin embargo, el proceso requiere de grandes cantidades de agua limpia o agua de alimentación de la caldera por lo menos a nivel de evitar la corrosión de los álabes de la turbina o la deposición y bloqueo de agujeros de aire de refrigeración por las impurezas.

En particular con inyección de agua, también hay un aumento en los niveles de las fluctuaciones de presión asociados con la combustión. Tales presiones dinámicas puede excitar la resonancia acústica que puede acortar la vida de la cámara de combustión. La inyección de vapor, mientras que carece el efecto de enfriamiento de la evaporación del agua, no obstante, puede dar una mejor mezcla y bajar la presión dinámica a los niveles de inyección de agua, pudiendo ser incorporados relativamente en un ciclo combinado simple de gas y vapor.

La inyección de agua o vapor tiene la influencia sobre los parámetros generales del funcionamiento de la turbina, como la eficiencia, estabilidad de la llama y flujos de gases de

escape. La inyección de vapor causa mayores pérdidas en la eficiencia que el agua (3-4 % para la inyección de agua)

En la siguiente tabla se ofrecen los niveles aproximados de emisión de NO_x que se logran por la inyección de agua o de vapor en función del tipo de combustible. (Moore, 1996).

Tabla 1.4 Niveles aproximados de emisión de NO_x que se logran por la inyección de agua o vapor (NO_x expresado en ppm para el 15 % de O₂, en base seca)

	Sin inyección	Con inyección	
		Agua	Vapor
Combustible destilado	200	40	50
Gas natural	150	30	35

En la tabla anterior se observa que con la inyección de agua o vapor, se logra reducciones significativas (en ppm) de las emisiones de NO_x.

El sistema de inyección de agua o vapor se emplea mucho en instalaciones de turbinas de gas y ciclos combinados, sobre todo en las instalaciones de este tipo más antiguas, por su facilidad de aplicación. Normalmente se suele aplicar junto con otras medidas para la reducción de NO_x.

Según Spath y Mann, (2000) cuando las regulaciones locales requieren bajos niveles de emisión, se instala el sistema de Reducción Catalítica Selectiva (SCR) antes expuesto en el epígrafe 1.4. Este sistema se instala entre las secciones del evaporador y economizador del generador de vapor por recuperación de calor (HRSG). Estos sistemas son relativamente costosos de instalar y mantener, pero en combinación con la inyección de agua, podría reducir las emisiones de NO_x a menos de 10 ppm.

1.6 Aspectos básicos sobre simulación.

Simulación, es la creación de modelos matemáticos a partir de un grupo de variables, las cuales permiten estudiar y predecir el comportamiento de un proceso químico, físico y biológico. Por lo general los modelos matemáticos de las operaciones unitarias están conformados por las ecuaciones obtenidas a partir de balance de materia y energía en el sistema, las ecuaciones de diseño, las ecuaciones cinéticas y las que permiten realizar la estimación de propiedades aunque existen casos en que al modelar un sistema poco conocido se hace necesario utilizar ecuaciones empíricas y hasta en algunas ocasiones probabilísticas. (Montes de Oca, 2007).

Durante los últimos diez años, los paquetes de *software* que realizan cálculos simbólicos y numéricos junto con representaciones gráficas se han convertido en una herramienta indispensable para todos los ingenieros (Scenna, 1999; Rodríguez, 2001; Petrides, et al., 2002). El gran potencial de las computadoras radica en su capacidad para hacer cualquier tarea que pueda describirse matemáticamente como una serie de operaciones y decisiones lógicas. Para esto se pueden utilizar diferentes herramientas de análisis (Boehm, 1997; Himmelblau, 1997):

Programas de resolución de ecuaciones: estos programas son de bajo costo (como *TK Solver Plus*, *Gauss9*), disponibles para microcomputadoras, para resolver balances de materia lineal y no lineal. Es muy probable que tales códigos se ejecuten con mayor rapidez que los programas de hoja de cálculo, pero no tan rápidamente como los programas en **C** o en **FORTRAN**.

Hojas de cálculo: son tal vez la herramienta numérica más ampliamente utilizada en la computación personal. Por esta razón, se ha tendido a ampliar las posibilidades de estos programas hasta adquirir algunas de las características de las otras herramientas de computadora y ya no están limitados a realizar cálculos en una matriz bidimensional de celdas. Existen un sinnúmero de paquetes de hojas de cálculo comerciales (*LOTUS*, *EXCEL*, etc.). Las similitudes entre las hojas de cálculo comerciales son muchas. Todas ofrecen un administrador de situaciones que permite al usuario incluir varios conjuntos de suposiciones en una hoja de cálculo y permite cambiar de un conjunto de suposiciones a otro con rapidez a fin de poder comparar la solución de los problemas (Himmelblau, 1997; Cutlip y Shacham, 1999).

Software interactivo: el llamado *software* interactivo ha evolucionado desde códigos de computadora que sólo efectuaban manipulaciones de matrices hasta programas de gran alcance que combinan cálculos de matrices, análisis de datos, resolución de ecuaciones, gráficos y muchas otras funciones. Dos ejemplos representativos de este tipo de *software* son *MathCAD* y *MatLAB*. Estos códigos son más fáciles de usar que los códigos genéricos, los programas de simulación o los manipuladores simbólicos de los que hablaremos más adelante, pero su alcance no es tan amplio. La principal razón del éxito de estos códigos es que el lenguaje empleado para formular los programas es sencillo y se combina bien con las matemáticas que el usuario ya conoce. *MatLAB* cuenta también con un conjunto de paquetes de aplicación llamados “cajas de herramientas” que son bibliotecas de funciones y programas que resuelven problemas específicos.

Programas de simulación de procesos: estos aceptan información acerca de un proceso químico en el nivel del trazado de diagrama de flujos y realizan cálculos que proporcionan datos

no sólo acerca de los flujos de materia y de energía, sino también sobre costos, disposición de tuberías, efectos de tiempo y otra información útil para el diseño y la operación. Estos códigos pueden simular el desempeño en estado estacionario (y en algunos casos en estado no estacionario) de plantas químicas integradas de gran tamaño que consisten en unidades de proceso interconectadas con flujos de reciclaje y sus fuentes. Con los programas de simulación podemos modelar toda una planta completa con tanta complejidad como deseemos. Es posible introducir la estructura del proceso en la computadora por medio de una interfaz gráfica y obtener la salida en forma de diagramas de flujo o bien, informes escritos. Además, es necesario obtener de una base de datos las propiedades físicas apropiadas e información termodinámica.

1.6.1 Software utilizados para el análisis de procesos.

La información acerca de los programas específicos de análisis de procesos pueden ser obtenidas de diversas fuentes, incluyendo contactos profesionales en revistas y publicaciones tales como: *Computer Selects reviews* y *Chemical Engineering Progress' Annual Software Directory*.

A continuación se muestran las herramientas de análisis de procesos más utilizadas:

EndResults: [Sega, Inc.] Es un paquete de hojas de cálculo, herramientas de análisis y problemas resueltos disponibles en formato para *LOTUS* y *EXCEL*. Como aplicaciones incluye Absorbedor, Absorbedor con rehervidor, Absorbedor con reflujo, Destilación, Destilación trifásica y a vacío, Destilación de petróleo y extractor líquido-líquido. Permite la predicción y la evaluación de unidades de destilación. (Sega, 2003).

Design II: [WinSim Inc.] Este *software* fue desarrollado para aplicaciones en las industrias químicas, petroquímicas y refinerías. Permite realizar los balances de materia y energía para gran variedad de procesos incluyendo operaciones unitarias tales como reactores, intercambiadores de calor, quemadores y hornos, bombas, compresores, turbinas y columnas de destilación. La base de datos y las correlaciones para determinar las propiedades termodinámicas están fundamentalmente enfocadas a aplicaciones con hidrocarburos y plantas químicas (WinSim, 2004; Arora, (2004); WinSim, 2006).

Aspen Plus: [Aspen Technology, Inc.] Este es un simulador gráfico de procesos de propósito general. Principalmente enfocado para la industria química y petroquímica. Incluye además, el análisis de costos e inversiones de los procesos y unidades (López, 2007; Aspen Technology, 2008b).

ChemCAD III: [Chemstations, Inc.] Es un simulador de procesos para uso general. Su biblioteca de equipos incluye intercambiadores, bombas, compresores, turbinas y otros módulos. Además, el usuario puede configurar su propio módulo. Incluye módulos específicos para el diseño y la evaluación de intercambiadores de calor, columnas de destilación y sistemas de tuberías (Chemstations, 2006).

Aspen HYSYS: [Aspen Technology, Inc.] Este paquete permite la simulación dinámica y en estado estacionario a través de interface gráfica. Su mejor aplicación es para la industria petroquímica. Ofrece una optimización multivariables para el diseño de procesos de modelación dinámica integrada para el desarrollo de estrategias de control de procesos e interface gráfica con *software* de control digital (Aspen Technology, 2008a).

Todos los programas mencionados anteriormente son capaces de resolver cualquier problema de simulación en plantas de ciclo combinado. De ellos el que va a ser utilizado es *HYSYS*, debido a que ofrece resultados confiables, se encuentra disponible en nuestra Universidad, se puede operar con facilidad y ya fue estudiado en asignaturas de análisis de proceso.

Conclusiones parciales del capítulo 1:

1. Los NO_x que se emiten a la atmósfera pueden causar daños al ecosistema y son especialmente agresivos por su carácter ácido.
2. Las técnicas de eliminación de los NO_x se clasifican en “técnicas primarias” o tratamiento en la combustión y “técnicas secundarias” o tratamiento postcombustión.
3. Los Ciclos Combinados consisten en la integración de dos o más ciclos termodinámicos energéticos, para lograr una conversión de la energía aportada en trabajo, lo más completa y eficiente posible, los mismos están compuestos por una turbina de gas, un generador de vapor recuperador de calor y una turbina de vapor.
4. La formación de NO_x en los Ciclos Combinados ocurre en las turbinas de gas.
5. La técnica de tratamiento primario más utilizada en plantas de ciclo combinado es la inyección de agua/ vapor, con esta técnica se logran reducciones hasta un 50-60% de las emisiones.
6. Se utiliza Hysys debido a las facilidades que ofrece el mismo para la evaluación de las plantas de ciclo combinado y a la disponibilidad de este software.

Capítulo 2: Metodologías para la Simulación y Evaluación del Caso de Estudio.

Durante el desarrollo de este capítulo se realiza una explicación detallada de la metodología de la investigación utilizada para lograr la reducción de las emisiones de NO_x en plantas de Ciclo Combinado de Turbina de Gas, se realiza una breve descripción del proceso del ciclo gas, así como la simulación del mismo, también se realiza la validación del modelo y su respectivo análisis de sensibilidad.

2.1 Descripción del Proceso.

En este trabajo se realiza el estudio del ciclo de gas que compone una Planta de Generación de Potencia del Ciclo Combinado. La planta de ciclo combinado utiliza el gas acompañante del petróleo (gas natural) para la generación de electricidad. En dicha planta se encuentran instaladas tres turbinas de gas que en condiciones ISO (59°F y 14,7 psia) que producen 117480 kW, a las que están acoplados tres calderas recuperadoras de calor y energía (HRSG) que producen 270000 kg/h de vapor sobrecalentado, que se incorpora a una turbina de vapor para producir 81 950 kW, produciéndose en el Ciclo Combinado de turbina de gas (CCGT) 199430 kW. El diagrama simplificado de esta planta se muestra en el anexo 8.

El ciclo de turbina de gas lo integra un compresor que extrae el aire de la atmósfera a la temperatura y la presión a la que este se encuentra, haciéndolo pasar previamente por unos filtros que eliminan las impurezas que pueda traer para entrar entonces al compresor. Para las condiciones ISO la temperatura del aire a la entrada del compresor es 15 °C y la presión es la atmosférica. El compresor que consta de 17 etapas puede manejar flujos que se encuentren alrededor de los 400000 m³/h, es capaz de incrementar la presión de la corriente de aire hasta 11.36 bar y 350 °C. A la corriente de salida del compresor a estas condiciones se le realiza un *by-pass* donde el 37% del flujo de aire va a la cámara de combustión. A dicha cámara además, se le adiciona una corriente de gas natural que hace función de combustible. Dicho gas natural entra a la cámara de combustión a una temperatura de 30 °C para las condiciones ISO y a la misma presión del aire a la salida del compresor. La corriente de salida de la cámara de combustión se mezcla con la otra corriente de aire que no participa en la combustión con el fin de enfriar los gases producto de este proceso hasta una temperatura adecuada para entrar en la turbina de gas. Esta temperatura de entrada a turbina debe ser 1050 °C por diseño.

La producción de energía de la turbina debe garantizar el consumo del compresor y la entrega al sistema eléctrico nacional. Los gases que salen de la turbina tienen una temperatura de 541 °C

y una presión de 1.06 bar. En la figura 2.1 se puede observar un esquema de uno de los ciclos de gas usado en la planta de Ciclo Combinado de Turbina de gas.

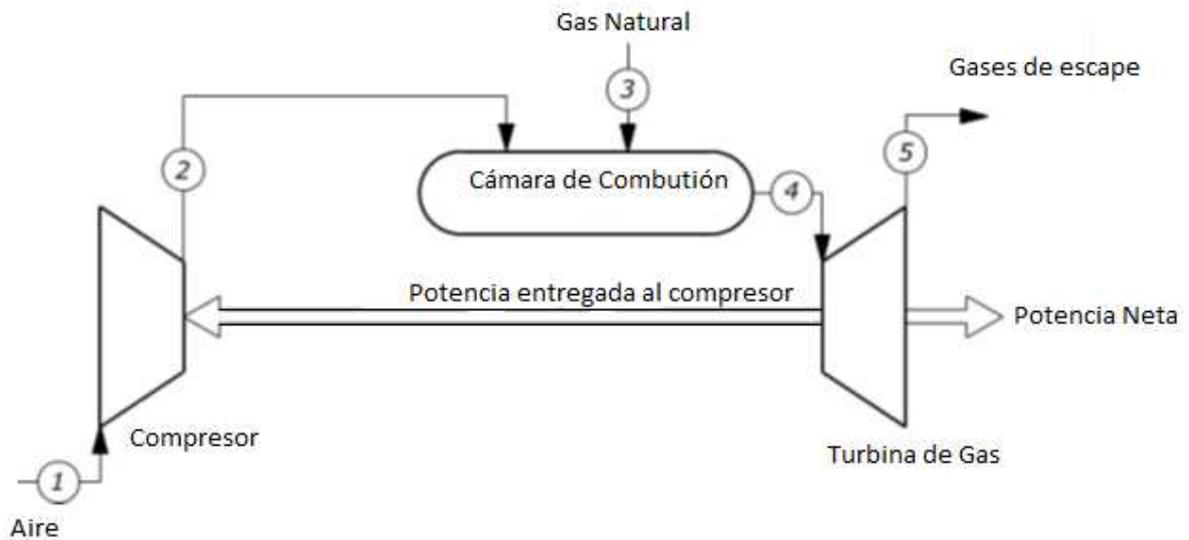


Figura 2.1: Esquema de un ciclo de turbina de gas.

Los parámetros principales a condiciones ISO de este ciclo de gas se muestran en la tabla 2.1 (Brooks, 1995).

Tabla 2.1: Parámetros a condiciones ISO de la turbina de gas PG 6551(B).

