



Universidad Nacional Autónoma  
de México

Facultad de Estudios Superiores Zaragoza

IMPLEMENTACIÓN DE ZEOLITAS PARA LA  
CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EN EL PROCESO DE  
ELABORACIÓN DE CEMENTO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

TEJEDA LUNA ALBERTO



DIRECTOR:

M.I Cuauhtémoc Lagos Chávez

Ciudad de México, 2019.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Agradecimientos.**

*A mi padre y madre Antonio Tejeda López y Roció Luna Osorio, quienes me dieron el mejor regalo que se le puede otorgar a un hijo, la educación. Gracias por todo su apoyo, cariño y comprensión. Sé que estarán muy orgullosos de esta labor que empezaron.*

*A mi tía Maribel Luna Osorio y mi abuela María Loreto, gracias por su cariño y por cuidar de mí, por inculcarme valores, por todo su amor. Gracias por jugar un papel muy especial en mi vida.*

*A mis profesores y amigos Maestra Xóchitl Ramírez y José Luis Leyva, quienes me ayudaron a ingresar a la Máxima casa de estudios y creyeron en mí. Muchas gracias por todas esas tardes de estudio, por sus consejos y por ser unos grandes amigos.*

*A mi director de Tesis, Maestro en ingeniería ambiental Cuauhtémoc Lagos Chaves por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo, por su confianza y sus enseñanzas, sobre todo por darme la motivación y despertar mi interés en el área de transferencia de calor y el sector ambiental.*

*Un especial agradecimiento a mi profesor y amigo el M. en I. Jesús Almazán por sus grandes consejos, enseñanzas y paciencia, gracias por su contribución valiosa a este trabajo, una persona muy alegre que a pesar de que lo conocí ya tarde jamás me negó su ayuda, estoy en deuda con usted profesor.*

*Un agradecimiento muy especial a mi jurado:*

*Dr. Rafael Sánchez Drizo.*

*I.Q Arturo Enrique Méndez.*

*M en E. Víctor Hugo Romo.*

*Gracias por sus grandes y valiosas contribuciones a este trabajo.*

*A mi profesora Luz Elena Palacios, excelente persona y profesora del “Colegio de Bachilleres Plantel 10 Aeropuerto” con quien hice una amistad muy bonita y recibí grandes consejos.*

*Y por último a mi querida Universidad la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, por ofrecerme la oportunidad de estudiar dentro de sus recintos y brindarme una educación superior de calidad, además por darme grandes amistades y permitirme conocer excelentes profesores de quienes aprendí demasiado.*

***Dedicatorias.***

***A mis padres: Antonio Tejada y Roció Luna***

***A mi hijo Diego Isaac Tejada Hernández, por ser el motor que me impulsa a seguir adelante.***

***A mi tía y abuela, Maribel Luna y María Loreto.***

***A mis amigos José Luis Leyva y Xóchitl Ramírez.***

***A mis amigos Rubén Ortega, Víctor Reyes, Uriel Pérez y Mónica Patricia. con quienes compartí excelentes momentos inolvidables, tardes y noches de estudio, y quienes me vieron reír, llorar y me dieron buenos consejos.***

***Con cariño a Karolina Hernández. Gracias por tu apoyo y comprensión. Gracias por cuidar de Dieguin.***

# INDICE

Resumen. ....	10
Introducción. ....	12
<b>CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO. ....</b>	<b>15</b>
1.1 Estructura de la industria cementera en México. ....	16
1.2.1 Proyección general actual y futura. ....	20
1.2.2 Producción futura. ....	21
1.3 El CO <sub>2</sub> en la industria cementera. ....	22
1.4 Sustentabilidad ambiental en la industria del cemento. ....	24
1.4.1 Impactos negativos. ....	25
<b>CAPÍTULO 2: PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO Y FORMACIÓN DE CO<sub>2</sub></b> .....	<b>28</b>
2.1 Proceso de producción de cemento. ....	29
2.1.1 Proceso en vía seca. ....	29
2.1.2 Proceso en vía semi seca. ....	30
2.1.3 Proceso en vía húmeda. ....	30
2.1.4 Proceso en vía semi húmeda. ....	31
2.2 Descripción del proceso de producción de cemento. ....	31
2.2.1 Extracción de materias primas. ....	32
2.2.2 Trituración de materias primas. ....	33
2.2.3 Pre-homogenización. ....	33
2.2.4 Molienda en crudo o de polvo crudo. ....	33
2.2.5 Homogenización. ....	34
2.2.6 Calcinación. ....	34
2.2.6.1 Pre-calentador. ....	35
2.2.6.2 Pre-calcinador. ....	35
2.2.6.3 Horno rotatorio. ....	36
2.2.7 Enfriamiento. ....	36
2.2.8 Molienda final. ....	37
2.2.9 Almacenamiento y surtido. ....	38
2.3 Reacciones principales. ....	38
2.3.1 Serie de reacciones. ....	40
A partir de 550 °C. ....	40
A partir de los 1,000 °C. ....	40
A partir de los 1,200 °C. ....	40

A partir de los 1,400 °C .....	40
2.3.2 Composición del Clinker. ....	41
2.4 Formación de CO <sub>2</sub> en el proceso de producción de cemento. ....	41
2.4.1 Antecedentes y tendencias. ....	42
2.4.2 Emisiones de CO <sub>2</sub> en el proceso de producción de cemento. ....	48
<b>CAPÍTULO 3: TECNOLOGÍAS DISPONIBLES PARA LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO. ....</b>	<b>52</b>
3.1 Tecnologías disponibles para la captura de CO <sub>2</sub> . ....	53
3.2 Técnicas de separación. ....	54
3.2.1 Absorción. ....	54
3.2.1.1 Absorción física. ....	55
3.2.1.2 Absorción química. ....	55
3.2.2 Separación con membranas. ....	56
3.2.3 Separación criogénica. ....	58
3.2.4 Adsorción. ....	58
3.2.4.1 Adsorción física. ....	59
3.2.4.2 Adsorción por oscilación de presión (PSA). ....	59
3.2.4.3 Adsorción por oscilación de temperatura (TSA). ....	59
3.3 Comparación de tecnologías. ....	61
3.3.1 Captura de CO <sub>2</sub> en pre-combustión. ....	61
3.3.2 Captura de CO <sub>2</sub> en Oxi-combustión. ....	63
3.3.3 Captura de CO <sub>2</sub> después de la combustión (Post-combustión). ....	65
3.4 Caso de estudio planta cementera. ....	66
3.4.1 Post-combustión. ....	68
3.4.1.1 Principales problemas técnicos en Post-combustión. ....	69
Dióxido de azufre (SO <sub>2</sub> ). ....	69
Dióxido de Nitrógeno. ....	70
Polvo. ....	70
Requisitos de vapor. ....	71
Condiciones reductoras. ....	71
Requerimientos adicionales de energía. ....	71
Reducción de calor para la absorción con MEA. ....	71
Integración de calor. ....	72
3.4.1.2 Configuración de la planta. ....	72
Instalación de una unidad de reducción catalítica selectiva SCR. ....	72
Instalación de una unidad de desulfuración de gases de combustión FGD. ....	73

Instalación del sistema de absorción.....	73
Instalación de una planta de cogeneración o combinación de calor y potencia. .	74
<b>3.4.2 Oxi-combustión. ....</b>	<b>74</b>
<b>3.4.2.1 Principales problemas técnicos en Oxi-combustión. ....</b>	<b>76</b>
Temperatura de flama alta y compuestos no deseados.....	76
Transferencia de calor. ....	77
Concentración de Oxígeno. ....	77
Dilución de aire.....	77
Limpieza de gas.....	78
Requisitos de potencia adicional.....	78
Unidad de separación de aire (ASU).....	78
Condiciones reductoras.....	78
Integración de calor.....	78
<b>3.4.2.2 Configuración de la planta.....</b>	<b>79</b>
<b>CAPÍTULO 4: USO DE ZEOLITAS PARA LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> BASADA EN EL FENÓMENO DE ADSORCIÓN.....</b>	<b>83</b>
<b>4.1 Zeolitas naturales.....</b>	<b>84</b>
<b>4.2. Zeolitas sintéticas.....</b>	<b>86</b>
<b>4.2.1 Zeolita tamiz molecular 13-X.....</b>	<b>87</b>
<b>4.2.2 Adsorción de CO<sub>2</sub> con zeolitas tamiz molecular 13-X.....</b>	<b>88</b>
<b>4.3 Elección del sistema de adsorción (TSA o PSA).....</b>	<b>89</b>
<b>4.3.1 Regeneración por oscilación de presión (PSA).....</b>	<b>90</b>
<b>4.3.2 Regeneración por oscilación de temperatura (TSA).....</b>	<b>91</b>
<b>4.4. Parámetros de las condiciones del proceso de una planta cementera.....</b>	<b>93</b>
<b>4.4.1 Datos del proceso.....</b>	<b>95</b>
<b>4.4.2. Consideraciones de proceso.....</b>	<b>96</b>
<b>CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA PARA EL DISEÑO DEL SISTEMA DE ADSORCIÓN-REGENERACIÓN.....</b>	<b>115</b>
<b>5.1 Mecanismos de transferencia masa en el proceso de adsorción.....</b>	<b>116</b>
<b>5.1.2 Isotermas de adsorción.....</b>	<b>116</b>
<b>5.1.2.1 Isoterma de Freundlich.....</b>	<b>117</b>
<b>5.1.2.2 Isoterma de Languimir.....</b>	<b>118</b>
<b>5.1.3 Onda de adsorción y curva de ruptura.....</b>	<b>119</b>
<b>5.1.4 Punto de saturación.....</b>	<b>120</b>
<b>5.2 Proceso de adsorción.....</b>	<b>120</b>
<b>5.3 Procedimiento cálculo de la altura del lecho.....</b>	<b>122</b>

<b>5.4 Cálculos para la regeneración de la torre de adsorción.</b> .....	132
<b>5.4.1 Cálculos para el calentamiento con vapor</b> .....	133
<b>5.4.2 Enfriamiento del lecho.</b> .....	136
<b>5.4.3 Tiempo de enfriamiento.</b> .....	138
<b>Análisis de resultados.</b> .....	142
<b>Conclusiones.</b> .....	146
<b>Recomendaciones.</b> .....	148
<b>Bibliografía.</b> .....	150

## Lista de acrónimos.

ASU	Unit Air Separation
CANACEM	Cámara Nacional del Cemento.
CCS	Captura y almacenamiento de carbono.
CNN	Cable News Network.
CHP	Combined Heat and <i>Power Plant</i>
CSR	Selective Catalytic Reduction
CEMEX	Cementos mexicanos.
CYCNA	Cementos y concretos nacionales.
ESA	Electric swing <i>adsorption</i>
FGD	Flue-Gas <i>Desulfurization</i>
GEI	Gases de efecto invernadero.
GCC	Cementos Chihuahua.
GHG	Greenhouse Gas
HEN	Heat Exchanger Network.
INE	Instituto Nacional de Ecología.
INECC	Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático
INEGEI	Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero.
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IEA	International Energy Agency.
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía.
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change.
MMT	Millones de toneladas.
Mt	Miles de toneladas.
PSA	Pressure swing <i>adsorption</i> .
PCI	Productos de combustión interna.
PBL	planetary boundary layer
SEMARNAT	Secretaria de medio ambiente y recursos naturales.

SNCR	<i>Selective non-catalytic reduction</i>
TSA	Temperature swing adsorption.
TNT	Trinitrotolueno.
TGA	Thermogravimetric Analysis.
VSA	Vacuum swing adsorption



## Resumen.

En este trabajo presentado como requisito para obtener el título de licenciado en Ingeniería Química, se expone una propuesta para la remoción de  $\text{CO}_2$  mediante un proceso de adsorción a partir de un adsorbente poroso sintetizado, debido a su alta capacidad de adsorción y alta selectividad hacia el  $\text{CO}_2$ , para ser aplicada durante la etapa de post-combustión en una mezcla de gases en la industria cementera.