Parámetros de operación	Unidades	Gas natural
Potencia	kW	39160
Flujo de calor (LHV)	kJ/ kW h	11320
Consumo de calor (LHV)	kJ/ h x 10 ⁶	443.2
Flujo de Gases de Escape de Turbina	kJ/ h x 10 ³	509
Temperatura de Gases de Escape de Turbina	°C	541

Estos parámetros a condiciones ISO responden a ciertas condiciones de trabajo de la turbina, estas condiciones se indican en la tabla 2.2 (Brooks, 1995; Bejan, et al., 1996; Tsatsaronis, 2007).

Tabla 2.2: Condiciones ISO para el trabajo con la turbina de gas.

Parámetros	Unidades	Valores
Tempertura de entrada al compresor	°C	15
Humedad relativa	%	60
Presion Atmosférica	(bar)	1.013

2.2 Metodologías para la obtención y validación del modelo de simulación.

En este trabajo se va a obtener y validar el modelo de simulación de una turbina de gas de una Planta de Ciclo combinado, para el cual se utiliza el simulador de procesos Hysys. Este simulador ofrece resultados confiables, se encuentra disponible en la Universidad de Matanzas y se puede operar con facilidad.

Para cumplimentar el objetivo antes expuesto se trazaron las siguientes tareas:

- Obtención del modelo de simulación.
- Validación del modelo a través del ajuste del caso base.
- Análisis de sensibilidad del modelo.

2.2.1 Obtención del modelo de simulación.

Para obtener un modelo de simulación se deben seguir los siguientes pasos:

1. Construcción del diagrama de flujo de información (Himmelblau, 1997)
2. Definir el orden de cálculo.
3. Definir los módulos e implementar el simulador.

A continuación se realiza una explicación mas detallada de estos tres aspectos tan fundamentales en la obtención de un modelo de simulación.

1. Diseño del Diagrama de Flujo de Información (DFI).

La elaboración de un diagrama de flujo de información no es más que un diagrama donde los flujos de materiales o energía del proceso son equivalentes a flujos de información (valores numéricos de las variables de las corrientes y parámetros necesarios), y los equipos del proceso equivalentes a modificaciones de la información que fluye entre ellos (Himmelblau 1997). Los datos necesarios para definir una corriente de proceso son flujo, composición, temperatura y presión; y en los equipos los parámetros característicos de su diseño.

Los **diagramas de flujo** se transforman en **diagramas de flujo de información (DFI)** para la simulación del proceso, teniendo en cuenta la cantidad de módulos que representa a una operación o proceso.

- La información fluye de un módulo a otro a través de las corrientes de materia.
- La confección del diagrama de flujo de información se realiza fácilmente siguiendo de cerca el diagrama de flujo del proceso.
- Para la construcción del DFI se tienen en cuenta todos los equipos y operaciones que intervienen (por ejemplo las operaciones de mezclado y separación de corrientes).
- Un equipo puede ser simulado por uno o varios módulos.
- Varios equipos pueden ser simulados con un solo módulo.

2. Determinación del Orden de Cálculo de los Módulos.

Para determinar el orden en que deben ser calculados los diferentes módulos del sistema, utilizando el enfoque secuencial, se utiliza el método de Steward. (Scenna, 1999).

El objetivo de este paso es seleccionar el módulo donde se debe comenzar la simulación.

Se debe empezar por la unidad que tenga las corrientes de entradas definidas y que permita el cálculo de los restantes módulos de forma consecutiva.

En caso de que el proceso que se estudia tenga algún ciclo se deben determinar cuántas y cuáles serán las corrientes necesarias a asumir pues, en estos casos, no es posible realizar la simulación directamente debido a que no se conocen todas las corrientes de entrada a un módulo.

La determinación de la secuencia de cálculo está en dependencia de la presencia o no de corrientes de recirculación en el Diagrama de Flujo de Información.

- La secuencia de cálculo para los módulos se puede determinar con facilidad a partir del análisis de orden de precedencia debido a que el flujo de información siempre avanza en una dirección.
- Desde un punto de vista computacional, la presencia de corrientes de recirculación es uno de los impedimentos para la resolución secuencial de un problema de simulación.

La determinación de la secuencia de cálculo incluye:

- Identificar los ciclos que conforman el DFI.
- Seleccionar las corrientes de cortes que rompen éstos ciclos.
- Los ciclos contienen varios módulos individuales vinculados por el flujo de información de las entradas y las salidas.

3. Definir los módulos a utilizar y la información requerida para el cálculo.

Para la simulación, el proceso se puede representar como una colección de módulos en los que las ecuaciones (y otra información) que representan cada subsistema o equipo se reúnen y

codifican de modo que el módulo pueda usarse aislado del resto del diagrama de flujo y por tanto pueda pasarse de un diagrama de flujo a otro o usarse más de una vez en un mismo diagrama. Un módulo es un modelo de un elemento individual del diagrama de flujo. Cada módulo contiene parámetros de diseño, relaciones de balance de materia y de energía, las velocidades de flujo de los componentes y las temperaturas, presiones y condiciones de fase de cada corriente que entra en el equipo físico representado por el módulo o que sale de él. Desde luego, las interconexiones establecidas para los módulos deben ser tales que sea posible transferir de un módulo a otro la información respecto a las corrientes, composiciones, velocidades de flujo, coeficientes, etcétera. Alfonso, (2009).

Un Ciclo Combinado de Turbina de Gas (CCGT) está compuesto por varios módulos, los cuales son:

- **Compressor** (Compresores).
- **Tee** (Divisores de Corrientes).
- **Conversion Reactor** (Primer reactor de la cámara de combustión).
- **Módulo Continuo Stirred Tank Reactor** (Segundo y tercer reactor de la cámara de combustión).
- **Mix** (Mezcladores de Corrientes).
- **Expander** (Turbinas).
- **Recycle** (Convergencia).

A continuación se realiza una breve descripción de los módulos presentes en la simulación

Módulo Compressor.

Según Díaz, (2007) y Ortega, (2010) este módulo es usado para incrementar la presión de una corriente de gas de entrada. Para lograr que el compresor calcule todos los parámetros que necesita para resolver el módulo es necesario conocer al menos dos parámetros de la corriente de salida del mismo.

El trabajo que necesita el compresor para su funcionamiento se determina por la diferencia de entalpía entre las corrientes de entrada y salida del compresor. El cálculo de las eficiencias en un **Compressor** se realiza de la siguiente forma:

$$\eta_{adiabática} = \frac{\text{Trabajo ideal}}{\text{Trabajo real}} = \frac{(H_{salida} - H_{entrada})_{ideal}}{(H_{salida} - H_{entrada})_{real}} \quad (2.1)$$

$$\eta_{politrópica} = \frac{\left[\left(\frac{P_{salida}}{P_{entrada}} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] \times \left[\frac{n-1}{n} \times \left(\frac{k-1}{k} \right) \right]}{\left[\left(\frac{P_{salida}}{P_{entrada}} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]} \times \eta_{adiabática} \quad (2.2)$$

Donde:

$$n = \frac{\log \left(\frac{P_{salida}}{P_{entrada}} \right)}{\log \left(\frac{P_{salida}}{P_{entrada}} \right)_{real}} \quad (2.3)$$

$$k = \frac{\log \left(\frac{P_{salida}}{P_{entrada}} \right)}{\log \left(\frac{P_{salida}}{P_{entrada}} \right)_{ideal}} \quad (2.4)$$

Módulo TEE.

Esta operación de división separa una corriente de alimentación en múltiples corrientes de producto con las mismas condiciones y composición que la corriente de entrada, y es usada para simular T en tuberías y tubos múltiples. El único parámetro requerido para su simulación es la fracción de separación o los flujos de cada corriente de salida.

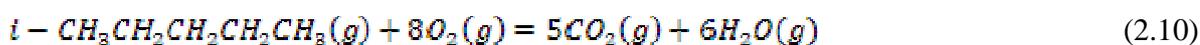
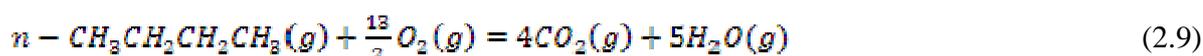
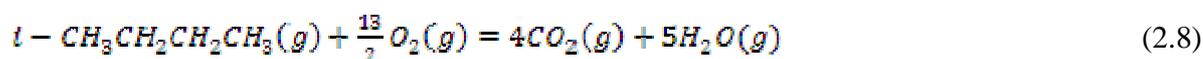
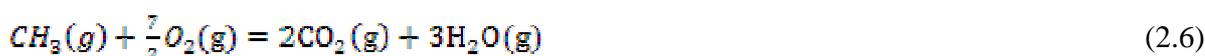
El módulo *TEE* se utiliza para simular el divisor de corrientes, siendo la función de este la división del flujo de aire que sale del compresor.

Módulo Conversion Reactor.

El módulo *Conversion Reactor* se utiliza para simular el primer reactor de la cámara de combustión del ciclo de gas, el mismo es un reactor donde ocurre la combustión y se considera una conversión de 100%, debido a que es fundamentalmente metano (aproximadamente 90%) y

suficiente aire, además que las composiciones de los hidrocarburos de dos a seis átomos de carbono se encuentran en pequeñas cantidades.

El módulo *Conversion Reactor* permite el cálculo de los flujos y composiciones de salida teniendo en cuenta solamente la conversión y estequiometría de las reacciones que ocurren en él. Las reacciones químicas que ocurren son:



Las ecuaciones que utiliza este módulo para el cálculo de los principales parámetros son:

$$\Delta P = P_{feed} - P_v = P_{feed} - P_L \quad (2.12)$$

$$P = P_v = P_L$$

Donde:

P_v = Presión de la corriente vapor producto.

P_L = Presión de la corriente líquido producto.

P_{feed} = Presión de la corriente de alimentación.

ΔP = Caída de presión.

$$Duty = H_{vapor} + H_{liquido} - H_{feed} \quad (2.13)$$

Donde:

Duty = Corriente de energía (opcional) para calentamiento o enfriamiento.

H_{vapor} = Flujo de calor de la corriente de vapor producto.

$H_{liquido}$ = Flujo de calor de la corriente de líquido producto.

H_{feed} = Flujo de calor de la corriente(s) de alimentación.

$$X = \frac{N_{Ain} - N_{Aout}}{N_{Ain}} \times 100\% \quad (2.14)$$

Donde:

X = Conversión del reactivo limitante expresada como por ciento.

N_{Ain} = Flujo de entrada al reactor del reactivo limitante.

N_{Aout} = Flujo de salida al reactor del reactivo limitante.

Módulo *Continuo Stirred Tank Reactor (CSTR)*.

El módulo ***CSTR Reactor*** es un reactor donde la conversión depende de la expresión de la velocidad de las reacciones asociadas con el tipo de reacción. La corriente de entrada se supone que es perfectamente (e instantáneamente) mezclada con el material dentro del reactor, de modo que la composición de la corriente de salida es idéntica a la composición de la mezcla dentro del reactor.

El módulo CSTR calcula la conversión de cada componente que entra al reactor a partir del volumen del reactor, la expresión de la velocidad constante para cada reacción y la estequiometría de la reacción.

Con el módulo ***CSTR Reactor*** se simula el segundo y el tercer reactor de la cámara de combustión.

La ecuación que utiliza este módulo es la ecuación de conversión real que es la misma que se utiliza en el módulo ***Conversion Reactor*** (ecuación 2.14).

Módulo *Mix*.

Este módulo realiza un balance completo de materia y energía en el punto mezcla. Si se conocen las propiedades de las corrientes de entrada (temperatura, presión, flujo y composición), las propiedades de la corriente de salida serán calculadas automáticamente de forma rigurosa. López, (2007); Alfonso, (2009) y Ortega, (2010).

Con el módulo ***Mix*** se simula los mezcladores de flujo, el primer mezclador tiene como objetivo mezclar una de las corrientes de salida del divisor de corrientes con la corriente de alimentación de gas natural que entran al primer reactor de la cámara de combustión, en el segundo mezclador se realiza el mezclado de la otra corriente que sale del divisor de corrientes

con la corriente de salida del tercer reactor de la cámara de combustión, su función básicamente es la de enfriar dicha corriente para que entre a una temperatura adecuada a la turbina.

Módulo *Expander*.

Según López, (2007) y Ortega, (2010) la operación ***Expander*** se utiliza para disminuir la presión de una corriente gaseosa, convirtiendo la energía interna del gas en energía cinética y finalmente en trabajo. El ***Expander*** calculará las propiedades de cada corriente y la eficiencia de la expansión. Este módulo se utiliza para simular la turbina de gas.

El cálculo de las eficiencias en un ***Expander*** se realiza de la siguiente manera:

$$\eta_{politrópica} = \frac{\left[\left(\frac{P_{salida}}{P_{entrada}} \right)^{\left(\frac{k-1}{k} \right)} - 1 \right]}{\left[\left(\frac{P_{salida}}{P_{entrada}} \right)^{\left(\frac{n-1}{n} \right)} - 1 \right] \times \left[\left(\frac{n-1}{n} \right) \times \left(\frac{k-1}{k} \right) \right]} \times \eta_{adiabática} \tag{2.15}$$

Para el cálculo de eficiencia adiabática ($\eta_{adiabática}$) y de los parámetros n y k se utilizaron las mismas ecuaciones que para el módulo ***Compressor***.

Módulo *Recycle*.

El módulo ***Recycle***, se emplea para romper los ciclos que existen, es una operación lógica que realiza las iteraciones hasta alcanzar la convergencia del sistema. El módulo instala un bloque teórico en la corriente del proceso. Las condiciones de la corriente pueden ser transferidas hacia delante o hacia atrás, en términos de solución se coloca entre la corriente asumida o de corte y la corriente calculada.

El simulador de procesos emplea un método de aproximaciones sucesivas para alcanzar la convergencia del sistema con la tolerancia especificada. López, (2007); Díaz, (2007); Alfonso, (2009) y Ortega, (2010).

2.2.2 Validación del modelo.

Los criterios que se utilizan en la validación del modelo son los siguientes:

- 1) Calibración del modelo con los parámetros de operación por diseño.
- 2) Análisis de sensibilidad del modelo.

1) Calibración del modelo con los parámetros de operación por diseño.

Los resultados de la simulación del caso base al alcanzarse el estado estacionario se comparan con los parámetros de operación en condiciones de diseño del CCGT. El error relativo entre el valor real y el simulado se determina por la ecuación:

$$\text{Error} = \frac{|\text{Resultado real} - \text{Resultado simulado}|}{\text{Resultado real}} \times 100\% \quad (2.16)$$

Según Himmelblau, (1997) el error deberá ser menor que 10%. Esto permitirá definir la confiabilidad del modelo.

La calibración del modelo en estudio se realiza con respecto a la temperatura de entrada y salida de la turbina de gas y las composiciones de salida de la turbina de NO, NO₂ y O₂.

Análisis de sensibilidad.

Este análisis es fundamental en la validación de un modelo y se realiza con el objetivo de conocer la sensibilidad de la respuesta del modelo a los cambios de los parámetros que conforman el mismo (Cutlip y Shacham, 1999). Para ello los parámetros son variados dentro del intervalo de interés, observándose la respuesta del modelo y a partir de esto se obtiene información acerca de la representación que realiza el mismo del fenómeno real y/o sobre la interacción de los factores en el sistema.

En el caso en estudio se realiza un diseño experimental del tipo compuesto central rotacional, con el objetivo de comprobar como responde la potencia de la turbina en el modelo con respecto a cambios en el flujo de gas alimentado a la cámara de combustión y la fracción de aire de by-pass. Los niveles utilizados en el análisis se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3: Niveles para el análisis de sensibilidad

Flujo de gas (kg/h)	Fracción de by-pass
7 000	0,2
12 000	0,6

Las corridas experimentales de este diseño se muestran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4: Plan experimental para el análisis de sensibilidad

N	Flujo de gas (kg/h)	Fracción de by-pass
1	7000,00	0,20
2	12000,00	0,20
3	7000,00	0,60
4	12000,00	0,60
5	5964,47	0,40
6	13035,50	0,40
7	9500,00	0,12
8	9500,00	0,68
9	9500,00	0,40
10	9500,00	0,40

Los resultados del diseño de experimento se analizan desde el punto de vista estadístico a través de un análisis de varianza, cartas de Pareto y los gráficos de superficie de respuesta.