Los datos de proceso y de emisiones generadas por parte de la industria cementera son muy limitados, por lo que en la primera etapa de este trabajo se enfocó a estudiar el proceso de producción de cemento, recabar datos necesarios, como flujos máxicos, emisiones generadas, porcentaje de emisiones etc. Cabe mencionar que las cantidades de cemento que se producen son demasiadas, y que actualmente las plantas de cemento cuentan con a lo máximo tres líneas de producción. Por tal motivo el alcance de este trabajo fue realizado para una sola línea de producción y simulado para un proceso típico de cemento en base seca, considerada como la vía más eficiente.

Se utilizaron resultados previos en experimentos de adsorción de una mezcla de gases compuesta por  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$  en zeolitas 13-X, cuyas composiciones fueron similares a las que existen en una planta cementera. Los experimentos fueron realizados a diferentes temperaturas y presiones de hasta 300 psi para obtener las isotermas de adsorción, las cuales reflejan la cantidad adsorbida en función de la concentración del soluto. Se tomó la isoterma de adsorción a 140 °C, temperatura similar a la que están presentes los gases de combustión de una planta de cemento, y a una presión de 200 psi para obtener la capacidad máxima de adsorción a las condiciones mencionadas.

Por otra parte, se utilizó de experimentos reportados el coeficiente de transferencia de masa, que es una constante de proporcionalidad que representa la velocidad de difusión que relaciona la tasa de transferencia de masa.

La altura del lecho y los requerimientos de adsorbente fueron calculados a partir de un balance de masa ajustado a un balance de transporte de masa macroscópico con base en los parámetros mencionados anteriormente, a los parámetros definidos en el proceso de producción de cemento y a una metodología propuesta en las literaturas citadas.

Se calcularon los requisitos de vapor y agua de enfriamiento para regeneración del lecho y fueron obtenidos en base a la cantidad de adsorbato adsorbido, la cantidad de adsorbente contenido en la torre y a la disponibilidad de gases de combustión procedentes de la producción de cemento. Pese a que la zeolita presenta varias ventajas sobre otros adsorbentes y absorbentes, la altura de la torre y los requerimientos

**Implementación de Zeolitas para la captura de  $\text{CO}_2$  en el proceso de elaboración de cemento.**



para la regeneración resultaron ser altos. Por lo que aún se presentan más retos para poder garantizar esta técnica y poderla emplear en una planta de cemento.



## Introducción.

Actualmente uno de los grandes problemas que enfrenta el mundo entero es el calentamiento global, este fenómeno ha sido generado desde muchos años atrás, y las causas principales que lo han originado han sido todas aquellas generadas por la actividad humana como son; la deforestación, la actividad industrial, el transporte, los residuos, la agricultura, el sector de uso del suelo (USCUSS), etc. Uno de los gases de efecto invernadero más abundantes en la atmósfera es el CO<sub>2</sub>, este gas puede encontrarse tanto en condiciones naturales o por el uso de combustibles (como carbón, petróleo y gas natural) para la generación de energía.

Dentro de la rama industrial, uno de los sectores que más contribuye al calentamiento global es la industria cementera, ya que es considerada como una de las más grandes fuentes de emisiones de CO<sub>2</sub>, atribuyéndole el 10 % de las emisiones globales de CO<sub>2</sub>, principal gas de efecto invernadero en todo el mundo.

Esta industria es una base fundamental dentro de la economía del país. Tan solo la producción de cemento en México de acuerdo a *“Global Cement report”* en 2011 fue de 36,800 (miles de toneladas), infortunadamente esta enorme cantidad de producción también genera una alta cantidad de contaminantes que no son propios de la industria cementera, dentro de estos contaminantes se encuentra el CO<sub>2</sub> que junto con otros gases también es responsable del calentamiento global.

Estas emisiones de CO<sub>2</sub> se dan principalmente en la producción de Clinker que es el sub-ensamble intermedio de la producción de cemento, la formación de este compuesto se lleva a cabo en el horno rotatorio en donde el crudo es calentado a temperaturas muy altas (1,500 °C). Para alcanzar estas temperaturas es necesario el empleo de combustibles, que junto con el uso intensivo de energía para poder llevar a cabo la producción de cemento generan la principal problemática ambiental en esta industria.

Los principales combustibles que se emplean en esta industria, son el combustóleo y el gas natural sin embargo el uso de este último ha venido disminuyendo debido al alza de los precios, y aunque se han hecho estudios con

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**



fines energéticos para poder emplear el uso de combustibles alternos como son las llantas, lubricantes y aceites, no es muy común el empleo de estos combustibles debido a los problemas que enfrenta México con la regulación de emisiones. La quema de aceites se lleva en algunas plantas bajo un protocolo estudiado por el Instituto Nacional de Ecología, esto hace que el empleo de combustibles alternos no sea una alternativa, ya que las grandes emisiones de CO<sub>2</sub> no se detendrían. Esto representa una oportunidad y a la vez una necesidad de adoptar tecnologías que ayuden a mitigar dichas emisiones

Se puede considerar que el proceso de producción de cemento es eficiente, ya que se aprovechan los gases de escape de CO<sub>2</sub> junto con el calor residual para ser usados como medio de calentamiento en toda la etapa de calcinación (Pre-calentador-Horno), igualmente, se ha comprobado que una molienda muy fina genera que el Clinker se produzca a temperaturas menores y que el tiempo de formación sea más rápido. Otro factor que también ha mejorado la eficiencia de la producción de cemento ha sido la introducción del proceso en vía seca, en el cual se emplean hornos más cortos que reflejan un consumo de energía menor al quemar menos combustible. A pesar de estas mejoras, la generación de CO<sub>2</sub> sigue siendo un problema grande en estas industrias, y pese a que actualmente la industria cuenta con tecnologías básicas para la captura de CO<sub>2</sub> como electrofiltros, cicloneas, filtros de grava y otros más que se describen más adelante, no son suficientes para el mejoramiento de las reducciones de emisiones de CO<sub>2</sub>.

Existen varios estudios sobre tecnologías propuestas para la captura y tratamiento de CO<sub>2</sub> en plantas de cemento, entre ellas, las que mayor eficiencia y aceptación han tenido es la captura de CO<sub>2</sub> con Oxi-combustion, la captura de CO<sub>2</sub> posterior a la combustión, y la captura de CO<sub>2</sub> con bucle de calcio.

Por otro lado, el uso de Zeolitas ha llamado la atención ya que pueden ser empleadas para la captura de CO<sub>2</sub>, pero no se cuentan con informes de que se hayan empleado en plantas de cemento, por lo antes descrito, en este trabajo se propone una metodología para la captura de CO<sub>2</sub> en una planta típica de cemento a partir de un absorbente sintetizado como la zeolita 13-X con base a los siguientes objetivos:

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**



## **Objetivo General:**

- Analizar el proceso general de producción de cemento para proponer un sistema de adsorción-regeneración empleando zeolita 13-X para la captura de CO<sub>2</sub> en una planta productora de cemento.

## **Objetivos particulares.**

- Determinar puntos críticos de emisiones de CO<sub>2</sub> en una planta de cemento a partir del análisis del proceso de producción, y desarrollo de cálculos para determinar datos del proceso
- Determinar la cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub> disponibles para ser tratadas en el sistema de adsorción-regeneración.
- Comparar y elegir la tecnología adecuada para la remoción de CO<sub>2</sub> en el proceso de producción de cemento
- Calcular la altura de la torre y los parámetros de operación.

En el capítulo uno de este trabajo se expone la estructura de la industria del cemento en México y como ha venido conformándose y se finaliza hablando sobre la sustentabilidad en la industria cementera.

En el capítulo dos se describe el proceso de producción de cemento, incluyendo las reacciones químicas que se dan, y, además, se describe el proceso de formación de CO<sub>2</sub> en el proceso de producción de cemento.

En el capítulo tres se describen las tecnologías disponibles para la captura de CO<sub>2</sub> en la industria del cemento. Se realiza una comparación entre ellas y finalmente se lleva acabo el estudio sobre una planta típica de cemento.

Continuando en el capítulo cuatro, se discuten las zeolitas tanto naturales y sintéticas, se describe una comparación sobre un sistema TSA y PSA y se desarrollan los cálculos, para obtener la cantidad de gases de escape disponibles para ser tratados y las condiciones de presión y temperatura a las que ingresarán al sistema de adsorción.

En el capítulo cinco se describen los fundamentos y mecanismos de adsorción, se realiza el cálculo de la altura de la torre, y los parámetros para la regeneración de la zeolita.

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**



# **CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO.**

- 1.1 Estructura de la industria cementera en México.**
- 1.2 El CO<sub>2</sub> en la industria cementera.**
- 1.3 Sustentabilidad ambiental en la industria del cemento.**



### 1.1 Estructura de la industria cementera en México.

México es el hogar de una industria innovadora de cemento y crecientemente eficiente que está a la par de las cementeras que se encuentran en países de primer mundo.

De acuerdo con la cámara nacional del cemento (CANACEM), seis productores comprenden la industria cementera de México, las cuales suman una producción total de 36.6 millones de toneladas anuales, dando empleo a alrededor de 20 mil personas de forma directa y 110 mil de manera indirecta hasta el año 2015. Actualmente estos seis productores engloban 36 plantas distribuidas por todo el territorio nacional. Con una producción hasta de alrededor de 50 millones de toneladas de cemento. De los seis productores de cemento en México, los tres más importantes en términos de producción son CEMEX, Holcim de México que es actualmente subsidiaria de (LafargeHolcim) y CYCNA perteneciente a la Cooperativa la Cruz Azul, estas tres cementeras controlan cerca del 86% del mercado de cemento en México. (Ver Gráfico 1.1) y acumulan 26 plantas en total. (Ver Tabla 1.1).

La cementera más importante de México es Cementos de México (CEMEX), que es propietaria directa de 15 plantas y tiene una participación minoritaria en otras tres. Con sede en el estado de Nuevo León, CEMEX provee una participación del 48% en el mercado nacional de cemento de México. CEMEX también tiene 211 plantas de concreto, 67 centros de distribución terrestre y 8 centros marítimos en México (Orta, 2005).

El segundo mayor productor en México es Holcim-Apasco. Antes de su interés por Holcim, Apasco era una compañía independiente que se fundó en 1928 en el estado de México. (Orta, 2005). En 2015 Holcim-Apasco se fusiona con LaFarge para crear LaFarge-Holcim con el objetivo de mejorar su desempeño en la industria de los materiales para la construcción (Forbes Staff, 2015). Actualmente tiene siete plantas de cemento con una capacidad instalada de 11.3 millones de toneladas métricas por año. La empresa también tiene 23 centros de distribución, cuatro terminales marítimas, y tiene una red de aproximadamente dos mil distribuidores (Holcim., 2008)



La Cooperativa La Cruz Azul, también conocida como Cementos Cruz Azul, es el tercer mayor industrial de cemento de México. Como su nombre lo indica, la compañía está constituida como una sociedad cooperativa. Inició operaciones en 1934 (Orta, 2005), hasta entonces contaba con tres plantas de cemento y abastecía el 16% del mercado nacional. La capacidad instalada en 2007 fue de 8.3 millones de toneladas métricas por año (Geo-México, 2012).

Debido a las crisis de la década de los noventa la competencia a nivel nacional se volvió muy cerrada y CEMEX en aquel entonces no daba oportunidad a que cementos Cruz Azul con sus dos plantas tuviera oportunidad de conquistar mercados como lo hacía CEMEX, así que cementos Cruz Azul se vio forzado a rediseñar su estructura. Fue hasta 1997 cuando Cooperativa Cruz Azul decide crear Cementos y Concretos Nacionales en Aguascalientes, dándole un impulso a la Cooperativa y para 2007 la misma Cooperativa crea una segunda planta en Puebla dando 300 empleos directos y 500 indirectos con un total de cuatro plantas distribuidas (Sacarias, 2010).

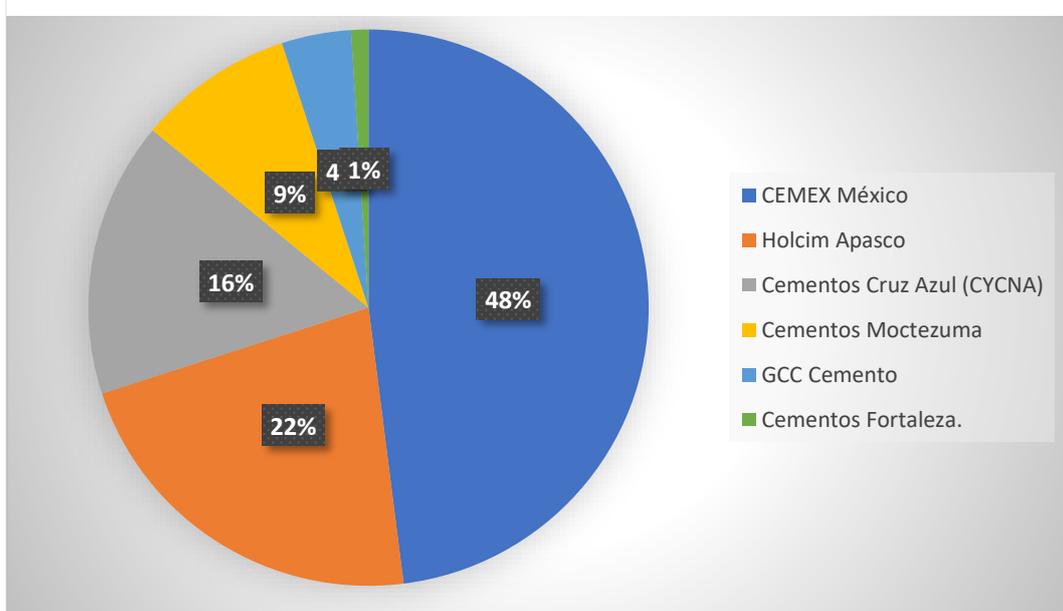
El cuarto mayor productor de cemento en México es Cementos Moctezuma. Con sede en el estado de Morelos, la firma es dueña de tres plantas de cemento con una capacidad anual combinada de 5,1 millones de toneladas métricas (Geo-México, 2012)

Grupo Cementos Chihuahua (GCC Cemento) suministra el 4% del mercado nacional, de la producción en las tres plantas de la firma, todas ubicadas en el estado de Chihuahua. GCC cementos tiene una capacidad total de cuatro millones de toneladas métricas por año. (Geo-México, 2012)

En 2013 surge cementos Fortaleza enfocada a satisfacer las necesidades del sector de construcción, su primera planta inicio operaciones en Santiago de Anaya, Estado de Hidalgo con una capacidad de producción de un millón de toneladas implicando una inversión de US\$300 millones.

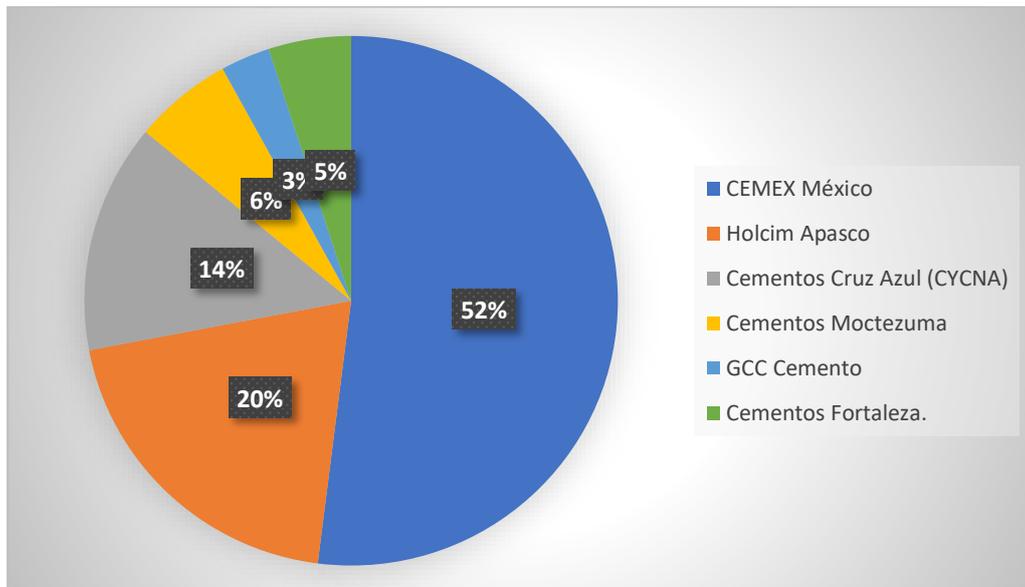
Sin embargo, para 2014 cementos fortaleza anunció una alianza con LaFarge con el objetivo de optimizar sus operaciones de su nueva planta y de esta forma tener una mayor capacidad de producción teniendo como aliada a la experimentada marca francesa. (CNN EXPANSIÓN, 2013)

Grafico 1.1 Participación de las cementeras en el mercado nacional hasta el 2010.



Fuente: Cámara nacional del cemento (2015)

Grafico 1.2 Participación de las cementeras en el mercado nacional hasta el 2015.



Fuente: Cámara nacional del cemento (2015)

Implementación de Zeolitas para la captura de  $CO_2$  en el proceso de elaboración de cemento.

La Tabla 1.1 muestra los parámetros disponibles de participación y capacidad de cemento por cada compañía.

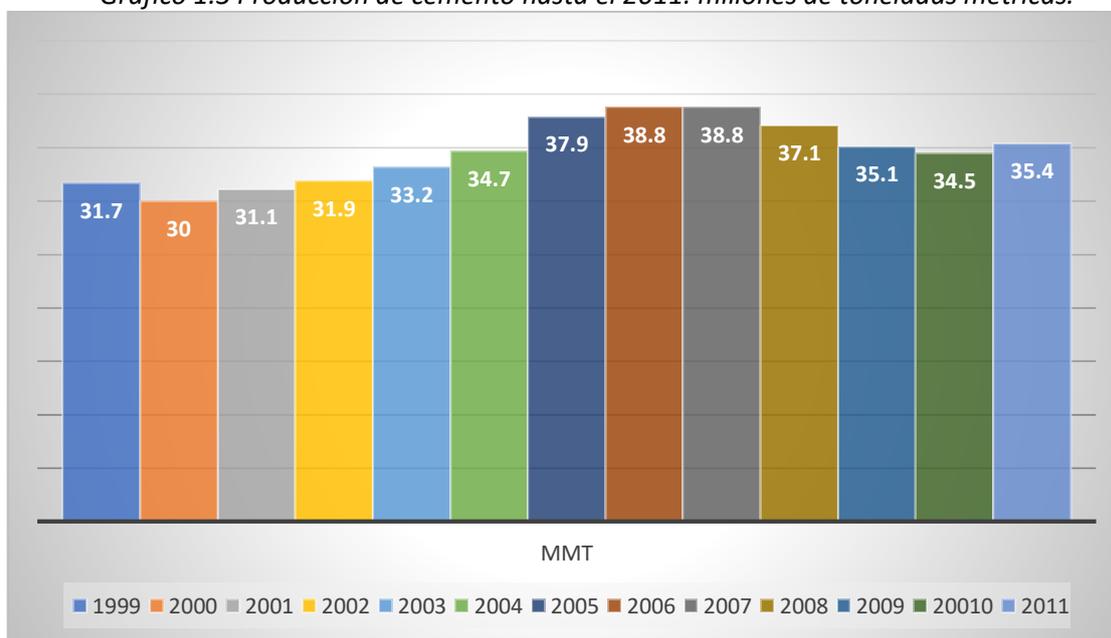
Tabla 1.1 Parámetros disponibles de fabricantes de cemento en México.

Nombre de la fabrica	Participación en el mercado interno	No. De plantas instaladas	Capacidad hasta el año 2008 (MMt)	Capacidad instalada en 2010 (MMt)
CEMEX México.	48%	15	272	33.1
Holcim Apasco	22%	7	11.3	11.3
Cementos Cruz Azul	16%	4	8.3	8.3
Cementos Moctezuma	9%	3	5.1	6.4
GCC Cemento	4%	3	4.0	4.0
Cementos Fortaleza	1%	3	0.6	0.6

Fuente: Cámara Nacional del cemento (2015)

En 2011, México produjo 35,4 millones de toneladas de cemento, un 3% más que un año previamente. Para el año 2012 la producción se elevó a 36.2 millones de toneladas y para el 2013 se redujo a 34. 6 millones.

Grafico 1.3 Producción de cemento hasta el 2011. millones de toneladas métricas.



Fuente: elaboración propia con datos de R. Juvenal y CANACEM (2015)

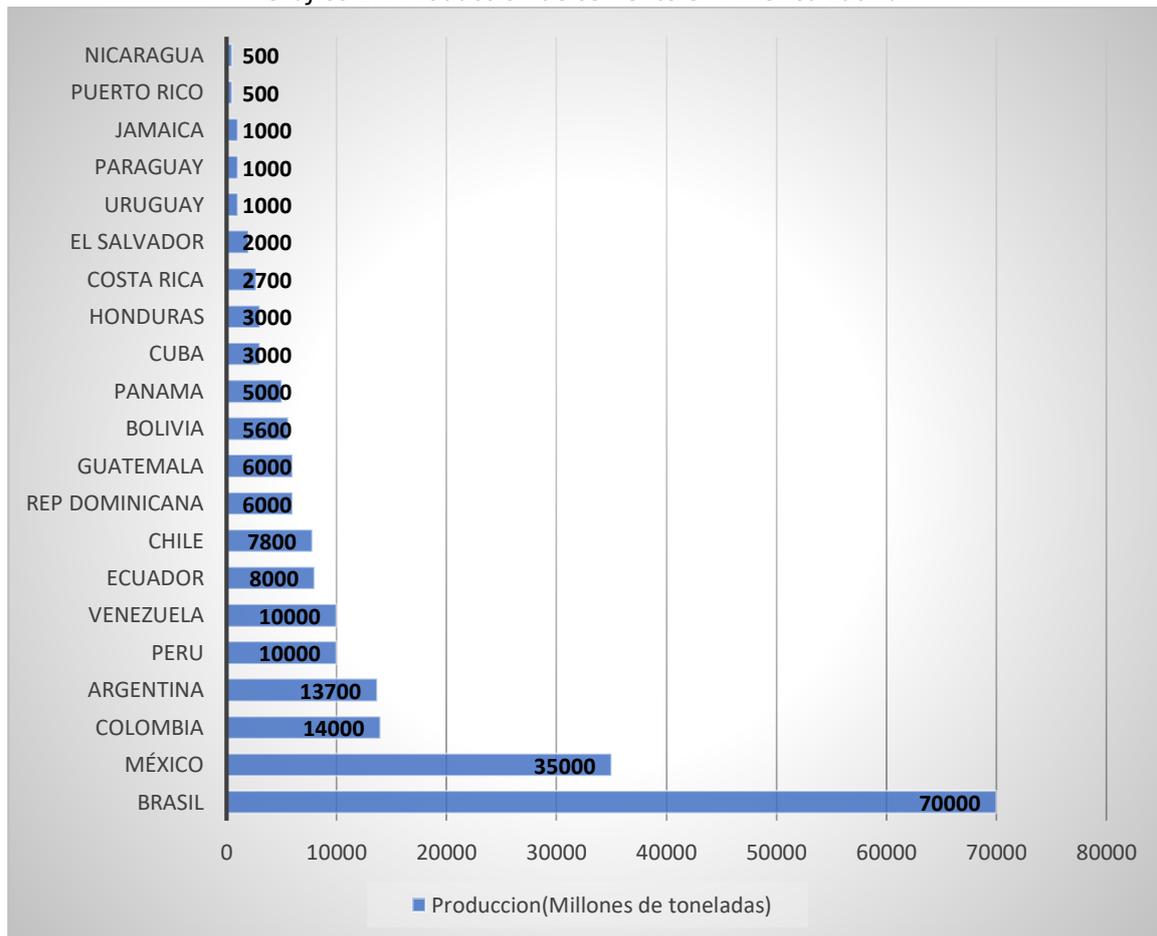
En el año 2013 de acuerdo a la federación internacional del cemento, México alcanzó la posición 15 a nivel internacional en producción de cemento, y en Latinoamérica se convirtió en el segundo país con mayor producción, ese año, México alcanzó casi los 35 millones de toneladas, 2 % más que el año 2011(Ver Gráfico 1.4), este avance se logró en parte gracias a la adquisición y fusión de

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

empresas de menor tamaño y de esta forma poder ser competencia a nivel internacional.