2.3 Propuesta de una alternativa para reducir las emisiones de NO_x en plantas de ciclo Combinado utilizando el modelo para simulación.

La propuesta de alternativa para la reducción de las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) que se propone es la inyección de agua, el mismo es un método de tratamiento primario o tratamiento en la combustión.

La inyección de agua tiene como objetivo disminuir la temperatura de llama y por ende disminuir las emisiones de NO_x. El agua que se utiliza es un agua limpia o de la caldera con el objetivo de evitar la corrosión de los álabes de la turbina de gas.

Se le realizan modificaciones al caso base donde se le agrega una corriente de agua y un mezclador que es el que se encarga de mezclar dicha corriente con la corriente de salida del primer reactor de la cámara de combustión. Posteriormente se agregan dos operaciones lógicas *SET*, una para establecer la relación agua/ combustible y otro para establecer que la presión de

entrada de la corriente de agua es igual a la presión de salida del primer reactor de la cámara de combustión.

Según Moore (1996), la relación agua / combustible que se establece es de 1-2. Para ver en que rango se comporta este parámetro con respecto a la cantidad de NO_x se realiza un caso de estudio en la opción *Databook*.

Una vez que se realiza todas las modificaciones necesarias al caso base, se realiza un diseño experimental de optimización del tipo superficie de respuesta, con un diseño factorial a tres niveles, con dos variables dependientes y dos independientes.

Este diseño tiene como objetivo comprobar como responde la generación de electricidad y la formación de NO_x en la turbina con respecto a cambios en la relación agua /combustible y el exceso de aire. Los niveles utilizados en el análisis se muestran en la tabla 2.5.

Tabla 2.5: Niveles para el diseño experimental.

Relación agua /combustible	Exceso de aire
0	1
5	4

Las corridas experimentales de este diseño se muestran en la tabla 2.6.

Tabla 2.6: Plan experimental para el diseño de experimento.

N	Relación agua /combustible	Exceso de aire
1	0	1
2	2.5	1
3	5	1
4	0	2.5
5	2.5	2.5
6	5	2.5
7	0	4
8	2.5	4
9	5	4

Los resultados del diseño de experimento se analizan desde el punto de vista estadístico a través de las cartas de Pareto y los gráficos de superficie de respuesta.

Por último se realiza la optimización de la potencia y de los NO_x, con respecto a la relación agua combustible y exceso de aire.

2.4 Valoración económica.

Para realizar el análisis económico se realiza una valoración de las externalidades, para la cual es necesario definir antes varios aspectos.

Se define como externalidades a: “Los impactos positivos o negativos que genera la provisión de un bien o servicio y que afectan a una tercera persona. Las externalidades ocurren cuando los costos o beneficios de los productores o compradores de un bien o servicio son diferentes de los costos o beneficios sociales totales que involucran su producción y consumo”.

Las externalidades son fallas de mercado que tienen que ser internalizadas a través de instrumentos de política. Estas, están presentes cuando la utilidad o la producción de una empresa son afectadas por las decisiones de consumo o producción de otro individuo o empresa, sin recibir ninguno de los dos agentes compensación por la externalidad.

Para realizar la valoración de las externalidades se utiliza la metodología propuesta por Kessel (2012), la cual se muestra a continuación:

1. Cálculo de Generación de Electricidad.

El objetivo es calcular la generación de electricidad en un Periodo Determinado.

2. Cálculo de emisiones de sustancias contaminantes.

El objetivo es identificar las emisiones de sustancias contaminantes por tonelada derivadas del proceso productivo, de acuerdo con su generación de electricidad en el Periodo Determinado.

3. Valoración monetaria de las emisiones de sustancias contaminantes.

El objetivo es obtener el valor en términos monetarios de las emisiones de las sustancias contaminantes.

Para ello, se determina el valor monetario de la emisión total, de acuerdo con un valor de referencia del precio del contaminante.

Entonces, se multiplican las emisiones de sustancias contaminantes de cada tecnología y combustible (si es el caso), por el valor de referencia del precio.

$$VM_{i,c} = \sum_{S=1}^N E_S \times P_S \quad (2.17)$$

Donde $VM_{i,c}$ es el valor monetario de las emisiones por tecnología i y el combustible c , si es el caso; E_S representa las emisiones de las sustancias contaminantes estimadas para el periodo determinado, y P_S es el precio por tonelada en dólares de las emisiones de la sustancia contaminante.

4. Valoración de las externalidades.

El objetivo es calcular el valor monetario unitario de las externalidades asociadas a la generación de electricidad de los suministradores por tecnología y combustible, si es el caso.

Para lograrlo, hay que obtener el cociente del valor monetario de las emisiones de sustancias contaminantes de cada suministrador, para cada una de sus tecnologías (y combustible si es el caso) $VM_{i,c}$, y dividirlo entre los $MWh_{i,c}$ de generación de electricidad para el período determinado.

$$X_{i,c} = \frac{VM_{i,c}}{MWh_{i,c}} \quad (2.18)$$

En donde $X_{i,c}$ es el valor en dólares por MWh de la externalidad para cada tecnología y combustible.

Esta metodología se aplica tanto para el caso base de la planta de ciclo combinado de turbina de gas como para la modificación que se implementa para reducir emisiones de NO_x . Se hace un análisis comparativo de los resultados que se obtienen en ambos casos.

Esta metodología pretende valorar las emisiones de sustancias contaminantes asociadas a la generación de electricidad. En particular, busca internalizar la relación que guardan las tecnologías y las emisiones de gases de efecto invernadero resultantes de la generación de electricidad. Se conoce que la generación de electricidad conlleva a otros tipos de externalidades, por ejemplo, en la salud pública, en el impacto al medio ambiente y hasta en la seguridad energética; sin embargo, en el presente trabajo sólo se toman en cuenta las emisiones de los gases de efecto invernadero.

2.5 Conclusiones parciales del Capítulo 2.

1. El software a utilizar para obtener el modelo es Hysys.
2. Para la obtención y validación del modelo de la planta de ciclo combinado de turbina de gas se tienen que realizar las siguientes tareas:
 - Obtención del modelo de simulación.
 - Validación del modelo a través del ajuste del caso base.
 - Análisis de sensibilidad del modelo.
3. Para cumplir con la propuesta de una alternativa que reduzca las emisiones de NO_x es necesario realizar un análisis de sensibilidad con optimización de variable.
4. Para realizar el análisis económico se realiza una valoración de las externalidades de las emisiones de NO_x.

Capítulo 3: Análisis de Resultados.

En este capítulo se presentan los resultados que se obtienen al aplicar las metodologías para la obtención y validación del modelo y la evaluación del ciclo combinado de turbina de gas.

3.1. Obtención del modelo de simulación del ciclo de gas de la planta de ciclo combinado de turbina de gas.

La obtención del modelo de simulación del ciclo de gas de la planta de ciclo combinado de turbina de gas se realiza según las metodologías desarrolladas en el Capítulo II (Epígrafe 2.2).

3.1.1. Construcción del diagrama de flujo de información (DFI).

El ciclo de gas está compuesto por un compresor, una cámara de combustión, y por una turbina de gas, tal como se muestra en la figura 2.1 del capítulo anterior.

Para la obtención del diagrama de flujo de información de la planta de ciclo combinado de turbina de gas es necesario adicionar nuevos módulos al diagrama de flujo de la planta como son divisores y mezcladores que aunque no existen físicamente en la planta hay que considerarlos en la simulación.

Para la simulación de la cámara de combustión se utilizan tres reactores. Estos reactores no ocupan un lugar físico dentro de la planta, sino que representan las operaciones que ocurren en la cámara.

El primer reactor se utiliza para simular la combustión del metano, en este reactor se necesita como información los datos de conversión. En los otros dos reactores se simula la formación de NO y NO₂ respectivamente y la información que se utiliza en ellos es la relacionada con la cinética de las reacciones.

También se adicionan dos mezcladores, el primer mezclador tiene como objetivo mezclar una de las corrientes de salida del divisor de corrientes con la corriente de alimentación de gas natural que entran al primer reactor de la cámara de combustión, en el segundo mezclador se mezcla la otra corriente que sale del divisor de corrientes con la corriente de salida del tercer reactor de la cámara de combustión, su función básicamente es la de enfriar dicha corriente para que entre a una temperatura adecuada a la turbina.

El diagrama de flujo de información ciclo de gas de la planta de ciclo combinado de turbina de gas se muestra a continuación en la figura 3.1.

C1: Compresor.

D1: Divisor de flujo.

M (1-2): Mezcladores.

CC (1-2-3): Primer, segundo y tercer reactor de la cámara de combustión.

TG: Turbina de gas.

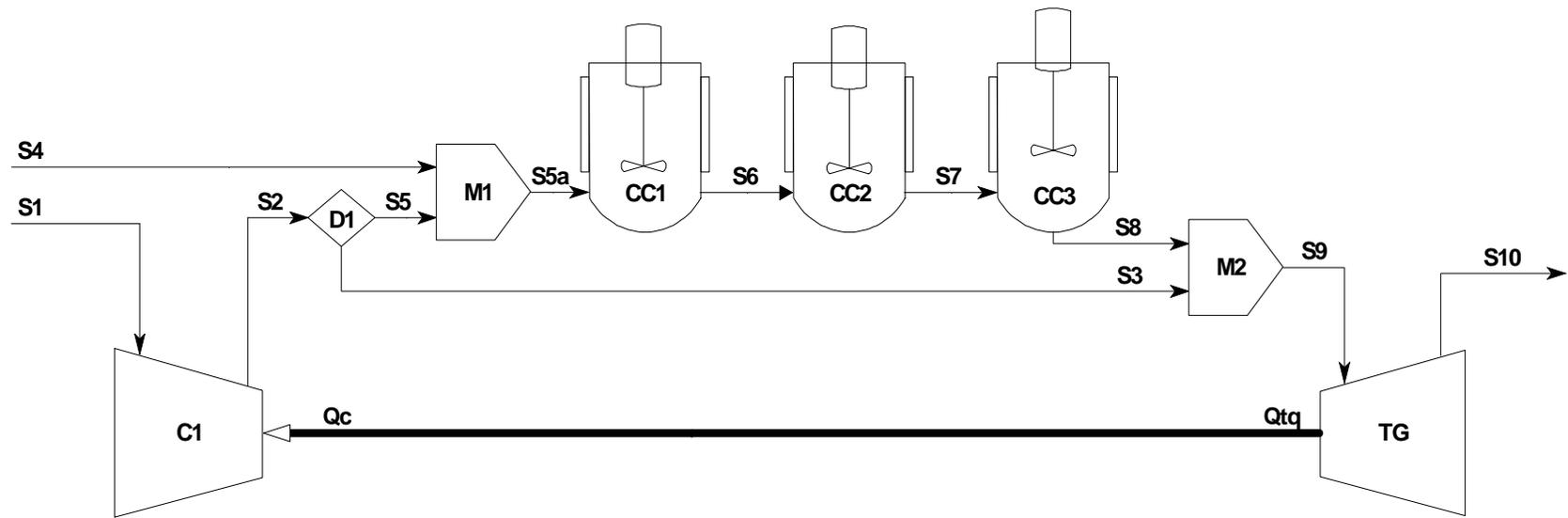


Figura 3.1: Diagrama de flujo de información ciclo de gas

3.1.2 Definición del orden de cálculo.

Como se observa en la figura 3.1, en el caso en estudio existe un solo ciclo, la corriente de corte que se selecciona es la salida del compresor. Al conocer las corrientes de entrada del sistema en ambos casos se puede comenzar desde el primer módulo hasta el último.

El orden de cálculo de este ciclo de turbinas de gas será:

1. Con la corriente S2a y definiendo la relación de salida del divisor de corrientes calcular el módulo D1.
2. Con la corriente S4 (alimentación de gas natural) y S5 salida de D1 calcular el módulo M1.
3. Con la corriente S5a (salida del mezclador M1) calcular el primer reactor de la cámara de combustión (CC1).
4. Con la corriente de salida (S6) del primer reactor de la cámara de combustión (CC1) calculo el módulo CC2 (segundo reactor de la cámara de combustión).
5. Con la corriente de salida (S7) del segundo reactor de la cámara de combustión (CC2) calculo el módulo CC3 (tercer reactor de la cámara de combustión).
6. Con las corrientes de salida del divisor de corrientes (S3) y la corriente de salida (S8) del tercer reactor de la cámara de combustión (CC3) se puede calcular el segundo mezclador (M2).
7. Con la corriente de salida (S9) del segundo mezclador (M2) y definiendo la corriente S10, se calcula el módulo turbina de gas (TG1).
8. Con la corriente de energía de la turbina de gas (Q_{tg}) y la corriente conocida de entrada de aire al compresor, se calcula el módulo compresor (C1).
9. Con la corriente de salida del compresor (S2) y la corriente de entrada al divisor de corrientes (S2a) se establece el módulo de convergencia entre las dos corrientes.

3.1.3. Definir los módulos e implementar el simulador.

- Simulación del Caso de Estudio.

Para desarrollar el Diagrama de Flujo de Información se siguen los pasos que se indican a continuación:

1. Definir la termodinámica.

Para implementar un Caso de Estudio con un simulador de procesos es necesario, ante todo, realizar la selección del modelo termodinámico por el cual serán calculadas las propiedades

físicas de cada corriente. La definición de la termodinámica se puede realizar según el Árbol de decisión y los criterios de selección del modelo termodinámico (Carlson ,1996) y Frank (1979).

En los anexos 9 y 10 se pueden observar el árbol de decisión y los criterios de selección del modelo termodinámico.

La definición de la termodinámica adecuada no es más que la selección de un modelo termodinámico capaz de calcular el paquete de propiedades de cada corriente, es decir, las propiedades termodinámicas, físicas y de transporte para hidrocarburos, no hidrocarburos, fluidos petroquímicos y químicos. El caso de estudio está formado por un sistema de gases. Para aplicaciones petroleras, de gases y petroquímicas el paquete termodinámico recomendado son las ecuaciones de estado de Peng-Robinson. Él es capaz de resolver rigurosamente la mayoría de los sistemas, ya sea de una, dos o tres fases, con un alto grado de eficiencia y confiabilidad. Otro modelo que pudiera utilizarse sería el SRK pero no es el seleccionado debido a que el rango de aplicaciones es mucho más limitado que el de Peng-Robinson. (Diaz, 2007).

2. Definir las corrientes S1, S2a y S4.

En este caso las corrientes conocidas son la entrada de aire al compresor (S1), la corriente de entrada del divisor de corrientes (S2a) y la corriente de gas natural (S4) que ingresa a la cámara de combustión. Para que una corriente quede definida pues debe conocerse de ella como ya se planteó anteriormente la temperatura, la presión, el flujo y la composición. Los datos de ambas corrientes se pueden observar en la tabla 3.1 (a, b):

Tabla 3.1 (a) Parámetros necesarios para definir las corrientes S1, S2a y S4.

	Flujo másico(kg/h)	Temperatura (°C)	Presión (bar)
S1	501898	15	1.0135
S2a	17444	346.66	10.621
S4	10195.5	30	11.36

Tabla 3.1 (b) Parámetros necesarios para definir las corrientes S1, S2 y S4.