De los seis grandes productores de cemento en México. Alrededor del 20% de la producción se vende a granel a grandes empresas de construcción. El 80% restante de la producción se vende en bolsas de 50 kg, utilizadas por empresas de construcción residencial formal (50% del total) o en proyectos informales (por cuenta propia) (32% de todas las compras).

Grafico 1.4 Producción de cemento en América Latina.



Fuente: Federación Internacional de cemento (2013).

### 1.2.1 Proyección general actual y futura.

China lidera el mundo en términos del volumen de producción de cemento, produciendo alrededor de 2.000 millones de toneladas métricas (MMt) al año, seguido por India (710 MMt), Irán (72 MMt), Estados Unidos (68 MMt), Turquía (64 MMt), Brasil (63 MMt) y Rusia (52 MMt). México (35,4 MMt) ocupa el puesto 15 en la lista, detrás de Japón, Corea del Sur, Egipto y Tailandia, pero por delante de

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.



Alemania, Indonesia, Francia, Canadá, el Reino Unido y España. (Geo México, 2012)

Sobre una base por persona, el consumo anual de cemento en México para el 2012 era aproximadamente de 300 kg / persona, muy por debajo de los niveles registrados en los EE. UU. (1,100 kg) y en otros lugares. El consumidor de cemento extremo en los últimos años ha sido Dubái, con la asombrosa cifra de 8000 kg / persona. La producción de cemento puede ser un buen indicador de cuanta construcción está teniendo lugar, sin embargo, esto no es un beneficio para el medio ambiente y el cambio climático, ya que se liberan altas cantidades de dióxido de carbono a la atmósfera durante el proceso de producción.

A nivel mundial, la fabricación de cemento es responsable de hasta el 6% de las emisiones totales de dióxido de carbono cada año. (Geo México, 2012)

### 1.2.2 Producción futura

Los datos nacionales de producción de cemento para 2006 y 2007 se obtuvieron de la Cámara Nacional de la Industria Cementera de México (CANACEM). Para los años 2008 a 2025, se asumió que la producción de cemento crecería a una tasa de crecimiento promedio anual de 2.89 %, que fue el promedio anual de la tasa de crecimiento en la producción de cemento en México entre 2000 y 2007 con base en las estimaciones de la cámara nacional del cemento (CANACEM). La Tabla 1.2 presenta estimaciones nacionales de proyecciones de cemento hasta 2025 (Geo México, 2012).

Tabla 1.2 Estimaciones de producción de cemento en México hasta el año 2015.

Año	Producción de cemento (millones de toneladas)
2006	37.90
2010	42.31
2015	48.88
2020	56.47
2025	65.24

Fuente: Geo México (2012).



### 1.3 El CO<sub>2</sub> en la industria cementera.

Actualmente, la industria del cemento es considerada como un emisor industrial de gases de efecto invernadero, esta industria produce millones de toneladas al año de cemento, por consiguiente, son enormes las cantidades de CO<sub>2</sub> que se liberan en la fabricación de cemento debido al uso intensivo de combustibles para satisfacer la demanda de energía para la fabricación de este compuesto, esto convierte a la industria cementera como uno de los mayores productores de CO<sub>2</sub> en todo el mundo.

Una de las causas principales de este fenómeno es el desarrollo económico e industrial de países modernos o en vías de desarrollo como China, India, Arabia Saudita. México ocupa la posición 15 en producción de cemento con 35.4 millones de toneladas métricas. (Statista, 2016.)

De acuerdo a informes de la agencia de evaluación ambiental en su informe PBL.2013 y al informe del IPCC, establecieron que la industria cementera genera alrededor del 6% de emisiones antropogénicas mundiales de CO<sub>2</sub> total de todos los sectores. Además, estos informes detallan que la industria cementera es la segunda industria con mayor producción de CO<sub>2</sub> y se encuentra por debajo de las plantas de energía que ocupan el primer lugar, como se muestra en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Emisiones de CO<sub>2</sub> en grandes fuentes estacionarias.

Proceso	Emisiones en Mt de CO <sub>2</sub> al año.
Plantas de energía.	10,539
Plantas de cemento.	932
Refinerías.	798
Industrias de acero y metal.	646
Industrias petroquímicas.	379

Fuente: Informe especial del IPCC (2005)

De acuerdo a fuentes consultadas, en 2011 la producción mundial de cemento según la Agencia Internacional de Energía (IEA) fue de 3,636 Mt con un aumento previsto de 4,556 Mt en 2020, 4991 Mt en 2030 y 5,549 Mt en 2050, para un escenario de alta demanda (Boldyryev, y otros, 2016). El mismo informe señala que en el mismo escenario para el 2050 se tendrán que reducir hasta en un 15% las emisiones generadas por las industrias cementeras que representan aproximadamente 913 Mt de CO<sub>2</sub>.

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**



Por lo tanto, las industrias cementeras son candidatas a adoptar tecnologías eficientes que permitan reducir el impacto ambiental que generan, de igual manera también es posible proponer una solución para determinar el potencial de ahorro de energía y proponer una red de intercambio de calor que proporcione la máxima recuperación de calor en la producción de cemento para poder implementarlo a las tecnologías de recuperación de CO<sub>2</sub>, ya que consumen demasiada energía para desempeñar su función, además literaturas consultadas concluyen que el consumo de energía en las fábricas de cemento se puede reducir hasta en un 30% con la implementación de una HEN (Heat Exchanger Network), ayudando a la rentabilidad de la planta y mejorando el impacto ambiental del proceso.

Más adelante se analiza el impacto ambiental de la producción de cemento. Y se expondrán las tecnologías existentes para la captura y almacenaje de CO<sub>2</sub> (Boldyryev, y otros, 2016).

Dada la importancia de una mayor conciencia ambiental en la industria cementera, existen numerosos estudios relacionados con la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>. Pardo demostró el beneficio que se obtiene en una planta cementera a través de la eficiencia energética en la Unión Europea, reduciendo las emisiones de CO<sub>2</sub> para el año 2030 (Pardo & Mercier, 2011). Chen demostró que existe un beneficio técnico potencial en el proceso de fabricación de Clinker empleando una combustión interna compacta de carbono dentro de un horno, además la literatura señala que la técnica propuesta es capaz de competir con el precalentador del proceso de cemento que existe actualmente (Chen, 2015). Hasanbeigi, Menke y Price demostraron la reducción de la curva de costos de CO<sub>2</sub> para la industria cementera tailandesa del cemento (Hasanbeigi, Menke, & Price, 2010). Sheinbaum y Ozawa informaron en su investigación que el uso de combustibles alternos puede darle un enfoque significativo a la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> y al uso de energía en la industria cementera mexicana (Sheinbaum & Ozawa, 1998). Dicho estudio fue corroborado en el estudio de Mikulcic, Cabezaas, Vujanovic´ y Duic, el cual analizó el impacto ambiental en la producción de cemento empleando diferentes tipos de combustibles, lamentablemente el resultado del análisis solo se favorecería si se utilizara un proceso de producción de cemento más eficiente en términos de energía junto con los combustibles alternos (Mikulcic, Cabezaas, Vujanovic´, & Duic´, 2016). Stefanovic, Vuckoivic,

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**



Stojiljkovic´ y Trifunovic´ demostraron que se puede reducir significativamente las emisiones de CO<sub>2</sub> mediante la sustitución parcial del cemento con cenizas volátiles en el concreto, el estudio demostró que la calidad del hormigón no se vio afectada por dicha alteración (Stefanovic´, Vuckovic´, Stojiljkovic´, & Trifunovic´, 2010). Mian, Bendig, Piazzesi, Manente, y Lazzaretto, lograron optimizar la eficiencia energética de la producción de cemento empleando el análisis pinch e integración de procesos. El análisis estimó el calor y exergía disponible que se puede recuperar y concluyeron que la energía térmica podría reducirse en un 30% (Mian, y otros, 2013).

Se han realizado estudios sobre la captura de CO<sub>2</sub> en plantas de cemento para evaluar las tecnologías adecuadas y las disponibles, las más populares son la Oxi-combustión, lavado de amina y el proceso de bucle de calcio, de estas tres el lavado de amina es una tecnología típica de Post-combustión que utiliza absorbentes líquidos durante el proceso de separación y captura después del proceso de combustión (Post-combustión), esta tecnología ya se encuentra en operación en plantas de cemento. Hay otras tecnologías típicas de pre-combustión que difieren de las tecnologías de Oxi-combustión y Post-combustión.

### **1.4 Sustentabilidad ambiental en la industria del cemento.**

Como se ha venido planteando en este capítulo, la problemática de la industria cementera en cuanto a la sustentabilidad ambiental comienza desde la extracción de los insumos en las canteras, esta primera acción implica un impacto directo a los ecosistemas, posteriormente para la transformación de estos insumos a cemento se requiere de un alto consumo energético para obtener altas temperaturas, lo que implica también una alta generación de emisiones de CO<sub>2</sub> además de otros contaminantes como polvo. No obstante, sería imposible que dejen de operar estas plantas ya que representan un pilar fundamental en la economía mexicana, así como en la de otros países, son responsables de la consolidación de grandes y pequeñas ciudades, así también están presentes en la arquitectura e infraestructura contemporánea. Por lo tanto, sería imposible que esta industria dejara de operar.



### 1.4.1 Impactos negativos.

Uno de los mayores impactos negativos a los ecosistemas referentes a esta industria son las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), de acuerdo a Bosoaga, de todo el CO<sub>2</sub> emitido por la industria cementera, el 50% proviene del proceso de calcinación de la piedra caliza, 40 % viene de la combustión de combustibles tales como carbón, aceite residual, gas, solventes, escorias y llantas en el horno rotatorio, 5 % de todo el sistema de transporte y 5 % del sistema de electricidad utilizada en las operaciones de fabricación (Bosoaga & Masek, 2009). Además, se estima que el costo de la producción de cemento se distribuye en 29% en energía, 27% materias primas, 32% trabajo, y 12% en depreciación (Lasserre & Philippe, 2007). De esta forma, el consumo alto de energía junto con los altos precios de los combustibles, y a la disponibilidad de estos, también es factor para que la industria del cemento utilice combustibles alternos, sin embargo, de acuerdo a un artículo publicado por Claudia Sheimbaum, se han hecho estudios acerca de implementar combustibles alternos, como llantas, basura, escorias y sustituir a los que ya están en uso como el carbón que es el principal combustible empleado, seguido de aceites y el gas como última opción, sin embargo, en el empleo de estos combustibles a pesar de que permiten un mejor aprovechamiento económico y una adecuada eliminación de residuos, su uso no modifica la generación de emisiones en el horno si las buenas prácticas de ingeniería no son tomadas en cuenta, es decir las mejores técnicas disponibles en la fabricación de cemento acompañadas de las normatividades vigentes. Algunas limitaciones para implementar el uso de combustibles alternos son:

- Legislación sobre el manejo de basura
- Costo de combustibles alternos
- Nivel de aceptación social del uso de residuos como combustibles en plantas de cemento.
- Redes locales de recolección de basura.

Además, se ha reportado que las incineraciones de residuos peligrosos en los hornos para la producción de cemento ocasionan los siguientes problemas ambientales y a la salud (Selene Vera, 2013):



- Se incrementa la cantidad y tipo de contaminantes suspendidos en el aire (monóxido de carbono, monóxido de nitrógeno, dióxido de azufre y partículas muy finas) en comparación con el uso de carbón, petróleo o gas natural.
- Se emiten niveles más altos de Plomo, Cadmio, Arsénico y Mercurio.
- Se generan emisiones fugitivas de polvo y gases, además de los que ya existen durante la operación de la planta.
- Se producen nuevos contaminantes, particularmente productos de combustión incompleta (PCI).
- El polvo generado como residuo en el horno, el Clinker inclusive el cemento pueden también contener algunos metales pesados tales como el Cadmio Arsénico, Selenio, Plomo y Cromo, también productos de combustión incompleta (PCI).
- Posible formación de dioxinas y furanos.