	Composición molar (%)		
	S1	S2a	S4
CH₄	---	---	88.60
C₂H₆	---	---	3.623
C₃H₈	---	---	1.581
i-C₄H₈	---	---	0.27
n-C₄H₈	---	---	0.31
i-C₅H₁₀	---	---	0.09
n-C₅H₁₀	---	---	0.05
CO₂	---	---	5.32
O₂	21.04	19.07	0.000
N₂	78.16	80.92	0.15
H₂O	0.008	0.01	0.000

Una vez definidas las corrientes S1, S2a y S4 se comienza la simulación del caso base donde se selecciona la opción *Component* para seleccionar todos los componentes, posteriormente se va a la opción *Fluid Pkgs* y se define el modelo termodinámico, después se va a la opción *Reactions* y se crea un set de reacciones con las reacciones presentes en la combustión del metano y la formación del NO y el NO₂. Una vez definidos estos términos se empieza a calcular los módulos presentes en el caso en estudio.

3. Calcular Módulo TEE-100 (Divisor de flujo).

Para el cálculo de módulo TEE es necesario definir la corriente de entrada (S2a). Al conocer la entrada de este módulo solamente se debe conocer el factor de división de las corrientes de salida o los flujos de dichas corrientes (S3 y S5), de esta forma el simulador resuelve los balances de materia y energía en este módulo dándole solución al mismo. Los valores del factor de división del proceso son: el 37% del flujo de aire va al primer reactor de la cámara de combustión y el resto (67%) al segundo mezclador (M2).

4. Calcular Módulo Mix-100 (Mezclador 1).

Para el montaje del mezclador de corrientes solamente es indispensable conocer las corrientes de entrada al mismo, por lo que no se necesitan más parámetros para resolverse.

Para resolver este módulo se debe conocer las corrientes de entrada S4 y S5. En este caso la corriente S4 es la entrada de gas natural al proceso y S5 es salida del divisor de corrientes, ambas corrientes ya han sido definidas.

5. Calcular Módulo CRV-100 (Primer reactor dentro de la Cámara de combustión).

Este módulo simula dentro de la cámara de combustión la combustión del metano, en este reactor se necesita como información los datos de conversión.

Para resolver este módulo se debe conocer la corriente de salida del mezclador 1 (S5a) que fue definida anteriormente.

También se hace necesario conocer la conversión de cada uno de los hidrocarburos que componen la corriente S4 que en este caso se asume 100%, debido a que es fundamentalmente metano (aproximadamente 90%) y suficiente aire, además que las composiciones de los hidrocarburos de dos a seis átomos de carbono se encuentran en pequeñas cantidades.

Una vez conocidos estos parámetros se selecciona la opción *Reactions* y se selecciona en el set de reacciones creado anteriormente todas las reacciones presentes en la combustión del metano y así queda definido el módulo **CRV-100**.

6. Calcular Módulo CSTR-100 (Segundo reactor dentro de la Cámara de combustión).

Este módulo simula dentro de la cámara de combustión la formación de NO y la información que se utiliza es la relacionada con la cinética de las reacciones, por lo que se selecciona la reacción de formación del NO dentro del set de reacciones y se introducen los datos de las constantes cinéticas de esta reacción reportado en la bibliografía por (Osorio –Viana, 2007) y citados en el Capítulo 1, Epígrafe 1.5.2.

7. Calcular Módulo CSTR-101 (Tercer reactor dentro de la Cámara de combustión).

Este módulo simula dentro de la cámara de combustión la formación de NO₂ y la información que se utiliza es la relacionada con la cinética de las reacciones, por lo que se selecciona la reacción de formación del NO₂ dentro del set de reacciones y se introducen los datos de las constantes cinéticas de esta reacción reportado en la bibliografía por (Osorio –Viana, 2007) y citado en el Capítulo 1, Epígrafe 1.5.2.

8. Calcular Módulo Mix-101 (Mezclador 2).

Para el montaje del mezclador de corrientes solamente es indispensable conocer las corrientes de entrada al mismo, por lo que no se necesitan más parámetros para resolverse. Las corrientes de entrada al módulo son: la corriente S3 (salida del divisor de flujo) y la corriente S8 (salida del reactor **CSTR-101**) que ya están definidas con anterioridad. A su vez la corriente de salida del módulo, es la corriente de entrada a la turbina de gas.

9. Calcular Módulo *Expander* (Turbina de gas).

Para que el módulo *Expander* (Turbina de gas) quede definido debe conocerse la corriente de entrada al mismo y dos parámetros de la corriente de salida (S10) de las turbinas, estos parámetros son la temperatura y la presión de la corriente de gases de escape.

La corriente de entrada a la turbina de gas es la salida del mezclador 2 que fue definida con anterioridad.

10. Calcular Módulo K-100 (Compresor).

Al conocer la corriente de entrada al compresor (S1) y conocer además la energía que le proporciona la turbina de gas al compresor, el módulo **K-100** queda definido.

11. Calcular Módulo RCY- 1(Convergencia).

El módulo es necesario para que establezca la convergencia entre la corriente definida S2a (entrada del divisor de corrientes) y la corriente S2 (salida del compresor).

Una vez que se define y se calcula todos los módulos, se realiza una serie de ajustes con el objetivo de el modelo de simulación cumpla con los parámetros de diseño del ciclo gas.

Los ajustes que se realizan son:

- Adición de un módulo *Adjust*.

Con el módulo *Adjust* se puede variar determinada variable de una corriente (variable independiente) para obtener el valor que se requiere (variable dependiente) en otra corriente ó operación.

En el caso en estudio se necesita conocer el volumen de reacción dentro del Reactor **CSTR-100** para obtener las composiciones de salida en la corriente S10, es por eso que se especifica como variable independiente el volumen del Reactor **CSTR- 100** y la variable dependiente son las composiciones de salida de la corriente S10. Estas composiciones corresponden con las composiciones de salida de la chimenea en la planta de ciclo combinado de turbina de gas.

En la tabla 3.2 se encuentran las composiciones a la salida de la chimenea.

Tabla 3.2: Composiciones de salida de la chimenea.

Componentes	Composición
O ₂	15.4 %
CO ₂	2.9 %
CO	≤50 ppmv
NO	99 ppmv
NO ₂	1 ppmv
Aire en exceso	285 ppmv

Una vez que se ajustan los valores, el módulo *Adjust* ya no es necesario y se elimina del modelo de simulación. Esta misma operación se realiza para el reactor **CSTR- 101** donde la variable independiente es el volumen del Reactor **CSTR- 101** y la variable dependiente son las composiciones de salida de la corriente S10.

- Adición de un módulo *Spreadsheet*.

Con el módulo de cálculo *Spreadsheet* (Hoja de cálculo) es posible realizar los cálculos necesarios sin necesidad de utilizar otro software. Esto es muy ventajoso, pues al realizar cualquier modificación al sistema (sea flujos, temperaturas, presiones, composiciones, etc.) quedará calculada la nueva variante.

El módulo *Spreadsheet- 1* se utiliza para calcular la disminución de la temperatura de salida de la turbina de gas con respecto a la temperatura de entrada. También se utiliza para convertir los flujos máscicos en (kg/h) de NO y NO₂ a unidades de concentración (ppm-v).

- Adición de un módulo *SET- 1*.

El módulo *SET-1* se utiliza con el objetivo de establecer la relación que existe entre la energía de la turbina de gas con la energía del compresor. Esta relación se realiza con el objetivo de lograr que la potencia generada por la turbina de gas sea de 39160 kW.

El modelo de simulación del ciclo de gas de la planta de ciclo combinado de turbina de gas se puede observar en la figura 3.2:

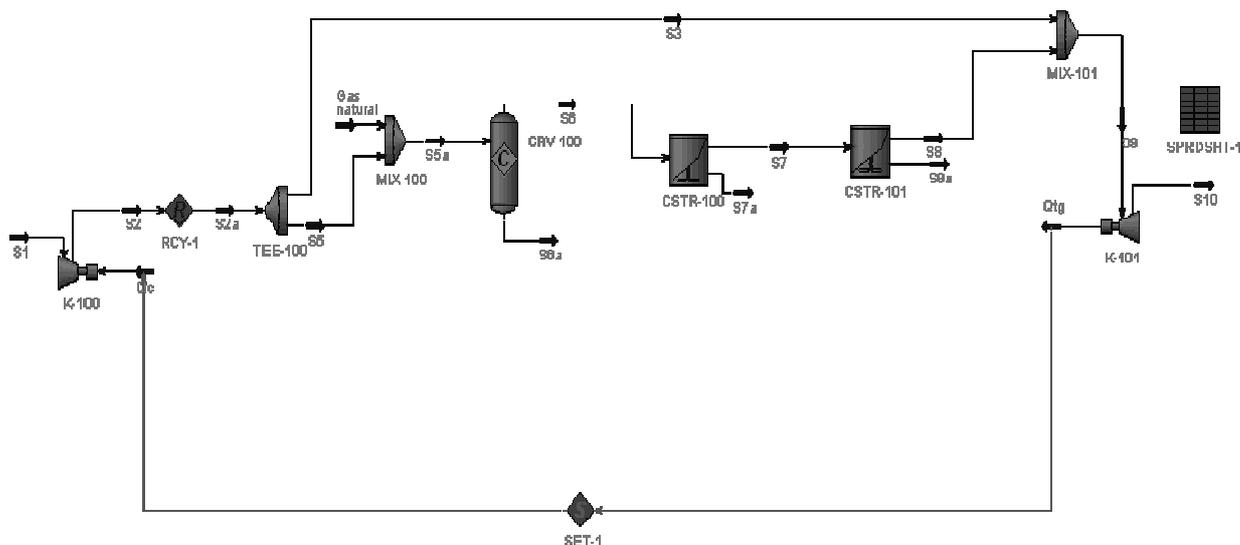


Figura 3.2: Simulación del caso base.

3.2 Validación del modelo de simulación del ciclo de gas de la planta de ciclo combinado de turbina de gas (CCGT) a través del ajuste del caso base.

3.2.1 Calibración del modelo.

A partir de los resultados, se realiza un análisis comparativo entre los parámetros de diseño y los resultados obtenidos mediante la simulación del CCGT Caso de Estudio. Como criterio de comparación se toma el error relativo entre los resultados de la simulación y las condiciones de diseño. Esto permitirá definir la confiabilidad del modelo para predecir y estudiar la operación del CCGT. En la tabla 3.3 se muestra la comparación entre los resultados obtenidos al analizar varios parámetros que son determinantes en la operación eficiente del CCGT en cuestión para condiciones de operación estándar (diseño).

Tabla 3.3 Análisis comparativo entre los principales parámetros de diseño y obtenidos.

Variables	Condiciones de diseño	Resultados de la simulación	Error (%)
Composición de salida NO ₂ .	1 ppmv	1 ppmv	0 %
Composición de salida NO.	99 ppmv	104 ppmv	5 %
Composición de salida O ₂ .	15,4 %	13,98 %	9 %
Temperatura de entrada a la turbina	1050 °C	1044,6 °C	1 %
Temperatura de salida de la turbina	541 °C	537,9 °C	1 %

En la tabla 3.3 se aprecia que los errores que se cometen al simular la operación de ciclo de gas del CCGT Caso de Estudio en las condiciones de diseño no son significativos pues no superan el 10 % en ninguno de los parámetros analizados, lo cual demuestra que el modelo representa adecuadamente el sistema bajo estas condiciones.

3.2.2 Análisis de sensibilidad del modelo de simulación obtenido.

Con el análisis de sensibilidad se comprueba cómo responde la potencia de la turbina en el modelo con respecto a cambios en el flujo de gas alimentado a la cámara de combustión y la fracción de aire de *by-pass*.

Las diferentes combinaciones entre los niveles seleccionados se planificaron mediante un diseño experimental de optimización del tipo compuesto central rotacional. Las corridas experimentales de este diseño y los resultados que se obtienen mediante el modelo se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4: Resultados del diseño experimental para el análisis de sensibilidad

N	Flujo de gas (kg/h)	Fracción de <i>by-pass</i>	Potencia (MW)
1	7000,00	0,20	59,94
2	12000,00	0,20	103,80
3	7000,00	0,60	59,97
4	12000,00	0,60	104,00
5	5964,47	0,40	51,02
6	13035,50	0,40	113,20
7	9500,00	0,12	81,69
8	9500,00	0,68	81,85
9	9500,00	0,40	81,73
10	9500,00	0,40	81,73

Los resultados del análisis de la varianza para la potencia se encuentran en el anexo 11 y a continuación en la tabla 3.5 se relaciona el valor de la probabilidad (**P-Value**) para cada una de las variables que se analizan:

Tabla 3.5: Relación entre el valor de la probabilidad (**P-Value**) y cada una de las variables que se analizan.

Variabes	P-Value
A: Flujo de gas	0.0000
B: % División	0.0002
AA	0.0000
AB	0.0022
BB	0.0408

Como se puede observar los valores de probabilidades (P-Value) son menores del 5%, por lo que todas las variables son significativas, resaltando con una marcada influencia la variable flujo de gas con un P-Value de 0.000.

En la figura 3.3 (a, b) se puede observar las cartas de Pareto para la potencia.

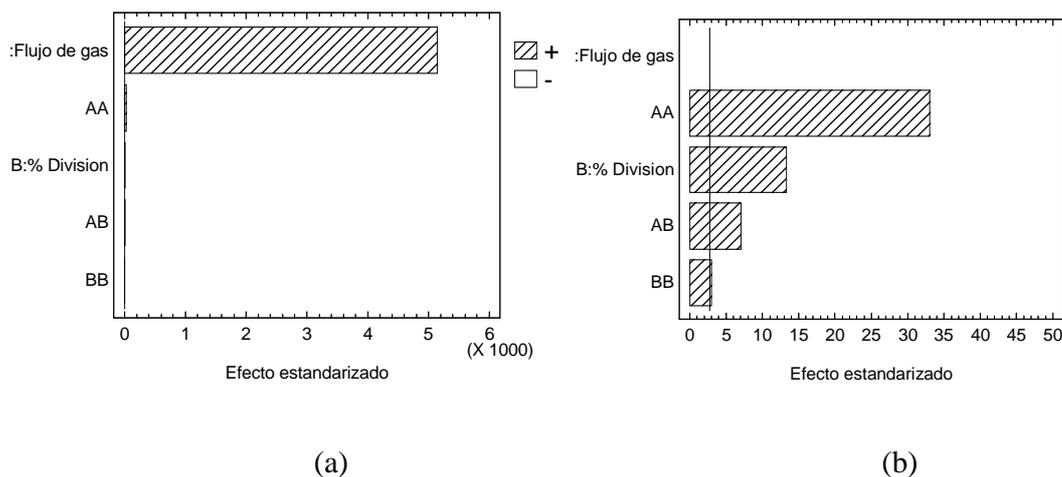


Figura 3.3: Carta de Pareto para potencia.

En la figura anterior se puede analizar que tanto el flujo de gas como el % de división tienen una influencia positiva con respecto a la potencia, es decir que:

- A medida que aumenta el flujo de gas, aumenta la potencia, esto se debe a que el flujo de gas es directamente proporcional al trabajo que se realiza en la turbina, por lo que a más flujo de gas más trabajo y mientras más trabajo realizado más potencia. (Figura 3.2a).

- A medida que aumenta el % de división, aumenta la potencia, esto se debe a que al aumentar el % de división, aumenta al flujo de aire, y el flujo de aire es proporcional al trabajo que se realiza en la turbina, por lo que a más flujo de aire más trabajo y mientras más trabajo realizado más potencia (Figura 3.2b).

En la figura 3.4 se pueden observar el gráfico de superficie de respuesta para la potencia.

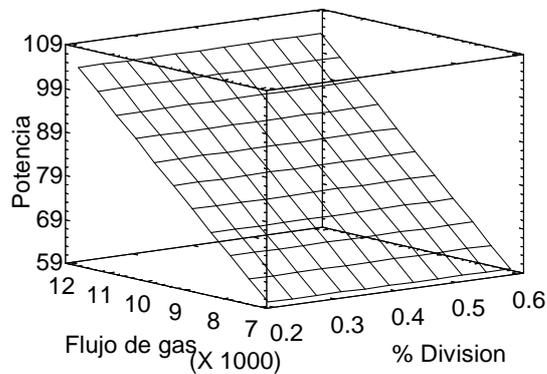


Figura 3.4: Superficie de respuesta estimada para la potencia.

En el gráfico anterior se puede corroborar lo planteado en las cartas de Pareto y también se puede comprobar que la influencia de flujo de gas con respecto a la potencia es mucho mayor que la del % de división con respecto a la potencia:

- A medida que aumenta el flujo de gas, aumenta la potencia linealmente.
- A medida que aumenta el % de división, la potencia prácticamente no varía.

En la figura 3.5 se puede observar el gráfico de superficie de respuesta estimada para la potencia sin considerar el efecto lineal del flujo de gas.

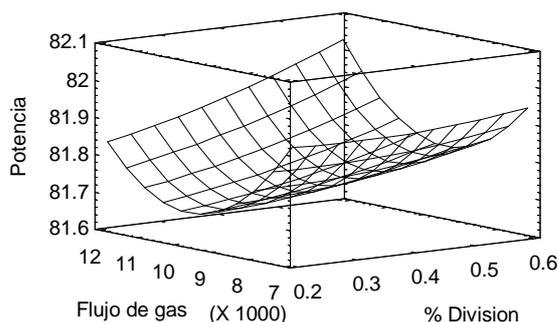


Figura 3.5: Superficie de respuesta estimada para la potencia sin considerar el efecto lineal del flujo de gas.

La figura 3.5 se realiza con el objetivo de poder observar con claridad la influencia del % de división con respecto a la potencia, la misma corrobora lo que se plantea en las cartas de Pareto, al aumentar el % de división, aumenta la potencia.

Como se puede ver en el análisis de sensibilidad que se realiza, el modelo de simulación que se obtiene representa adecuadamente el ciclo de gas.

3.3 Propuesta de una alternativa para reducir las emisiones de NO_x en plantas de ciclo Combinado utilizando el modelo para simulación.

Para analizar la propuesta de alternativa se le hacen modificaciones al caso base. Se le agrega una corriente de agua y un mezclador que es el que se encarga de mezclar dicha corriente con la corriente de salida del primer reactor de la cámara de combustión. Posteriormente se agregan dos operaciones lógicas **SET**, una para establecer la relación agua/ combustible (**SET- 3**) y otro para establecer que la presión de entrada de la corriente de agua es igual a la presión de salida del reactor de conversión (**SET-2**).

Para establecer el rango de la relación agua / combustible se realiza un caso de estudio en la opción **Databook**. Los resultados que se obtienen se pueden observar en la figura 3.6.

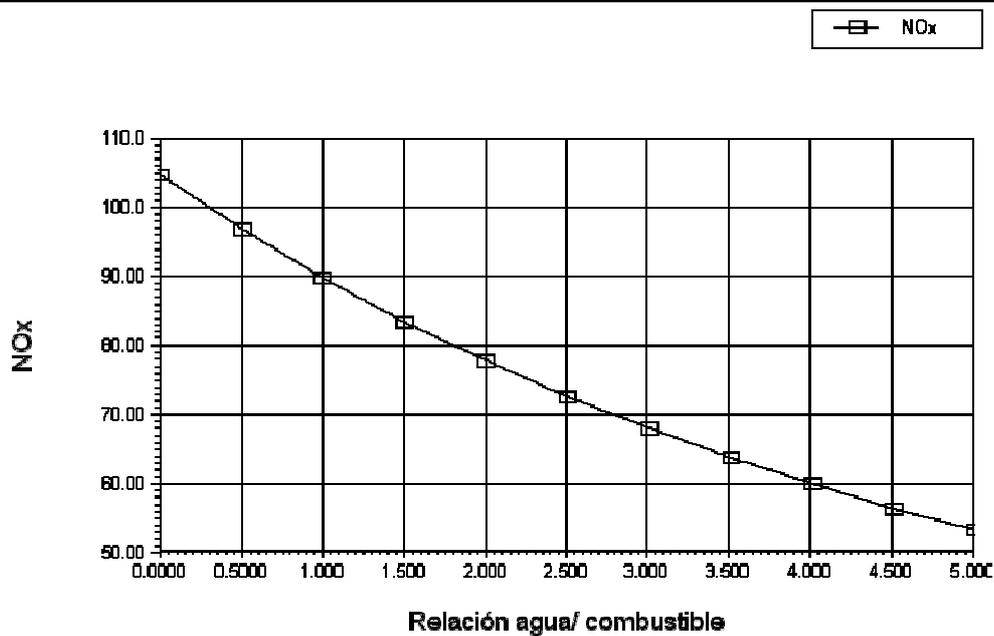


Figura 3.6: Caso de estudio para establecer el rango de la variable Relación agua/combustible.

Como se puede observar en la figura 3.6 a medida que aumenta la relación agua/combustible, disminuye la cantidad de NO_x y el rango que se establece para el diseño de experimento de la variable independiente relación agua/combustible es de 0 a 5.

También se agrega el módulo *Spreadsheet- 2*, que se utiliza para hacer el cálculo del oxígeno teórico. Para esto es necesario conocer los flujos másicos de cada componente y su respectiva relación estequiométrica. Con el oxígeno teórico resultante se va al *Spreadsheet- 1* y se calcula la cantidad de aire en exceso.

El resultado de las modificaciones hechas al caso base se puede ver en la figura 3.7:

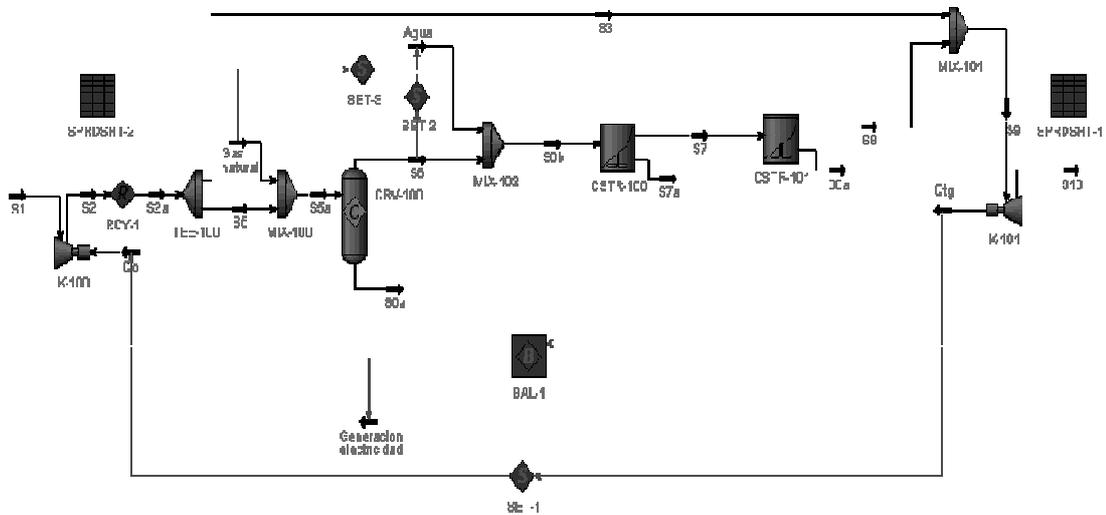


Figura 3.7: Modificaciones realizadas al caso base ciclo de gas.

Una vez que se realiza las modificaciones necesarias se realiza un diseño experimental de optimización del tipo superficie de respuesta, con un diseño factorial a tres niveles, con dos variables dependientes (generación de electricidad y cantidad de NO_x) y dos independientes (relación agua/ combustible y exceso de aire).

Este diseño se realiza con el principal objetivo de ver la influencia de las variables independientes (relación agua/ combustible y exceso de aire) con respecto a las variables dependientes (generación de electricidad y cantidad de NO_x).

Las corridas experimentales de este diseño y los resultados obtenidos mediante el modelo se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6: Plan experimental para el diseño de experimento.

N	Relación agua /combustible	Exceso de aire	Generación de electricidad	NO _x
1	0	1	26.58	1.573e-005
2	2.5	1	20.91	4.554e-006
3	5	1	15.27	9.475e-007
4	0	2.5	39.54	112.5
5	2.5	2.5	33.98	43.49
6	5	2.5	28.41	16.86
7	0	4	39.31	73.74
8	2.5	4	33.82	34.78
9	5	4	28.34	16.32

Los resultados que se obtienen en el diseño de experimento se muestran a continuación:

En figura 3.8 (a, b) se pueden observar los gráficos de Pareto para la generación de electricidad (a) y cantidad de NO_x (b).

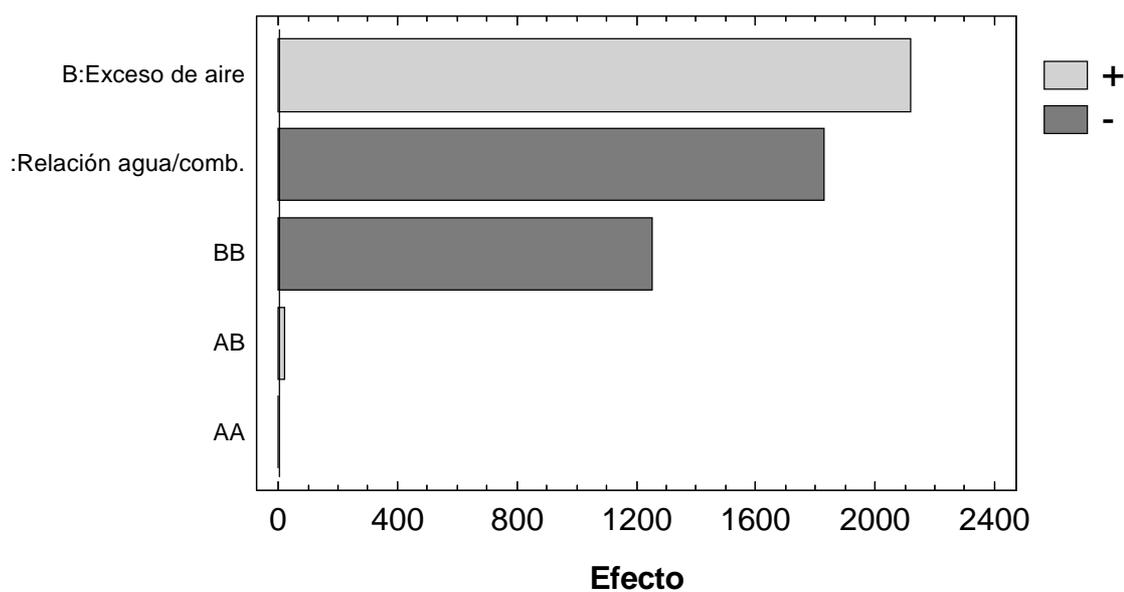


Figura 3.8(a): Gráfico de Pareto para la variable generación de electricidad.

En la figura 3.8 (a) se puede observar que la variable exceso de aire tiene una influencia positiva con respecto a la generación de electricidad, mientras que la variable relación agua/combustible tiene una influencia negativa.

Por lo que se puede concluir que:

- A medida que aumenta el exceso de aire, aumenta la generación de electricidad, porque al aumentar el exceso de aire, aumenta al flujo de aire, y el flujo de aire es proporcional al trabajo que se realiza en la turbina, por lo que a más flujo de aire más trabajo y mientras más trabajo realizado más potencia (Figura 3.8a).
- A medida que aumenta la relación agua/combustible, disminuye la generación de electricidad, porque disminuye la temperatura de la corriente y por tanto el valor calórico de la misma.

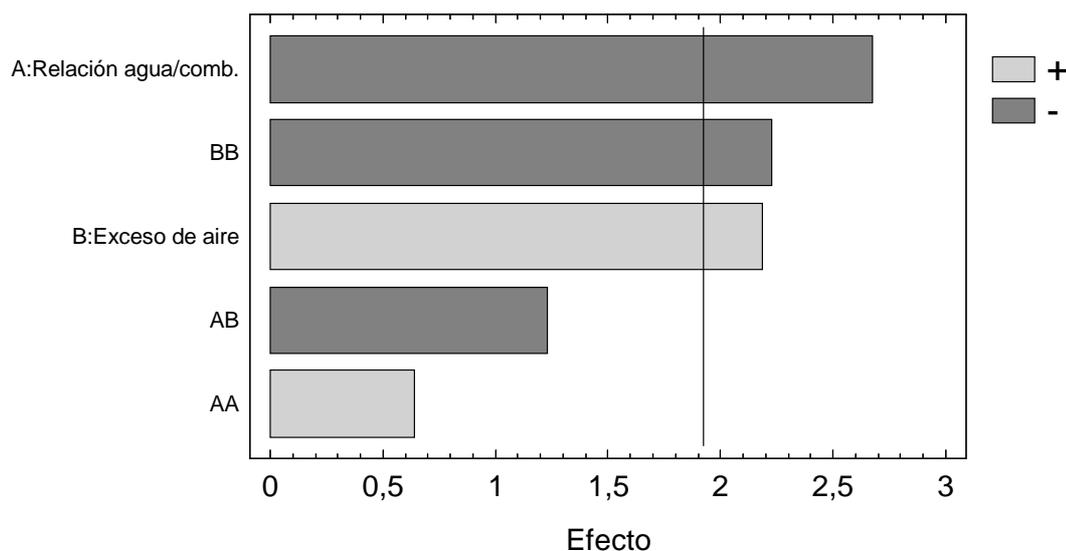


Figura 3.8 (b): Gráfico de Pareto para la variable NO_x.

En la figura 3.8 (b) se puede observar que la variable exceso de aire tiene una influencia positiva con respecto a la cantidad de NO_x, mientras que la variable relación agua/combustible tiene una influencia negativa.

Por lo que se puede concluir que:

- A medida que aumenta el exceso de aire, aumenta la cantidad de NO_x , porque hay más dióxígeno (O_2) libre, por lo que hay más formación de NO_x .
- A medida que aumenta la relación agua/ combustible, disminuye la cantidad de NO_x , porque el flujo de agua se encarga de disminuir la temperatura de la llama, por lo que disminuye los NO_x .

Posteriormente se hace un análisis de los gráficos de superficie de respuesta para la generación de electricidad y la cantidad de NO_x .