Las dioxinas y furanos son contaminantes orgánicos persistentes creados en la combustión de residuos peligrosos que contengan cloro, por lo general presentes en solventes y plásticos, los cuales pueden presentar las siguientes características (Enseñat):

- Son muy tóxicos y pueden provocar efectos crónicos principalmente cáncer, pérdida de fertilidad y afectar al sistema inmunológico además de generar afectaciones al sistema endocrino.
- Son duraderos ya que tienen una vida media de aproximadamente 12 años en el suelo.
- Son bioacumulables, es decir se albergan en los tejidos grasos y va aumentando su concentración en la medida que se promueve la cadena alimenticia es por eso que la mayor concentración se encuentra en los adultos.

Dadas las anteriores circunstancias, aún sigue siendo penalizado el uso de combustibles alternos, ya que afectan directamente a los trabajadores de las

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**



plantas de cemento, así como a comunidades. Sea cual sea el combustible empleado, las emisiones generadas como el  $\text{CO}_2$  pueden llegar lo suficientemente lejos debido a las corrientes de aire e instalarse en las comunidades y finalmente depositarse en los suelos y en el agua afectando a la salud humana, cosechas, plantas ganados etc.

Hasta ahora las industrias cementeras han tenido una gran aceptación dentro de las comunidades, debido a que como se mencionó anteriormente son fuentes de empleo, creando suficientes trabajos de manera directa e indirecta, sin embargo, en términos ambientales, desde las comunidades hasta los organismos ambientales se han visto más exigentes con estas industrias, ya que como se mencionó anteriormente, la industria cementera ha ocupado el segundo lugar como industria contaminante y esto ha sido ya penalizado por las comunidades las cuales exigen ambientes más sanos, de tal manera que han optado incluso a declinar a los beneficios de la industrialización a costa de proteger el medio ambiente.



## **CAPÍTULO 2: PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO Y FORMACIÓN DE CO<sub>2</sub>**

- 2.1 Proceso de producción de cemento.**
- 2.2 Descripción del proceso de producción de cemento.**
- 2.3 Reacciones principales.**
- 2.4 Formación de CO<sub>2</sub> en el proceso de producción de cemento.**

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**



## 2.1 Proceso de producción de cemento.

El cemento es un material finamente molido, usualmente de color gris, que al mezclarse con agua tiene la propiedad de fraguar o endurecer. Aunque el cemento es el material que ocupa el menor volumen de todos los ingredientes del concreto (apenas un 10 o 15%), es el que cuesta más y el más importante. Describir el proceso de elaboración de cemento implica un complejo conjunto de transformaciones físicas y químicas de varios componentes minerales como calizas y pizarras entre otros, que a través de una gran cantidad de energía producen un material llamado Clinker.

Existen varios métodos comerciales para la elaboración del cemento; proceso en vía seca, semi seca, semi húmeda y húmeda. Actualmente el proceso de producción de cemento se ha desarrollado y ha ido evolucionando desde el proceso húmedo donde la materia prima se mezclaba con agua, pasando por el semi húmedo y semi seco, hasta llegar al proceso seco en el que la materia prima se seca y se muele antes de ingresar al horno, actualmente, el más eficiente es el proceso en vía seca, ya que requiere menos energía que el proceso húmedo y por lo tanto su aplicación es factible (Magnussen Skinnemoen, 2014). Además, es 30 % más eficiente en energía comparado con el proceso en vía húmeda y consume hasta un 25 % menos de combustible fósil y un 25 % menos de energía eléctrica (Krüger, 2014).

### 2.1.1 Proceso en vía seca.

Actualmente, se considera el proceso más eficiente en términos energéticos, esto se debe a que la humedad del crudo o “pasta” en la entrada del horno o al sistema de precalentamiento es menor al 1 %. Esto quiere decir que se evita añadir agua para preparar el crudo logrando obtener una mezcla homogénea y como consecuencia se evita emplear hornos demasiados largos los cuales consumen mayor energía que los que actualmente operan.

Un avance relativamente reciente en la industria cementera ha sido el empleo de un pre-calcinador posicionado en la base de un intercambiador de calor (precalentador) que suele ser de cinco etapas, este equipo logra que el crudo entre al horno rotatorio con un alto grado de calcinación superior al 90 %, evitando emplear hornos de dimensiones muy largas.

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**



Esto fue corroborado por Sheinbaum y Ozawa, al analizar el proceso de producción de cemento, concluyeron que, el proceso en vía seca es más eficiente en términos de uso de energía. (Sheinbaum & Ozawa, 1998).

La mayoría del cemento en México se produce usando el proceso en seco. Las 36 plantas de cemento actualmente en operación en México utilizan hornos rotatorios para producir Clinker, parrillas para enfriar y molinos de bolas para moler. (Sheinbaum & Ozawa, 1998).

### 2.1.2 Proceso en vía semi seca.

En este proceso, el polvo crudo se granula con agua en una proporción del 10% al 15 % y se introduce en un pre-calentador de parrilla que aporta calor a la mezcla antes de ingresar al horno rotatorio. Como ventajas presenta las siguientes:

- Los gránulos se descarbonatan parcialmente en la parrilla por lo tanto no es necesario acudir a hornos largos para dicha producción.
- Se obtiene un Clinker con una granulometría altamente uniforme.
- Permite el empleo de materias primas con un grado alto de álcalis.

La principal desventaja de este proceso es el alto costo de mantenimiento y su elevado consumo energético, ya que requiere una adición extra de calor para secar el crudo antes de pasar al sistema de molienda (Campos, A, Lora, & Meriño, s.f.).

### 2.1.3 Proceso en vía húmeda.

En este método las materias primas se mezclan y trituran con agua para formar una pasta con un alto contenido de humedad de entre 30 % y 40 % (Campos, A, Lora, & Meriño, s.f.), esta pasta se alimenta directamente al horno, por lo tanto, este requiere un espacio adicional para poder realizar de manera adecuada la deshidratación, en consecuencia, se requieren hornos de mayor longitud que los que se emplean en la vía seca. Una alternativa es hacer pasar la pasta a un secador de lechada para que proporcione la adición extra de calor para evaporar el contenido de agua. (European Commision, 2001).

Ventajas (Campos, A, Lora, & Meriño, s.f.):

- Dosificación más uniforme de la materia prima que en el proceso vía seca.
- Existen menores pérdidas de polvo.
- En general los gases de escape abandonan el horno a temperaturas más bajas.
- No se requiere un consumo adicional de calor en la molienda.

#### 2.1.4 Proceso en vía semi húmeda.

En este método la pasta alcanza un porcentaje de humedad de hasta un 20 %, la pasta primero se deshidrata en filtros prensa, posteriormente la torta del filtro se extruye en gránulos y se alimenta a un pre-calentador de parrilla o a un secador de torta de filtro, antes de ingresar al horno.

Ventajas (Campos, A, Lora, & Meriño, s.f.):

- Presenta un alto porcentaje de álcalis.
- No requiere adición de calor en el proceso de molienda del crudo.
- Los gases de escape salen a bajas temperaturas del horno.
- Buena dosificación en la alimentación del horno.

En la Tabla 2.1 se observa los diferentes consumos energéticos para cada técnica de fabricación de cemento (Campos, A, Lora, & Meriño, s.f.).

*Tabla 2.1 Consumos específicos de energía para cada vía de producción de cemento.*

Tipo de proceso.	Consumo específico (Kcal/Kg de Clinker)
Vía húmeda	1,250-1,400
Vía semi-húmeda	1,100
Vía semi-seca	920
Vía seca	800

*Fuente: (Campos, A, Lora, & Meriño, s.f.)*

#### 2.2 Descripción del proceso de producción de cemento.

El cemento está compuesto de silicatos de calcio, aluminatos de calcio y minerales de aluminoferrita entre otros. Estas materias primas se muelen hasta convertirlas en polvo fino y se envían a un horno de cemento. La química básica del proceso de elaboración de cemento consiste en la descomposición del carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) que ocurre a aproximadamente 900 °C para formar

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.



óxido de calcio (CaO) y liberar dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), a este proceso se le denomina (calcinación).

Todos los métodos de fabricación de cemento mencionados anteriormente tienen las siguientes operaciones unitarias en común:

- Extracción de materias primas.
- Trituración de materias primas.
- Pre-homogenización.
- Molienda en crudo.
- Homogenización.
- Calcinación.
- Molienda de cemento (finos).
- Almacenamiento y surtido.

### 2.2.1 Extracción de materias primas.

La extracción es el primer paso en el proceso de producción de cemento. Dentro de las canteras se extraen las calizas y las arcillas o pizarra (la pizarra surge de su metamorfismo de las arcillas) que son materias primas esenciales para la producción de cemento, por lo regular las plantas de cemento se encuentran cerca de las canteras. Para demoler y fraccionar las rocas, se realizan perforaciones o barrenos en el terreno y posteriormente se introducen materiales explosivos que generalmente tienen como base compuestos de nitrato amónico. En general el agente explosivo es TNT (trinitrotolueno) ya que tiene escasa resistencia al agua, aunque inicialmente era Nitroglicerina, pero con esta base eran difíciles y peligrosos de manejar. Los explosivos más conocidos son la Amonita (con nitroglicerina) y la ligamita con (TNT) (Delegación Topografía, 2016). Al ser activados estos explosivos generan una gran energía y presión destruyendo el tamaño de las rocas, después, el material con granulación de alrededor de 800 mm es transportado, mediante bandas que conectan a la planta o camiones de volteo hacia la trituradora de martillos.



### 2.2.2 Trituración de materias primas.

Después de la extracción, se lleva a cabo una primera reducción del material, este se tritura hasta una granulación de 0-80 mm para marga (o pizarra) y 0-50 para piedra caliza, para que se pueda alimentar de manera adecuada a los molinos. La marga y el cuarzo (o sílice) de alto grado y bajo grado (materiales correctores) se almacenan por separado (Boldyryev, Mikulčić, Mohorovic, & Vujanovic, 2016). La planta trituradora por lo general está conformada por trituradoras primarias y secundarias conectadas en serie y pueden ser del tipo mandíbula o cono. La trituración secundaria generalmente cumple la función de clasificador y opera en circuito cerrado, por consiguiente, las partículas que no cumplen las características requeridas son rechazadas por el clasificador y regresan a la trituración primaria. (Krüger, 2014)

### 2.2.3 Pre-homogenización.

Una vez triturada la mezcla de materiales (calizas) es transportada mediante bandas transportadoras hasta un patio de pre-homogenización en donde se reducen las variaciones de composición química de las materias primas, para que, al reaccionar con las etapas posteriores, el producto final tenga las características requeridas (Cementos La Cruz Azul. S.C.L, 2018). Tanto el proceso de Pre-homogenización como el de homogenización son indispensables para obtener una caliza uniforme de tal manera que garantice una combustión eficiente en el horno.

### 2.2.4 Molienda en crudo o de polvo crudo.

El material es transportado hacia el molino de rodillos vertical no sin antes haberse mezclado con la pizarra, hematita y sílice, en el cual, se produce una harina cruda muy fina (crudo). La molienda se puede efectuar en seco o húmedo dependiendo la vía de fabricación con la que se produzca el Clinker, actualmente, las plantas cementeras mexicanas emplean molinos de bolas o molinos de rodillos verticales, de estos dos, el primero es el que tiene mayor porcentaje de uso, consiste en un cilindro horizontal lleno de bolas de acero, este molino se encuentra girando horizontalmente hasta conseguir un polvo muy fino. El segundo, usa rodillos o huesillos para moler la materia hasta obtener un polvo fino (Krüger, 2014). El polvo fino obtenido por los dos métodos se le conoce como

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**



harina cruda, este material se deposita en grandes silos de concretos llamados silos de homogenización y almacenamiento, en los que permanece hasta el momento de ser calcinado. (Boldyryev, Mikulčić, Mohorović, & Vujanović, 2016). La molienda de las materias primas puede efectuarse igualmente por la vía húmeda y la vía seca. Cuando se efectúa por la vía seca la humedad que contiene el crudo afecta a la molienda ya que esta solo se puede efectuar de manera adecuada si el crudo se encuentra seco, por tal motivo suele emplearse un secado del crudo durante la molienda, aquí la humedad se elimina con aire caliente que procede de los gases de escape de la terminal del horno, estos se introducen al sistema de molienda para provocar un cambio de fase de líquido a vapor, a esta acción se le conoce como secado por método térmico. (Ramayo, 2008)

En el caso de la vía húmeda, tiene la ventaja de que la harina cruda obtenida permite una mejor homogenización, aunque la evaporación del agua tenga lugar en el horno rotatorio y esto implique un mayor empleo de combustible y por lo tanto un mayor costo (Ramayo, 2008).

### **2.2.5 Homogenización.**

Este paso tiene como finalidad reducir las variaciones físicas y químicas del material crudo, esto se realiza en un silo homogeneizador, en donde un sistema neumático mezcla el material para mejorar su uniformidad, y lo deposita en sitios de almacenamiento con una composición igual en todo el material almacenado. Posteriormente, sale de los silos y se transporta hasta la parte más alta del sistema de calcinación.

### **2.2.6 Calcinación.**

Esta etapa del proceso es la más importante ya que aquí es donde se lleva a cabo la transformación de las materias primas (crudo a Clinker), consiste de tres sub etapas, las cuales son el pre-calentador, el pre-calcinador y el horno rotatorio, los dos primeros sirven para aumentar la eficiencia energética en el proceso de calcinación en el horno, además, hacen que la longitud de este último sea de menor tamaño.



### 2.2.6.1 Pre-calentador.

La primera parte del sistema de calcinación es un pre-calentador que funciona como un intercambiador de calor, el cual está formado por una serie de ciclones de suspensión generalmente de cinco etapas, es una estructura vertical en cuyo interior circulan gases de combustión provenientes del horno rotatorio (Baldazo, 2002). Su función principal es precalentar la harina cruda, evaporar la humedad que presente la harina cruda, aumentar la capacidad de calcinación en el horno y finalmente ahorrar energía. Los gases de combustión que circulan en su interior además de secar por completo la harina cruda incrementan su temperatura hasta los 850 °C – 900 °C aproximadamente, antes de ingresar al horno rotatorio (Baldazo, 2002).

Su funcionamiento consiste en el intercambio de calor en donde la harina cruda ingresa a través del ciclón dos hasta calentarse como se menciona arriba a 900 °C en un tiempo de aproximadamente de 30 segundos, la harina es conducida por un flujo de gases suspendidos, hasta que la temperatura se iguale con la de los gases de combustión procedentes del horno, la harina caliente se separa de los gases fríos y va descendiendo por cada ciclón hasta llegar a la entrada del pre calcinador.

Los gases que ingresan al pre-calentador tienen una temperatura de aproximadamente 1,100 °C y estos abandonan la torre por la parte superior del ciclón uno a una temperatura de 280 °C a 350 °C (Estrella, 2017)

### 2.2.6.2 Pre-calcinador.

Después de calentarse a 900 °C la harina sale por la parte inferior del pre-calentador para ingresar posteriormente a el pre-calcinador, en este equipo se lleva a cabo la descarbonatación (liberación del CO<sub>2</sub>) de la harina, al igual que en el pre-calentador, la finalidad del pre-calcinador es ahorrar energía, aumentando la eficiencia energética del proceso de calcinación, además, en esta sección se quema parte del combustible, usando como comburente aire del enfriador, de tal forma que el crudo entra prácticamente con un grado de calcinación del (90% - 95%) haciendo que la longitud del horno se reduzca.



Otra ventaja de esta tecnología es que la reacción de calcinación se realiza en pocos segundos (aproximadamente cuatro segundos) lo cual es ventajoso ya que reduce el tiempo de fabricación

### 2.2.6.3 Horno rotatorio.

Los hornos rotatorios consisten en un tubo con un diámetro de hasta 6 metros, una longitud de hasta 170 metros y una inclinación del 2% al 5% respecto al nivel del suelo, están revestidos interiormente con material refractario y giran hasta 4 revoluciones por minuto (rpm) (Ramayo, 2008).

Dentro de él se llevan a cabo todas las reacciones de síntesis del Clinker, la harina sufre una serie de reacciones como la descarbonatación (liberación de CO<sub>2</sub>) y se forma Óxido de Calcio antes de ser convertido a Clinker a una temperatura de 1,400 °C – 1,500 °C temperatura a la cual se vuelve un material que se asemeja al magma.

Los hornos rotatorios son muy efectivos ya que cumplen diferentes tareas; desde ser un reactor químico, un intercambiador de calor hasta un transportador de gases y sólidos.

Para que la producción de Clinker sea eficiente es necesario que la temperatura de los gases incremente de 1,000 °C a 1,350 °C, que la flama se mantenga a 1,050 °C y que la harina incremente su temperatura de 850 °C - 900 °C a 1,420 °C – 1,450 °C, esta última temperatura es la que indica la transformación del silicato dicálcico (C<sub>2</sub>S) a silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S) (Estrella, 2017).

### 2.2.7 Enfriamiento.

Posteriormente a su salida del horno, el Clinker pasa a un enfriador, equipo que suministra aire al Clinker, esto con el objetivo de preservar la estructura mineral del Clinker (su calidad), con esto se logra disminuir la temperatura hasta 40 °C. Las razones principales por las que se debe enfriar el Clinker son:

- Mejora las propiedades del Clinker, se debe enfriar rápidamente para evitar la cristalización de ciertos óxidos presentes en el Clinker.
- Acondiciona el Clinker para que pueda ser apto para manipulación.



- El aire que se inyecta para el enfriamiento del Clinker se calienta hasta una temperatura aproximadamente de 350 °C a 600 °C y es retornado hacia el horno como un auxiliar de combustión.

### 2.2.8 Molienda final.

A la salida de los enfriadores, el Clinker se almacena en unos silos y después se envía a la molienda final, en esta operación el Clinker se muele junto con yeso, puzolanas y calizas, que brindan características específicas al cemento o a sus derivados (morteros y hormigones), como, por ejemplo; alargar el tiempo de fraguado.

La molienda final es similar a la molienda en crudo, y el molino puede ser horizontal o vertical, pero con la diferencia de que en la molienda final se debe llevar un estricto control de temperatura que debe estar por debajo de 70 °C ya que por arriba de esta temperatura el yeso, principal aditivo puede sufrir alteraciones como transformarse en un yeso hemidratado (pierde una molécula y media de agua ) provocando un falso fraguado (Bardisa, 2011).

La molienda final se puede efectuar igualmente en molinos de bolas, molinos de rodillos o prensas de rodillos o una combinación de estas. Actualmente, el equipo utilizado es un molino de bolas, ya que los molinos verticales o de rodillos presentan limitaciones debido a la reducción limitada del tamaño de partícula, la única ventaja que presentan los molinos verticales es el bajo consumo de energía que requieren.

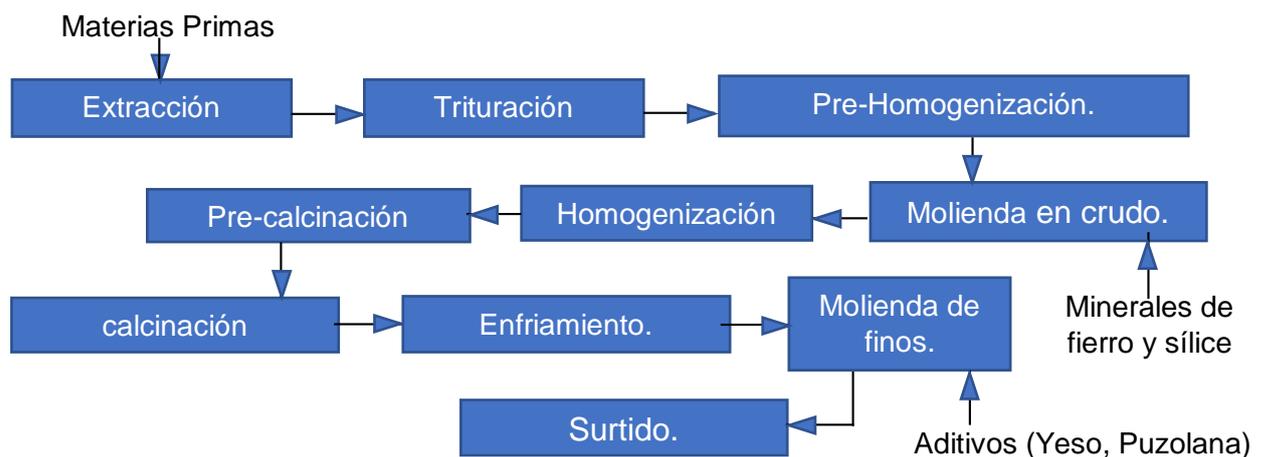
La importancia de la molienda radica en que la resistencia inicial del cemento estará determinada por su finura, el cemento más fino será más eficiente y endurecerá más rápido que un cemento grueso (Krüger, 2014).

En la molienda el material molido que no cumple las especificaciones requeridas (finura) es separado en un clasificador para que ingrese de nuevo al molino, en esta etapa el consumo de energía depende de la finura requerida. La finura del cemento también afecta en sus propiedades y el tiempo de fraguado (KEMA, 2005).

### 2.2.9 Almacenamiento y surtido.

Finalmente, el cemento es almacenado en silos. Para esta técnica se utiliza un elevador de cajones o un sistema neumático para transportar el cemento a los silos y ser mandado hacia la ensacadora o a la terminal de carga para el surtido en bolsas a granel. El surtido a granel se transporta mediante transporte férreo, carreteras o embarcaciones especializadas, mientras que, si se surte en sacos, el cemento se transporta desde los silos a la planta empacadora donde se empaca y se paletiza para transportarlo a las distribuidoras.

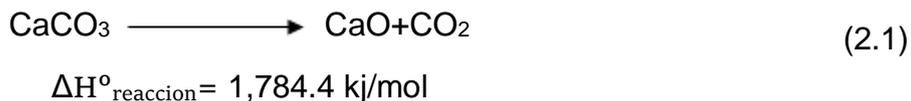
Diagrama 2.1 Proceso de producción de cemento en vía seca.



Fuente: Elaboración propia.

### 2.3 Reacciones principales

Como se mencionó, en el proceso de producción de cemento, las reacciones fundamentales se llevan a cabo principalmente en el sistema de calcinación que está comprendido por el pre-calentador, pre-calcinador y el horno rotatorio, estas reacciones químicas, se desarrollan de manera continua a medida que va aumentando la temperatura de la mezcla cruda. En este sistema, el óxido de calcio (CaO) se forma a partir del proceso de calcinación de la piedra caliza (CaCO<sub>3</sub>), igualmente como subproducto de esta reacción se forma CO<sub>2</sub>, un compuesto indeseable principal causante del calentamiento global. El CaO se usa junto con sílice (SiO<sub>2</sub>), óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para formar el Clinker de cemento. A continuación, se exponen las etapas de reacción en el sistema pre-calentador-pre-calcinador-horno (Magnussen Skinnemoen, 2014).



En el precalentamiento se elimina la humedad que contiene la masa, (aunque esta esté por debajo del 1%), por lo tanto, en esta etapa se evapora la cantidad de agua a una temperatura de 100 °C a 300 °C. Después en la calcinación, se lleva a cabo la liberación de CO<sub>2</sub> del carbonato de calcio (caliza), y se producen las reacciones principales formándose minerales de Clinker y fases intermedias entre los 600 °C y 900 °C. En seguida, se lleva a cabo la síntesis del Clinker, la formación de silicatos de calcio y la fusión parcial que se favorece a una temperatura de 1,450 °C (reacción que se caracteriza por ser muy exotérmica), aunque usualmente la temperatura mínima que favorecería la formación de Clinker sería a 1,250 °C, sin embargo, entre los 1,450 °C y 1,500 °C el Silicato tricíclico (CS<sub>3</sub>) o alita que es el material fundamental del cemento portland se forma más rápido (Magnussen Skinnemoen, 2014), aquí se forma una fase líquida que posteriormente será enfriada para favorecer la solidificación del Clinker a 40 °C. Ver tabla de temperaturas (Tabla 2.2) (Gee, S.f).