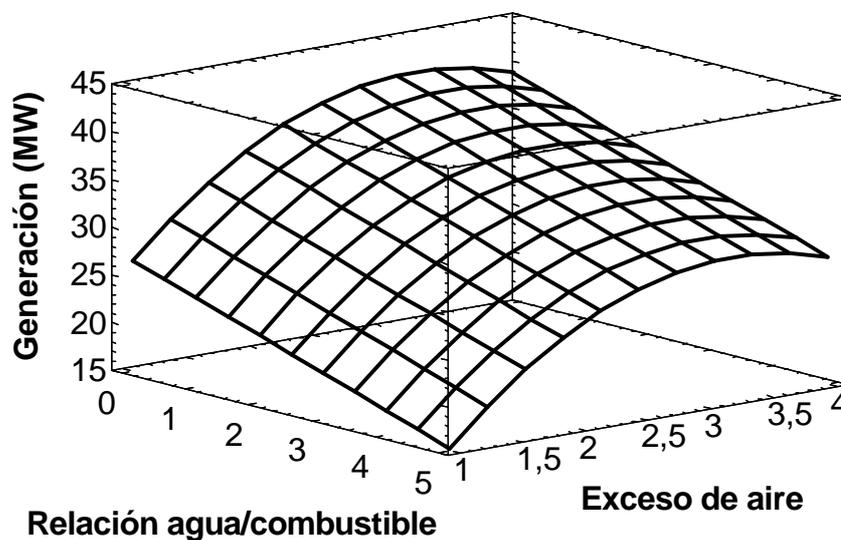


Figura 3.9 (a): Superficie de respuesta para la variable generación de electricidad.

En la figura 3.9 (a) se corrobora lo que se observa en los gráficos de Pareto a medida que aumenta la relación agua/ combustible, hay una disminución considerable de la potencia o generación de electricidad. Sin embargo a medida que aumenta el exceso de aire la potencia aumenta.

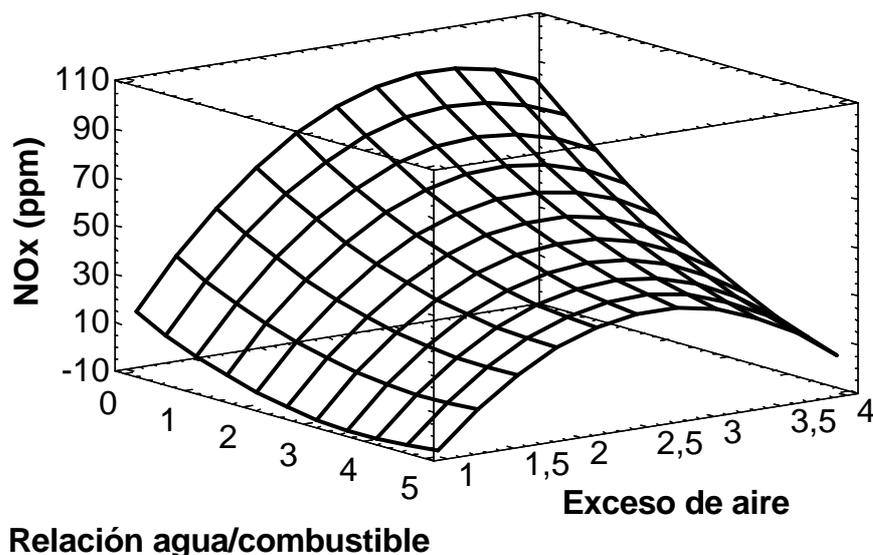


Figura 3.9 (b): Superficie de respuesta para la variable emisión de NO_x.

En la figura 3.9 (b) se puede observar que a medida que aumenta la relación agua/ combustible, hay una disminución considerable de las emisiones de NO_x, esta disminución es significativa hasta un determinado punto de la variable relación agua/ combustible, donde se puede observar que a partir de este punto la disminución de la cantidad de NO_x no es significativa, ya que la variación no es considerable.

Sin embargo a medida que aumenta el exceso de aire, las emisiones de NO_x aumentan hasta un punto determinado donde la cantidad de NO_x comienza a disminuir.

Posteriormente se realiza la optimización del proceso con el objetivo de reducir la cantidad de NO_x afectando lo menos posible la potencia.

Se determinan las ecuaciones de modelo y su respectivo coeficiente de determinación (R^2) de las variables generación de electricidad y cantidad de NO_x.

$$G(AC, EA) = 10,5883 - 2,288 \cdot AC + 18,9222 \cdot EA + 0,0008 \cdot AC^2 + 0,0226667 \cdot AC \cdot EA - 2,93556 \cdot EA^2 \quad (3.1)$$

$$R^2 = 100 \%$$

$$N(AC, EA) = -74,2328 - 9,018 \cdot AC + 105,241 \cdot EA + 1,6768 \cdot AC^2 - 3,828 \cdot AC \cdot EA - 16,36 \cdot EA^2 \quad (3.2)$$

$$R^2 = 86,19 \%$$

G: Generación de electricidad.

N: Cantidad de NO_x.

AC: Relación agua/ combustible.

EA: Exceso de aire.

Con los coeficientes de determinación (R^2) de cada una de las ecuaciones del modelo se analiza la correlación que existe entre las variables dependientes e independientes para la forma del modelo seleccionado, se observa que ambas ecuaciones de modelo tiene una buena correlación, resaltando la (R^2) para la generación de electricidad con un valor de 100%.

Con las ecuaciones de modelo resultantes se construye la función multiobjetivo para optimizar el proceso. La misma maximiza la variable potencia y minimiza la variable NO_x, de tal forma que se logre la mayor potencia posible con la mayor reducción de los NO_x.

Para la confección de esta función multiobjetivo se introduce la variable peso (P). A la misma se le asigna un valor determinado según la importancia de una variable respuesta con respecto a la otra.

En el caso en estudio la variable que se le asigna mayor peso es a la potencia, esto se debe a que se pretende reducir las emisiones de NO_x sin afectar la potencia de la planta.

Para la selección del valor del peso (P), se consulta el criterio de especialistas de la planta de ciclo combinado y de la Universidad de Matanzas.

Para la construcción de la función multiobjetivo, también es necesario determinar los valores máximos de las variables dependientes, en este caso potencia y emisiones de NO_x.

La ecuación de la función multiobjetivo se muestra a continuación:

$$\text{MAX: } FO(AC, EA) = \frac{P_G}{G_{\text{máx}}} G(AC, EA) - \frac{P_N}{N_{\text{máx}}} N(AC, EA) \quad (3.3)$$

$P_{(G, N)}$: Pesos.

$G_{\text{máx}}$: Generación de electricidad máxima.

$N_{\text{máx}}$: Cantidad de NO_x máxima.

Después de un análisis detallado se determina que los valores de los pesos, en una escala de 1 a 9 son los siguientes:

Peso para la potencia: 7

Peso para la cantidad de NO_x : 2

Los valores máximos de las variables dependientes son:

$G_{\text{máx}}$: 41.08075 MW

$N_{\text{máx}}$: 95.01641 ppm-v

La gráfica de superficie de respuesta para la función objetivo se muestra en la figura 3.10:

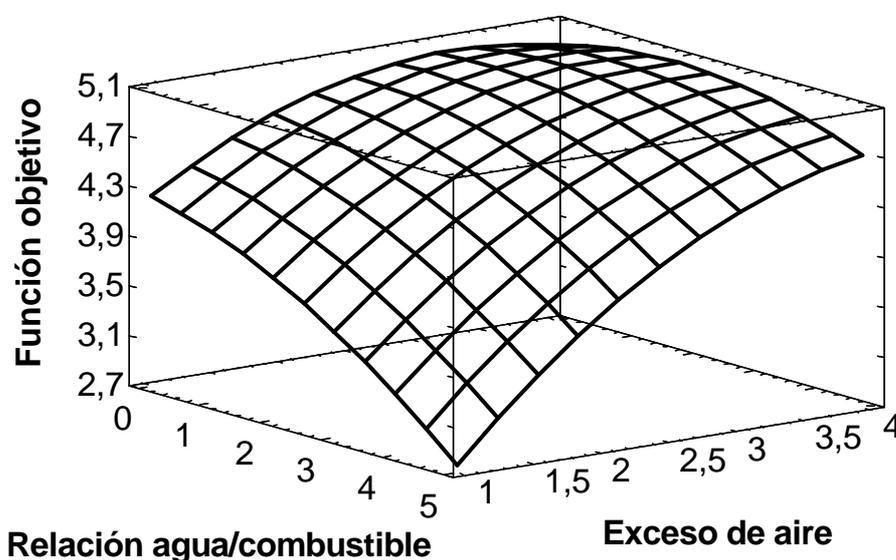


Figura 3.10: Superficie de respuesta para la función objetivo.

Como se puede observar en la gráfica de superficie de respuesta para la función objetivo que tanto para la variable relación agua/combustible como para la variable exceso de aire existe un valor óptimo.

El valor óptimo de la función se logra con un exceso de aire de 3.65 y una razón agua/combustible de 1.54, por lo que se cumple con lo planteado por Moore (1996), que la relación agua /combustible que se establece es de 1-2.

Este resultado se puede observar en la figura 3.11.

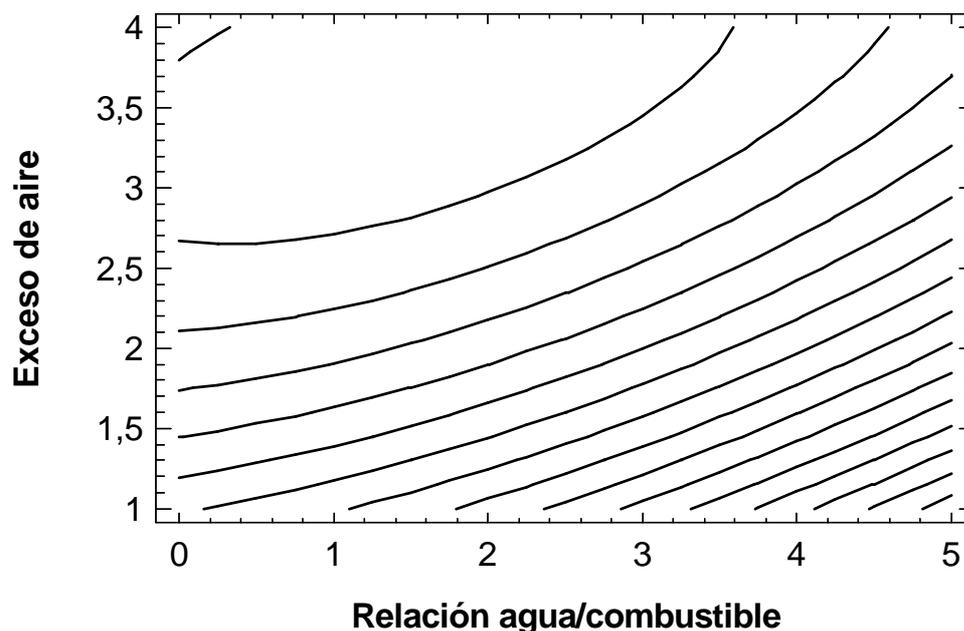


Figura 3.11: Valores óptimos de las variables.

La figura 3.11 corrobora que los valores óptimos de las variables para lograr una máxima reducción de NO_x , afectando lo menos posible la potencia son: Exceso de aire de 3.65 y la razón agua/combustible de 1.54.

Los valores óptimos de la función objetivo corresponden con los siguientes valores para las variables respuestas, es decir para la potencia en MW y para las emisiones de NO_x en ppm-v:

G: 37.12 MW

N: 60.35 ppm-v

Los valores óptimos de las variables exceso de aire y relación agua/combustible se implementan en el modelo de simulación para conocer el valor de las variables respuestas G y N.

G: 35.96 MW

N: 53.22 ppm-v

A continuación se realiza una tabla comparativa con los resultados de la optimización y la respuesta del modelo de simulación con modificación.

Tabla 3.6: Comparación entre los resultados de la optimización y la respuesta del modelo de simulación con modificación.

Variables	Resultados de la optimización	Respuesta del modelo de simulación con modificación	Diferencia
Generación de electricidad	37.12 MW	35.96 MW	1.16 MW
Emisiones de NO _x	60.35 ppm-v	53.22 ppm-v	7.13 ppm-v

Como se puede observar en la tabla anterior la diferencia entre los resultados de la optimización y la respuesta del modelo de simulación con modificación para cada variable respuesta (G y N), son aceptables, debido a que la diferencia entre ellos es pequeña.

Una vez que se realiza la optimización se compara en la tabla 3.7 las variables respuestas del modelo de simulación con modificación, con los valores que se obtienen en el caso base.

Tabla 3.7: Comparación entre la respuesta del modelo de simulación con modificación y los valores que se obtienen en el caso base.

Variables	Resultados del caso base	Respuesta del modelo de simulación con modificación	Diferencia
Generación de electricidad	39.57 MW	35.96 MW	3.61 MW
Emisiones de NO _x	105 ppm-v	53.22 ppm-v	51.78 ppm-v

Como se observa en la tabla 3.7 la diferencia entre los valores que se obtienen en el caso base con respecto a los valores del modelo de simulación con modificación, para la variable generación de electricidad no son tan significativos, ya que se obtiene una diferencia de 3.61 MW, que es pequeña. Sin embargo con respecto a la variable emisión de NO_x se obtiene una

diferencia elevada de 51.78 ppm-v, por lo que hay una reducción significativa de las emisiones de NO_x, cumpliéndose así con la alternativa propuesta para la reducción de las emisiones de NO_x.

Según los resultados de la optimización la reducción máxima de NO_x fue de un 40% para un 5% de pérdidas de la potencia, este resultado corrobora lo planteado en el análisis de la tabla 3.7.

Con los resultados que se obtiene en la optimización se comprueba que con la aplicación del tratamiento primario o tratamiento en la combustión: inyección de agua, se logran reducciones de los NO_x de un 40%, por lo que cumple con lo que plantea (Forzatti and Lietti, 1996) que con los tratamientos primarios se logran reducciones hasta un 50 % o 60% de las emisiones.

3.4 Valoración económica.

Se realiza la valoración económica de las externalidades siguiendo la metodología planteada en el capítulo 2, esta metodología se aplica para la simulación de la planta de ciclo combinado de turbina de gas antes de la modificación que se propone y después de la modificación.

Los contaminantes que se analizan son los NO_x. A continuación se realiza la valoración de las externalidades para las emisiones de NO_x.

- Antes de la modificación (caso base):

Datos:

Total de emisiones de NO_x (E_S): 64.04 kg/h =0.06404 ton/h

Generación de electricidad: 39.57 MW

Precio de la emisión de NO_x (P_S): 6414 €/ton (euros/ toneladas) = 8081USD/ton (dóhres/ toneladas) según Imperial College London (2008)

$$VM_{i,c} = \sum_{S=1}^n E_S \times P_S = 517.50 \text{ USD/h}$$

$$X_{i,c} = \frac{VM_{i,c}}{MWh_{i,c}} = 13.07 \text{ USD/ MW}$$

- Después de la modificación:

Datos:

Total de emisiones de NO_x(E_S): 44.82 kg/h =0.04482 ton/h

Generación de electricidad: 35.96 MW

Precio de la emisión de NO_x (P_S): 6414 €/ton (euros/ toneladas) = 8081USD/ton (dólares/ toneladas) según Imperial College London (2008)

$$VM_{i,c} = \sum_{S=1}^n E_S \times P_S = 362.19 \text{ USD/h}$$

$$X_{i,c} = \frac{VM_{i,c}}{MWh_{i,c}} = 10.07 \text{ USD}$$

Como se puede observar en los resultados anteriores el valor en dólares por MWh ($X_{i,c}$) de la externalidad en cuanto las emisiones de NO_x, después de la modificación es menor que para el caso base, por lo se comprueba que con las externalidades después de la modificación hay un ahorro de 3 dólares por MWh de externalidad, por lo que es factible utilizar el caso en estudio después de la modificación.