Tabla 2.2 Tabla de temperaturas de reacción en el proceso de clinkerización.

Proceso de Clinkerización		
	Evaporación del contenido de humedad en la masa	20 °C – 100 °C
<b>Precalentamiento</b>	Evaporación del agua.	100 °C – 300 °C
	Eliminación completa.	400 °C – 900 °C
<b>Calcinación</b>	Eliminación de CO <sub>2</sub>	600 °C -900 °C
	$\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	
<b>Síntesis de Clinker</b>	Formación de una fase líquida y formación de alita y velita (componentes del Clinker).	1,450 °C exotérmica
<b>Enfriamiento</b>	Cristalización de aluminatos y ferritas.	40 °C

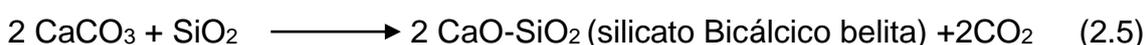
Fuente: Cement manufacturing (s.f.).

### 2.3.1 Serie de reacciones.

#### A partir de 550 °C



#### A partir de los 1,000 °C



#### A partir de los 1,200 °C



#### A partir de los 1,400 °C



De acuerdo con las reacciones tomadas del libro de conservación energética en la industria (Campos, A, Lora, & Meriño, s.f.). La caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}_4)$ ) que es el mineral de la arcilla reacciona a altas temperaturas (aproximadamente a 550 °C) para que se descomponga la arcilla formándose una estructura cristalina llamada metacaolinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{2SiO}_2$ ) más bióxido de carbono (Santalla, 2012). Al mismo tiempo el carbonato de calcio y el óxido de hierro III se descomponen para dar lugar a la formación de ferrito dicálcico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{2CaO}$ ) constituyente principal del Clinker) más bióxido de carbono.

A los 1,000 °C aproximadamente, se da la descomposición de la caliza con formación de CA (aluminatos), para formar aluminato tricalcico  $\text{C}_3\text{A}$  llamado también Celita ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3CaO}$ ) más bióxido de carbono (Grupo,C,Materiales, 2012). A su vez la caliza se descompone con Dióxido de silicio II para formar silicato bicalcico  $\text{C}_2\text{S}$  ( $2 \text{CaO-SiO}_2$ ), también conocida como Belita, Oxido de calcio y bióxido de carbono. Estos componentes mayoritarios del Clinker, a los 1,400 °C dan la formación de la alita  $\text{C}_3\text{S}$  ( $3\text{CaO-SiO}_2$ ) que en combinación con el ferrito dicálcico, darán el componente ferrito aluminato tetracálcico ( $\text{C}_4\text{AF}$ )

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**



(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) también conocida como Felita. Este componente se caracteriza por tener una propiedad nula a la resistencia al hormigón.

Al final de estas reacciones, el Clinker es enfriado y mezclado junto con yeso (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) y puzolanas además de caliza, para formar el cemento tipo portland. La proporción de estos aditivos puede variar, es por eso, por lo que el producto final llamado cemento portland puede tener distintas propiedades, estas pueden variar principalmente en las composiciones de C<sub>3</sub>S y C<sub>3</sub>A (Blanco, 2012)

### 2.3.2 Composición del Clinker.

El Clinker está compuesto principalmente por una mezcla de minerales que se les conoce como compuestos mayoritarios como son; silicatos aluminatos y ferritos, específicamente (Bardisa, 2011):

- Silicato tricalcico SiO<sub>2</sub>-3CaO (alita)
- Silicato Dicalcico SiO<sub>2</sub>-2CaO (Belita)
- Aluminato tricalcico Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3CaO (Celita)
- Ferrito dicalcico Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2CaO
- Ferrito aluminato tricalcico Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Felita)

A su vez el Clinker contiene minerales secundarios que son conocidos como componentes minoritarios como son la cal libre (CaCO<sub>3</sub>), Oxido de Magnesio (MgO), alcalinos, sulfatos de álcalis y trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>). Los silicatos mayoritarios que conforman al Clinker generalmente se encuentran en proporciones del 60 % y 80 % de los demás componentes (Bardisa, 2011).

### 2.4 Formación de CO<sub>2</sub> en el proceso de producción de cemento.

Generalmente los gases que se generan durante la operación de una planta de cemento son varios, además del CO<sub>2</sub>, se consideran también nocivos los siguientes gases:

- Monóxido de carbono (CO)
- Compuestos orgánicos volátiles (COV)

Otros contaminantes que también se deben considerar en relación con la producción de cemento son:

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**



- Dibenzodioxinas y Dibenzofuranos policlorados (PCDD y PCDF)
- Metales y sus compuestos.
- HF y CL (Gases ácidos)

Sin embargo, de todos los compuestos anteriores, el CO<sub>2</sub> es el que históricamente ha tenido mayor influencia y mayor impacto ambiental.

### 2.4.1 Antecedentes y tendencias.

El sector industrial es considerado como el segundo sector en contribuir a las emisiones de CO<sub>2</sub>, esto se debe a que es uno de los sectores que consume mayor energía al hacer uso de combustibles como carbón, petróleo, madera entre otros que generan CO<sub>2</sub>. Entre los años de 1987 y 1993 las emisiones de CO<sub>2</sub> provenientes del uso de energía se extendieron en un 2 % (Sheinbaum & Rodríguez, 1997), esto se debió en parte gracias al crecimiento de la economía que se vivía en el país, y por lo tanto el desarrollo rápido del sector industrial, ya que en 1970 se dio el crecimiento económico, que se fundó en la manufactura de petróleo, y una de las consecuencias principales fue la gran demanda por parte de las industrias, ya que el precio de la energía era bajo, creciendo su uso a una tasa anual del 7 % por año (Sheinbaum & Rodríguez, 1997).

México logró reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> en el sector industrial (el segundo más importante) durante los periodos de 1987 y 1993, de acuerdo al inventario nacional de gases de efecto invernadero proporcionado por el entonces Instituto Nacional de Ecología (INE), hoy Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático(INECC) comprobó que la actividad de CO<sub>2</sub> creció en un 14% para el sector comercial, de servicios y residencial, aumentó 3.4% para el sector del transporte y disminuyó 16% para el sector industrial. Esta disminución correspondió especialmente a la reducción del uso de energía en este sector. En el caso de la industria cementera esta reducción energética se logró gracias a las transformaciones tecnológicas que ha sufrido esta industria; como la introducción del proceso en vía seca, así como el uso de minerales y aditivos como sustituto de Clinker para la producción de cementos mezclados (Sheinbaum & Rodríguez, 1997).



En lo que corresponde a la industria cementera, desde su introducción al país, en 1906 hasta 1984 representó el 1.5 del valor agregado industrial y el 9 % del consumo final de energía haciéndola la segunda industria más grande del país. Para la década de los noventas esta industria aumentó su consumo de energía en un 10 % por lo que las emisiones de CO<sub>2</sub> se dispararon en un 40 %. Entre los combustibles principales que se emplean en esta industria son el combustóleo (fracción del petróleo que se obtiene como residuo en la destilación fraccionada.) y el gas natural, además del uso de electricidad para accionar los molinos y mezcladores.

El empleo de diésel se usa principalmente para precalentamiento y transporte, el uso de estos combustibles ha contribuido a las emisiones de CO<sub>2</sub>, a pesar de que su demanda ha variado en el periodo mencionado debido a factores como:

- Depresión económica.
- Disminución de las exportaciones.
- Variación en los precios de energía.
- Modernización de plantas.
- Uso de combustibles alternos.

Los combustibles alternos se emplearon a partir de 1992 con la autorización del (INE) ahora (INECC) y solo como protocolo, aunque su uso no es muy común debido a el inconveniente con la generación de CO<sub>2</sub>. Estos combustibles alternos podrían ser llantas, aceites y lubricantes y se empleaban principalmente en el horno rotatorio.

A grandes rasgos el empleo de los diferentes combustibles sea cual sea, es proporcional con la generación de emisiones de CO<sub>2</sub>, ya que son el resultado de la combustión de estos en la manufactura del cemento, en el Grafico 2.1 se puede apreciar la generación de emisiones de CO<sub>2</sub> producidas por los diferentes combustibles para el periodo de (1982-1994) (Sheinaum & Rodriguez, 1997).

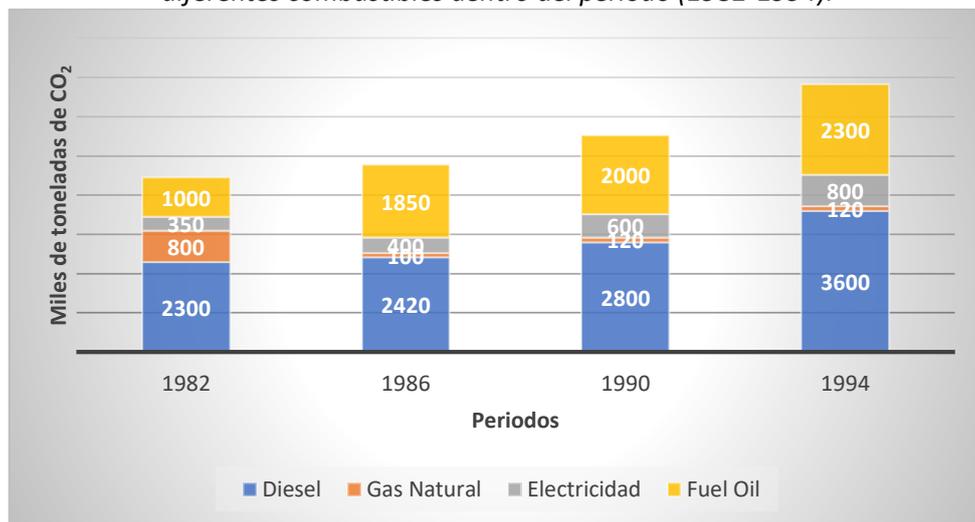
De acuerdo al inventario nacional de gases de efecto invernadero (INEGEI), para el año 2010 las emisiones de CO<sub>2</sub> se estimaron en un 65.9 %, un 29 % más que

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

en el año 1990 (año base que comprende dicho inventario), dicho inventario señaló que los sectores que más contribuyeron a las emisiones de CO<sub>2</sub> fueron; generación eléctrica con 23.2 %, transporte con 31.1 %, manufactura y construcción con 11.4 %, consumo propio de la industria energética 9.6%, conversión de bosques y pastizales 9.2 % y otros (residencial, agropecuario) 2%.

De acuerdo con el nivel metodológico empleado en Semarnat para el INEGEI, la industria cementera se ubica en dos subcategorías (Manufactura e industria de la construcción) y la subcategoría (Productos minerales). La primera corresponde a la categoría “Energía” y la segunda corresponde a la categoría “procesos industriales”, de acuerdo a estos niveles empleados, se demostró que la industria cementera junto con otras que se encuentran en estas subcategorías, representa el 11% de la contribución a las emisiones de acuerdo a la Gráfica 2.2. Este porcentaje representa 56,740.8 Gg (Gigagramos) de CO<sub>2</sub>, 5,819.60 Gg más que en el año base (1990), ver Grafica 2.3 (Semarnat, 2013).