3.5 Conclusiones Parciales del Capítulo 3.

1. Se obtiene el modelo de simulación que representa al ciclo de gas de la planta de ciclo combinado con errores menores de un 10% y con una respuesta lógica a los cambios a las variables de entrada.
2. Del análisis de sensibilidad que se le realiza al caso base se obtiene que a medida que aumenta el flujo de gas y aumenta el % de división, aumenta la potencia del ciclo combinado.
3. La propuesta de alternativa para la reducción de las emisiones de NO_x que se realiza es la utilización del método primario de inyección de agua, con este método se logra reducir hasta un 40% las emisiones NO_x, con un 5% de pérdida de la potencia del ciclo combinado
4. Con la propuesta de alternativa que se realiza se logra un ahorro de 3 dólares por MWh de externalidad en cuanto las emisiones de NO_x.

Conclusiones

1. Se valida la hipótesis ya que se logra la reducción de las emisiones de NO_x a la atmósfera evaluando una técnica de tratamiento primario.
2. Se obtiene el modelo de simulación que representa al ciclo de gas de la planta de ciclo combinado con errores menores de un 10% y con una respuesta lógica a los cambios a las variables de entrada.
3. La propuesta de alternativa para la reducción de las emisiones de NO_x que se realiza es la utilización del método primario de inyección de agua, con este método se logra reducir hasta un 40% las emisiones NO_x, con un 5% de pérdida de la potencia del ciclo combinado.
4. Con la propuesta de alternativa que se realiza se logra un ahorro de 3 dólares por MWh de externalidad en cuanto las emisiones de NO_x.

Recomendaciones

- Se recomienda valorar otras alternativas para disminuir las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) en plantas de ciclo combinado.

Bibliografía

1. Alfonso, E. 2009. Obtención del modelo de simulación de una planta de tratamiento de gas acompañante del petróleo. Tesis presentada en opción al título de Ingeniero Químico, Matanzas. Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”.
2. Arora, J. 2004. Introduction to optimum design. Elsevier Inc.
3. Aspen Technology. 2008a. *Aspen HYSYS Documentation and Operations Guide*.
4. Aspen Technology. 2008b. *Aspen Plus Documentation and Operations Guide*.
5. Baukal, Ch., 2005. Everything You Need to Know About NOx. *www.metalfinishing.com*, November, 18-24.
6. Bejan, A., Tsatsaronis, G., Moran, M., 1996. Thermal Design and Optimization, New York.
7. Bértiz, P. 2003. Cuba y las fuentes renovables de energía. *Energía y Tú. CUBASOLAR*. No 21. p. 72-79.
8. Blanco, J., Bahamonde, A.; Álvarez, E.; Ávila, P.; 1998. Eliminación de NOX en gases de combustión. Reducción Catalítica Selectiva, *Catálisis Today* 42, 85-92
9. Boehm, R. F., 1997. Developments in the Design of Thermal Systems.
10. Boyce, M. P., 2006. Gas Turbine Engineering Handbook, Third Edition, Gulf Professional Publishing, 955 p., 0-88-415-732-6.
11. Brooks, F., 1995. Performance Curves. General Electric.
12. Brooks, F., 2000. GE Gas Turbine Performance Characteristics. GE Power Systems. New York, USA.
13. Cârdu, M.; Baica, M., 2001. Gas Turbine Installation with Total Water Injection in the Combustion Chamber, *Energy Conversion and Management*, 2395-2404.
14. Carlson, E., 1996. Don't Gamble with Physical Properties for Simulations. *Chemical Engineering Progress*, vol. October.
15. Chávez, I., 2000. Desarrollo en Cuba de la energía solar fotovoltaica, *Revista Energía y tú*, CUBASOLAR, No 10, p 15 - 18.

16. Chemstations, 2006. *CHEMCAD*, Chemstations Co. [on line]. [consultado Noviembre, 2010]. Disponible en <http://www.chemstations.net/products>.
17. Cutlip, M.B.; Shacham, M., 1999. Problem solving in chemical engineering with numerical methods, Prentice Hall, PTR, Upped Saddle River, NJ (USA), ISBN 0-13-862566-2, 458 p.
18. Díaz, Y., 2007. Desarrollo de un Modelo de simulación para la evaluación de ciclo de caldera de gas usando un simulador de proceso, Tesis presentada en opción al grado de Máster en termo energética, Universidad de Matanzas, Cuba.
19. Dijkstra, J. W., 2001. Analysis and Feasibility of Advanced Gas Turbine Cycles and Applications, The partial oxidation gas turbine and the gas turbine with air bottoming cycle.
20. ELCOGAS, 2001. Libro *IGCC Puertollano*. A clean coal gasification power plan, Febrero 2001.
21. Energy Nexus Group. , 2002. Technology Characterization: Gas Turbines, Prepared for: Environmental Protection Agency Climate Protection Partnership, Arlington, Virginia.
22. EPA, 2002. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, EPA Air Pollution Control Cost Manual ,Section 4 ,Chapter 2, EPA 452/B-02-001, <http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/cs4-2ch2.pdf>
23. Frank, 1979. Shortcuts for Distillation Design, *Chemical Engineerin*
24. Forzatti, P; Lietti, L., 1996. *Heterogeneous Chemistry Reviews*. 3, p 33-51.
25. Forzatti P.; Lietti, L.; Tronconi E., 2002. Nitrogen oxides removal: industrial, in Encyclopedia of Catalysis, 1st ed., Horvath, I.T., Ed., Wiley, New York.
26. Ghazikhani, M.; Manshoori, N. ; Tafazoli, D., 2002. Investigation of Steam Injection in GE-F5 b Gas Turbine, B.S. Thesis, Dept. of Mechanical Engineering, Ferdowsi University of Mashad, Mashad, IRAN.
27. Ghazikhani, M. ; Manshoori, N. ; Tafazoli, D.,2003. Investigation of Ambient Temperature on GE-F5 Gas Turbine Performance, *Iranian Journal of Energy*, Vol. 7, pp. 7-15
28. Gómez-García, M.A.; Pitchon, V.; Kiennemann, A., 2005a. Pollution by nitrogen oxides: an approach to NOX abatement by using sorbing catalytic materials. *Environment International*, 31, 445-467.

29. Gómez-García, M.A., 2005b. Absorption - réduction des NOx provenant d'installations fixes sur systèmes catalytiques HPW -métal supportés. Tesis Doctoral. Universidad Louis Pasteur de Estrasburgo.
30. Himmelblau, D, 1997. Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química, Sexta Edición Prentice-Hall Hispanoamericana.
31. Holt, N., 2000. *Gasification Technology Status – August 2002*. EPRI
32. Imperial College London. 2008. Outline instructions for calculating emissions and associated costs and impacts. London: University of Westminster.
33. Ishikawa, M.; Uchida, S.; Okada, K.; Hiramoto, K.; XiuFu, X., 2003. Mitsubishi F Gas Turbine Combined Cycle Operating Experience.
34. Janssen, F. J., 1997. Environmental Catalysis: Stationary Sources. En *Handbook of Heterogeneous Catalyst*. Vol. 1. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 1633-1668.
35. Kaarsberg, T.; Elliott, R. N., 2001. Combined Heat and Power: Saving Energy and the Environment. [on line]. [consultado Febrero, 2008]. Disponible en <http://www.nemw.org/ERheatpower.htm>
36. Kelhofer, R.H., et al, 1999. Combined-cycle gas & steam turbine power plants. PennWell.
37. Kessel, G. 2012. Metodología para valorar externalidades asociadas con la generación de electricidad en México. Secretaría de Energía de México.
38. López-Cerezo, J. A.; Martín-Gordillo, M., 2002. Evaluación de tecnologías en contexto social. En *Tecnología, Civilización y Barbarie*. José Manuel de Cózar (Ed.). Anthropos Editorial. España.
39. López, Y., 2007. Desarrollo de un modelo riguroso para el control operacional de un ciclo de vapor, Tesis presentada en opción al grado de Máster en Termo energética, Universidad de Matanzas, Cuba.
40. MacKinnon, D. J., 1974. Nitric oxide formation at high temperature. *Air Pollution Control Ass. J.*, March 1974, 24(3), 237–239.
41. Madugula, R., 2004. Cycling of Combined-Cycle Plants.
42. Mohanty, K.K., 2003. The near term energy challenge. *AIChE Journal*, pp 2454 -2460.

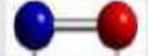
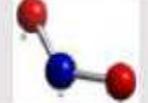
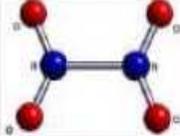
43. Montes de Oca, L., 2007. Desarrollo de un modelo de simulación para la evaluación de una caldera de recuperación de calor usando un simulador de procesos, Tesis presentada en opción al título de *máster* en Termoenergética Industrial, Centro de Estudio de Combustión y Energía, Universidad de Matanzas, Cuba.
44. Moore, MJ; 1996. NO_x emission control in gas turbines for combined cycle gas turbine plant, Proc Instn Mech Engrs, Vol 211, Part A., pp 43-52.
45. Narula, R. G.; Massy, M.; Singh, J.; Power, B., 2002. Design Considerations for Combined Cycle Plants for the Deregulated Market-An EPC Contractor's Perspective, Amsterdam, the Netherlands, ASME Turbo Expo 2002.
46. Nessler, H.; Preiss, R.; Eisenkolb, R., 2001. Developments in HRSG Technology, Conference Birmingham, UK. The 7th Annual Industrial & Power Gas Turbine O&M.
47. Ortega, D., 2010. Obtención de un modelo de simulación riguroso para la toma de decisiones en un Ciclo Combinado de Turbina de Gas, Tesis presentada en opción al título de Ingeniero Químico, Matanzas, Universidad de Matanzas "Camilo Cienfuegos".
48. Osorio- Viana, Wilmar, 2007. Nuevo proceso para la reducción catalítica selectiva de NO_x provenientes de fuentes fijas industriales, Tesis de maestría para optar al título de Magíster en Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales.
49. Pavri, R.; Moore, MJ., 2001. G. Gas Turbine Emissions and Control. GE Power systems. Atlanta, USA.
50. Pereira, C.J., 1999. Environmentally friendly processes. *Chemical Engineering Science*, 54, 1959-1973.
51. Perhac, R.M., 1989. Environmental effects of nitrogen oxides, Symposium on Stationary Combustion Nitrogen Oxide Control, Report GS6423- Vol.1, Electric Power Research Institute.
52. Petrides, D; et al., 2002. The Role of Process Simulation in Pharmaceutical Process Development and Product Commercialization, *Pharmaceutical Engineering*, January/February 2002, Vol. 22 No. 1.
53. Ramachandran, B.; Hermann, R.G.; Choi, S.; Stenger, H.G.; Lyman, C.E.; Sale, J.W., 2000. Testing zeolite SCR catalyst under protocol conditions for NO_x abatement from stationary emission sources, *Catalysis Today*, 55, 281-290.

54. Rodríguez, N., 2001. Informática Aplicada a la Ingeniería de Procesos I: Modelado y Optimización, Rosario, Argentina, Universidad Tecnológica Nacional.
55. Scenna, N., 1999. Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos, Argentina, Universidad Tecnológica Nacional.
56. Schnelle, K.B.; Brown, C.A., 2002. Air pollution control technology handbook. CRC press.
57. *Scientific American*, 2006. "Energy solutions for a sustainable world". Special Issue, 295, 3. Scientific American, Inc.
58. Segal, 2003. *EndResult*. [on line]. [consultado Octubre, 2010]. Disponible en: <http://www.endresult.com>
59. Seinfeld .E, 1978. Contaminación Atmosférica, Ed. McGraw-Hill.
60. Sikdar, S., 2003. Sustainable development and sustainability metrics. *AIChE Journal*, 49, 8, 1928-1932.
61. Song, Ch., 2002. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: challenges and opportunities for sustainable development in the 21st century, *Catalysis Today*, 77, 17-49.
62. Spath, Pamela L.; Mann, Margaret K. , 2000. Life Cycle Assessment of a Natural Gas Combined-Cycle Power Generation System, NREL/TP-570-27715, September 2000
63. Spedding, D.J., 1981. Contaminación atmosférica. Editorial Reverté, S.A. España.
64. St-pierre, J.; Wilkinson, D.P., 2001. Fuel cells: a new, efficient and cleaner power source, *AIChE Journal*, 2001, 47, 7, 1482-1486.
65. Treviño Coca, M., 2003. "Tecnología de gasificación integrada en ciclo combinado: GICC", Club Español de la Energía, ELCOGAS, España 2003.
66. Tsatsaronis, G., 2007, Definitions and nomenclature in exergy analysis and exergoeconomics, *Energy*. Vol. 32, No. 4, p 249 - 253.
67. Villaseñor, José. 2010. Contaminación atmosférica: Eliminación de los NO_x, Curso para Ingenieros Químicos, UCLM(Universidad de Castilla la Mancha).
Disponible en: <http://www.uclm.es/profesorado/jvillaseñor/esp/contatm/tema2-NOx.pdf>
68. Wark, K; Warner, C., 2004. Contaminación del aire, origen y control, LIMUSA, Noriega Editores.

69. Wendt, J.O.L.; Linak, W.P.; Groff, P.W.; Srivastava, R.K., 2001. Hybrid SNCR- SCR NO_x control: modelling and experiment, *AIChE Journal*, , 47,11.
70. WinSim, 2004. *Design II*. WinSim Inc. [on line]. [consultado Febrero, 2008]. Disponible en [http: www.winsim.com](http://www.winsim.com).
71. WinSim, 2006. *DESIGN II 8.31*. WinSim Inc. [on line]. [consultado Febrero, 2008]. Disponible en [http: www.winsim.com/products/html](http://www.winsim.com/products/html)
72. Wood,S.C., 1994. Selt the righth NOX control technology, *Chemical Engineering Progress*, January, 32-38.
73. Zeldovich, Ya. B, 1946. The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. *Acta Physicochimica USSR*, 21, 577–628.

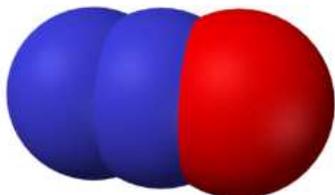
Anexos:

Anexo 1: Características de los NO_x.

Nombre	Fórmula	Estructura	Descripción
<i>Óxido nitroso</i>	N ₂ O		C _{∞v} Gas incoloro, inodoro, no reactivo y muy estable en la atmósfera (vida media de 110-168 años).
<i>Oxido nítrico</i>	NO		C _{∞v} Gas tóxico, incoloro, inodoro y no inflamable
<i>Dióxido de nitrógeno</i>	NO ₂		C _{2v} Se encuentran en equilibrio. NO ₂ , pardo, paramagnético; N ₂ O ₄ , incoloro, diamagnético.
<i>Tetróxido de dinitrógeno</i>	N ₂ O ₄		D _{2h}
<i>Trióxido de dinitrógeno</i>	N ₂ O ₃		C _s Sólo estable en estado sólido, p.f. -102 °C. Azul pálido.
<i>Pentóxido de dinitrógeno</i>	N ₂ O ₅		C _{2v} Sólido blanco, se descompone fácilmente en NO ₂ y O ₂

• Grupo principal (NO_x):
N₂O
NO (90%)
NO₂

Anexo 2: Óxido de nitrógeno (I)



Óxido de nitrógeno (I)

Nombre (IUPAC) sistemático

Monóxido de dinitrógeno

General

Otros nombres	Óxido de nitrógeno (I)
	Óxido nitroso
	Gas hilarante
	Gas de la risa
	Protóxido de nitrógeno
	Anhídrido nitroso
	Óxido jaloso
E-942	
Azo-óxido	

Fórmula semidesarrollada N₂O

Fórmula molecular n/d

Identificadores

Número CAS [10024-97-2](#)

Propiedades físicas

<u>Estado de agregación</u>	Gas
<u>Apariencia</u>	Gas incoloro
<u>Densidad</u>	1.2228 kg/m ³ ; 0,0012228 g/cm ³
<u>Masa molar</u>	44,01 g/mol
<u>Punto de fusión</u>	182,29 K (-90,86 °C)
<u>Punto de ebullición</u>	184,67 K (-88,48 °C)

Temperatura crítica 309,6 K (°C)

Propiedades químicas

Solubilidad en agua 0,112 g en 100 g de agua

Compuestos relacionados

Óxidos de nitrógeno relacionados Óxido de nitrógeno (II), óxido de nitrógeno (IV), óxido de nitrógeno (VI), tetróxido de dinitrógeno, óxido de nitrógeno (V)

Ácidos relacionados Ácido hiponitroso, Ácido nitroso, ácido nítrico

Termoquímica

$\Delta_f H_{\text{gas}}^0$ 82,05 kJ/mol

$S_{\text{gas, 1 bar}}^0$ 219,96 J·mol⁻¹·K⁻¹

Peligrosidad

NFPA 704



Riesgos

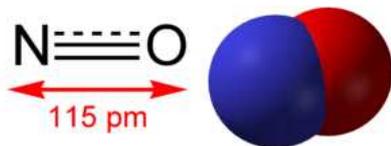
Inhalación Puede causar asfixia.

Piel Peligroso comprimido o criogénico.

Ojos Peligroso comprimido o criogénico.

Valores en el SI y en condiciones normales (0 °C y 1 atm), salvo que se indique lo contrario.
Exenciones y referencias

Anexo 3: Óxido de nitrógeno (II)



Óxido de nitrógeno (II)

Nombre (IUPAC) sistemático

Óxido de nitrógeno(II)

General

Otros nombres	Monóxido de nitrógeno Óxido nítrico
Fórmula semidesarrollada	<u>NO</u>
Fórmula molecular	n/d

Identificadores

Número CAS 10102-43-9

Propiedades físicas

<u>Estado de agregación</u>	Gas
<u>Apariencia</u>	Gas incoloro
<u>Densidad</u>	1.03 <u>kg/m³</u> ; 0,00103 <u>g/cm³</u>
<u>Masa molar</u>	30,01 <u>g/mol</u>
<u>Punto de fusión</u>	109,5 K (-163,65 °C)
<u>Punto de ebullición</u>	121 K (-152,15 °C)
<u>Temperatura crítica</u>	180 K (°C)

Propiedades químicas

<u>Solubilidad en agua</u>	0,0056 g
<u>Momento dipolar</u>	0,15 <u>D</u>

Compuestos relacionados

Óxidos de nitrógeno relacionados	<u>Óxido nitroso</u>
	<u>Dióxido denitrógeno</u>
	<u>Trióxido de dinitrógeno</u>
	<u>Tetróxido de dinitrógeno</u>
	<u>Pentóxido de dinitrógeno</u>
Ácidos relacionados	<u>Ácido nitroso</u>
	<u>Ácido nítrico</u>

Termoquímica

$\Delta_f H^0_{\text{gas}}$	90 kJ/mol
$\Delta_f H^0_{\text{líquido}}$	87,7 kJ/mol
$S^0_{\text{gas, 1 bar}}$	211 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹

Peligrosidad

NFPA 704



Frases R R23, R24, R25, R34, R44

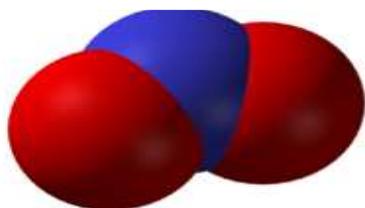
Frases S S23, S36
, S37, S39

Riesgos

Ingestión	Usado en medicina, pero las sobredosis son perjudiciales.
Inhalación	Peligroso, puede ser fatal.
Piel	Irritante.
Ojos	Puede causar irritación.

Valores en el SI y en condiciones normales (0 °C y 1 atm), salvo que se indique lo contrario.
Exenciones y referencias

Anexo 4: Óxido de nitrógeno (IV)



Óxido de nitrógeno (IV)

Nombre (IUPAC) sistemático

Óxido de nitrógeno (IV)

General

Otros nombres Dióxido de nitrógeno

Fórmula semidesarrollada NO₂

Fórmula molecular n/d

Identificadores

Número CAS n/d

Propiedades físicas

Estado de agregación Gas

Apariencia Marrón-amarillento

Densidad 1.449 kg/m³; 0,001449 g/cm³

Masa molar 46,1 g/mol

Punto de fusión K (-11.20 °C)

Punto de ebullición K (21.2 °C)

Propiedades químicas

Solubilidad en agua n/d

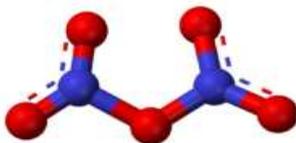
Compuestos relacionados

Óxidos [Óxidos de nitrógeno](#)

Valores en el SI y en condiciones normales

(0 °C y 1 atm), salvo que se indique lo contrario.
Exenciones y referencias

Anexo 5: Óxido de nitrógeno (V).



Óxido de nitrógeno (V)

Nombre (IUPAC) sistemático

Óxido de nitrógeno (V)

General

Otros nombres	Pentóxido de dinitrogeno Óxido de nitrógeno (V) Anhídrido nítrico
<u>Fórmula</u> semidesarrollada	N ₂ O ₅
Fórmula molecular	n/d

Identificadores

Número CAS n/d

Propiedades físicas

<u>Estado de agregación</u>	Sólido
<u>Apariencia</u>	blanco
<u>Densidad</u>	n/d
<u>Masa molar</u>	108,01 g/mol
<u>Punto de fusión</u>	303 K (30 °C)
<u>Punto de ebullición</u>	K (-273,15 °C)

Propiedades químicas

Solubilidad en agua Sí

Peligrosidad

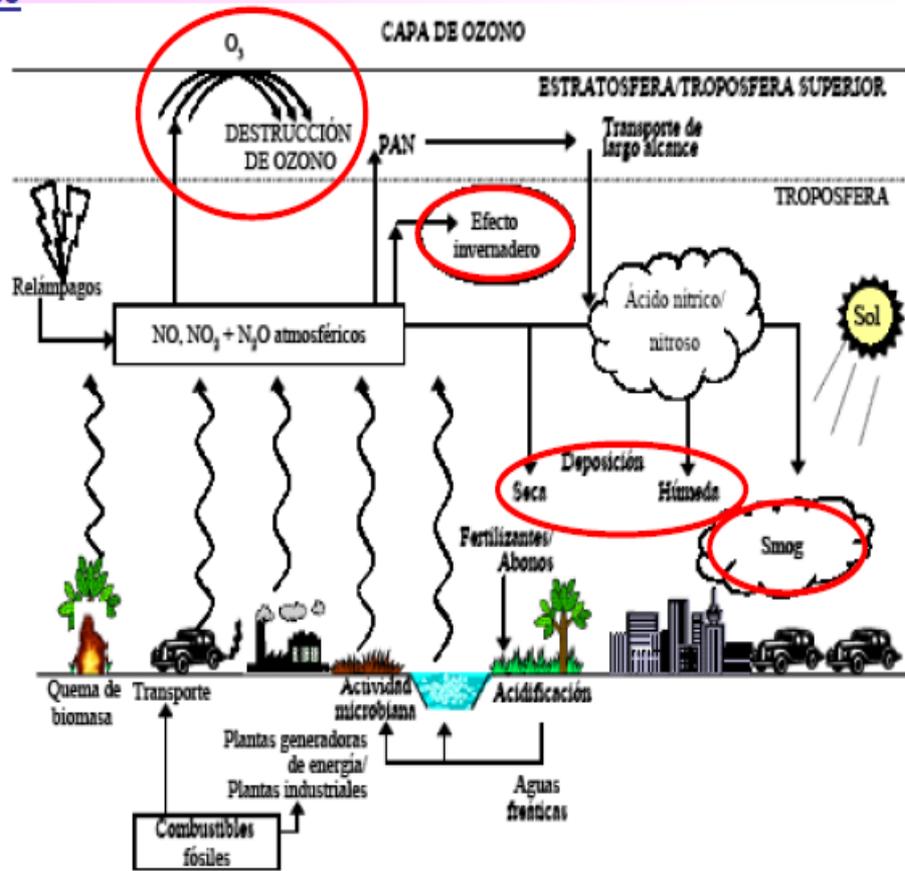


NFPA 704

Valores en el SI y en condiciones normales
(0 °C y 1 atm), salvo que se indique lo contrario.
Exenciones y referencias

Anexo 6: Efectos de los NOx a la atmósfera.

Efectos



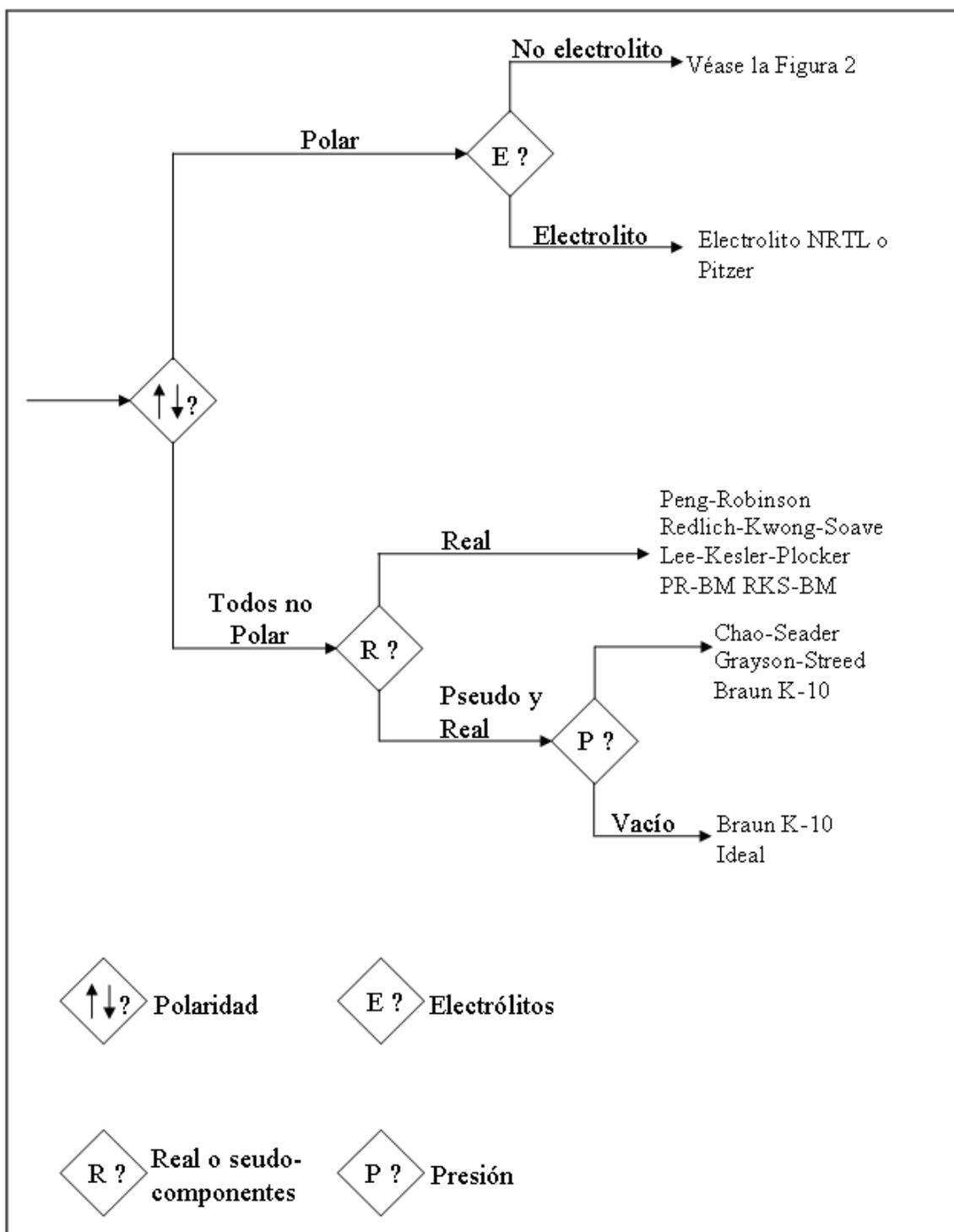
N_2O : gas efecto invernadero

NO , NO_2 : lluvia ácida, "smog" fotoquímico. destrucción ozono

Anexo 7: Características prácticas de las tecnologías de reducción selectiva para control de NO_x provenientes de fuentes fijas (Wood, 1994)

Técnica	Ventajas	Desventajas	Impactos	Aplicabilidad	Reducción de NO_x
Reducción Catalítica Selectiva (RCS)	Alta remoción de NO_x	Altos costos de capital; Altos costos operativos; Exige montaje de tuberías; Grandes volúmenes de reactor.	Gran espacio de instalación; Emisiones de amoníaco (NH_3) no convertido; Disposición de materiales peligrosos.	Combustibles gaseosos y combustibles líquidos y sólidos con bajo contenido de azufre	70- 90%
Reducción No catalítica Selectiva -Inyección de Urea	Bajos costos de capital; Sistema relativamente simple; Remoción de NO_x moderada; Químicos no tóxicos; Bajas necesidades energéticas.	Dependiente de la temperatura; El diseño debe considerar las condiciones de operación y el diseño del quemador; La reducción de los NO_x disminuirá a menos cargas.	Geometría del horno y tiempos de residencia; Perfil de temperatura.	Todos los combustibles.	25- 50%
Reducción No catalítica Selectiva -Inyección de amoníaco(de NO_x térmico)	Costos operativos moderados; Remoción de NO_x moderada.	Costos de capital moderadamente altos; Manipulación de amoníaco; Sistemas de almacenamiento; vaporización e inyección.	Geometría del horno y tiempos de residencia; Perfil de temperatura.	Todos los combustibles.	25- 50%

Anexo 9: Árbol de decisión para la selección de la termodinámica.



Anexo 10: Criterios para la selección del modelo termodinámico.

Para los criterios siguientes en la medida que nos desplazamos hacia abajo disminuye el grado de idealidad.

- Las mezclas de isómeros usualmente forman soluciones ideales.
- Mezclas de hidrocarburos alifáticos de punto de ebullición cercanos pueden ser consideradas ideales por debajo de una presión de 10 atm.
- Mezclas de compuestos similares en peso molecular y estructura con frecuencia no se desvían de manera importante de la idealidad (Compuestos con anillo, insaturados, naftenos, etc.)
- Mezclas de alifáticos simples con compuestos aromáticos se desvían moderadamente de la idealidad.
- Componentes “Inertes-Inertes” tales como CO₂, H₂S, H₂, N₂, etc., presentes en mezclas de componentes más pesados, tienden a comportarse no idealmente con respecto a los otros componentes.
- Mezclas de componentes polares y no polares son siempre altamente no ideales.
- Las mezclas azeotrópicas y la separación de fases representan el grado más alto de no idealidad.

Anexo 11: Análisis de varianza para la potencia

Analysis of Variance for Potencia

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A: Flujo de gas	3864.34	1	3864.34	26406998.74	0.0000
B: % División	0.0260233	1	0.0260233	177.83	0.0002
AA	0.159729	1	0.159729	1091.51	0.0000
AB	0.007225	1	0.007225	49.37	0.0022
BB	0.00129916	1	0.00129916	8.88	0.0408
Total error	0.000585351	4	0.000146338		

Total (corr.)	3864.55	9			
---------------	---------	---	--	--	--

R-squared = 100.0 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 100.0 percent

Standard Error of Est. = 0.012097

Mean absolute error = 0.00540657

Durbin-Watson statistic = 1.49632 (P=0.1900)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.251044