*Grafico 2.1 Generación de emisiones de CO<sub>2</sub> en la industria cementera producidas a partir de diferentes combustibles dentro del periodo (1982-1994).*



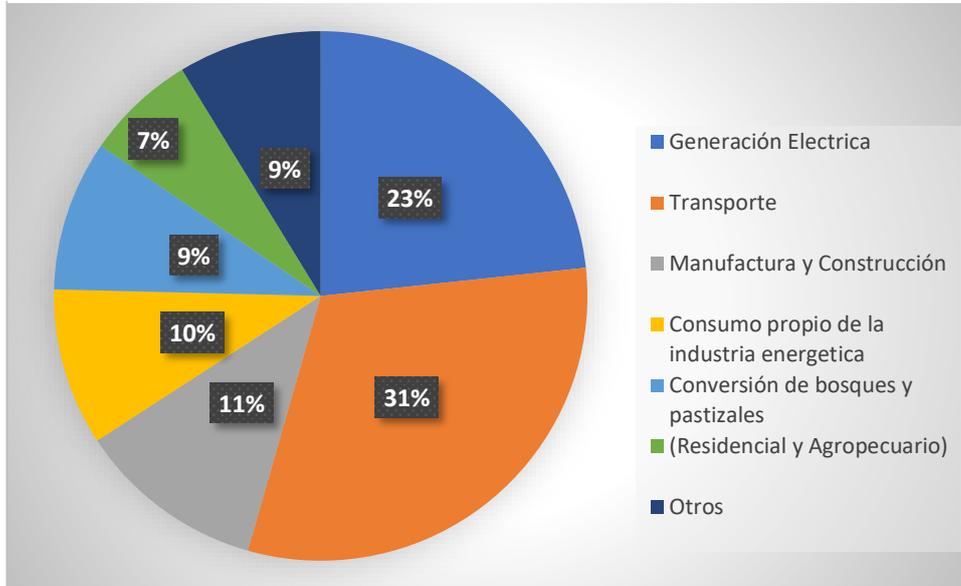
*Fuente: (Sheinbaum & Ozawa, 1998)*

Dichas subcategorías en las que se encuentra la industria cementera indican que la quema de combustibles de estas subcategorías genera un porcentaje de emisiones del 16.7 % lo que equivale a 9,456 Gg de CO<sub>2</sub>, este aumento se debió al uso de la piedra caliza y dolomita, que, en el caso de la industria cementera, se emplean como materias primas en la producción de cemento. Estas materias primas cuando son calcinadas en el horno producen CO<sub>2</sub>. De acuerdo con la

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

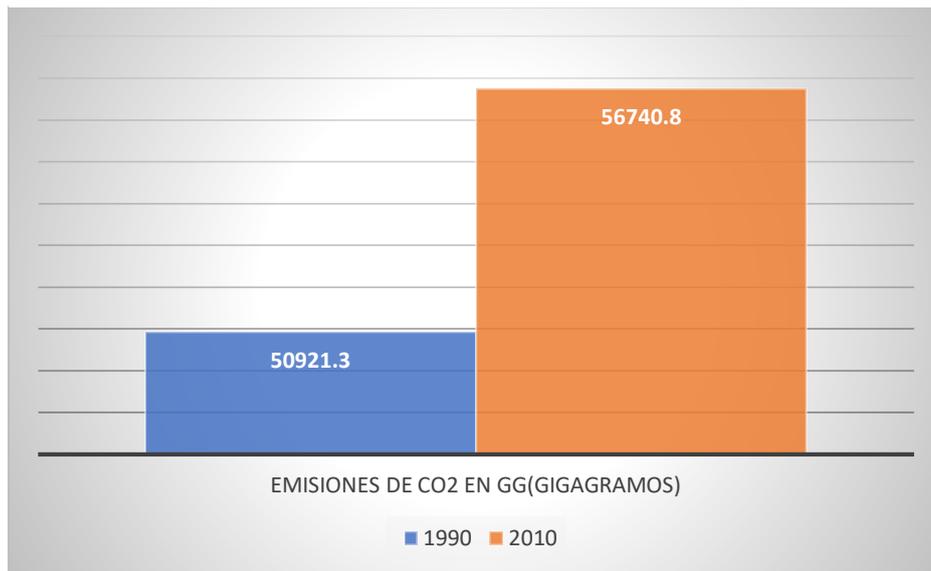
gráfica 2.4, el sector cementero comparte la segunda posición con el sector de la industria química en la generación de CO<sub>2</sub> (Semarnat, 2013).

Grafico 2.2 Contribución a la generación de emisiones de CO<sub>2</sub> por parte del sector de manufactura y construcción



Fuente: (Semarnat, 2013).

Grafico 2.3 Emisiones de CO<sub>2</sub> equivalentes, consumo de combustibles en el sector de la industria y manufactura.

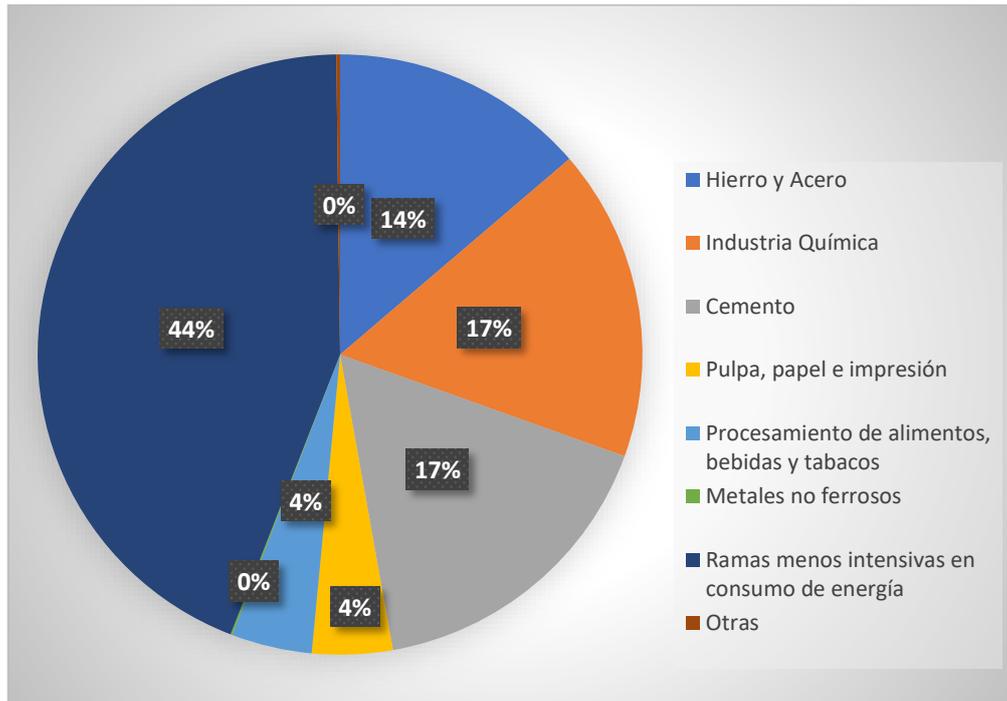


Fuente: (Semarnat, 2013).

Para la categoría 2 (Procesos industriales) de acuerdo al inventario nacional de gases de efecto invernadero (INEGEI), en el cual se encuentra la industria del cemento, se indicó que para el periodo (1990-2010) la industria cementera fue de las que más contribuyó a generación de emisiones de CO<sub>2</sub>, entre otras como se puede observar en la Figura 2.1 (Semarnat, 2013).

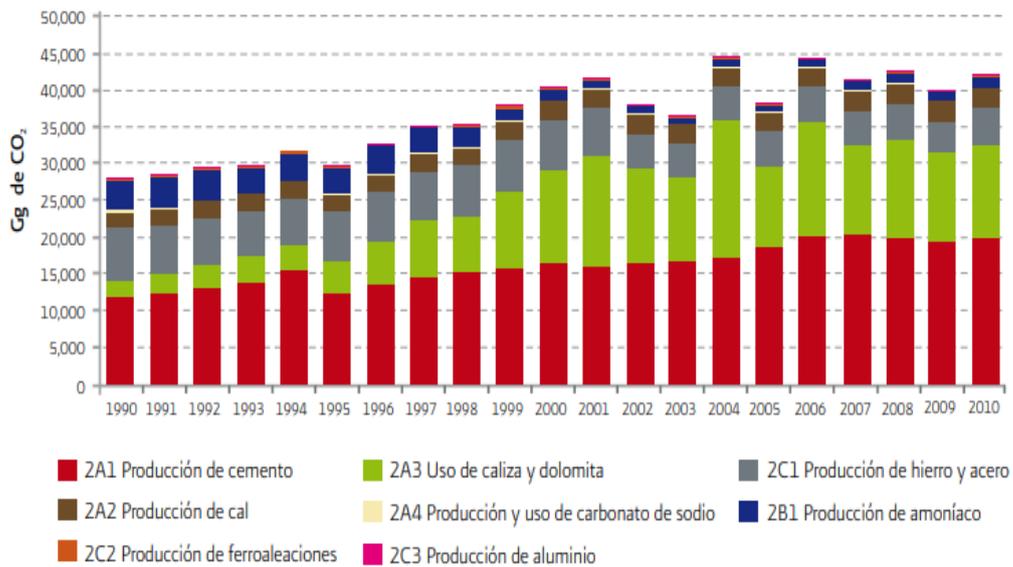
Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.

Grafico 2.4 Contribución a la generación de emisiones de CO<sub>2</sub> por rama industrial en el año 2010.



Fuente: elaboración propia con datos de (Semarnat, 2013).

Figura 2.1 Emisiones de GEI (Gr de CO<sub>2</sub>) de la categoría " Procesos industriales" por subcategoría de fuente de emisión.



Fuente: (Semarnat, 2013).

Otras emisiones que también son relevantes y que son consideradas en ambas subcategorías son las emisiones de hidrofluorocarbonos, estas emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) aumentaron en el año 2010 en un 102,6 %, lo que equivale a 61,308 Gg de CO<sub>2</sub>, casi el doble de lo que se generó en 1990 (año base) que fue de 30,265 Gg de CO<sub>2</sub> (Semarnat, 2013) a parte del uso de gases fluorados (HFC y SF<sub>6</sub>).

La Tabla 2.3 muestra las emisiones generadas por consumo de combustibles fósiles en 2014 para la industria del cemento (Semarnat, 2013).

*Tabla 2.3 Emisiones por consumo de combustibles generadas en 2014 por la industria del cemento.*

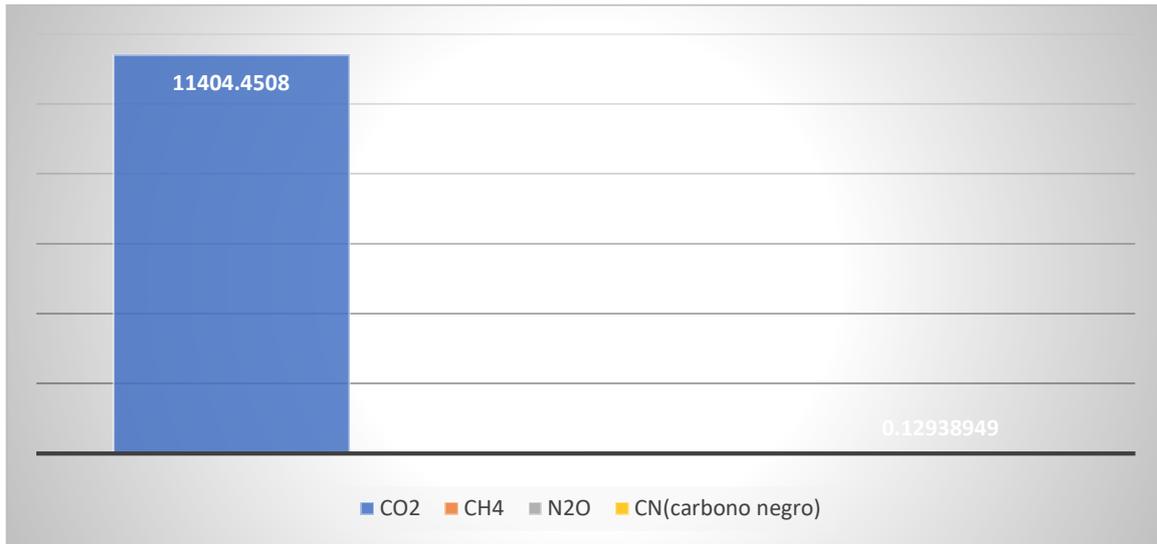
<b>Emisiones por consumo de combustible para la industria del cemento-combustión.(2014)</b>	
CO <sub>2</sub>	11,404.4 Gg de CO <sub>2</sub>
CH <sub>4</sub>	3.29 Gg de CO <sub>2</sub> e
N <sub>2</sub> O	42.86 Gg de CO <sub>2</sub> e
HFC-23	0 Gg de CO <sub>2</sub> e
HFC-32	0 Gg de CO <sub>2</sub> e
HFC-43-10mee	0 Gg de CO <sub>2</sub> e
HFC-125	0 Gg de CO <sub>2</sub> e
HFC-134	0 Gg de CO <sub>2</sub> e
HFC-134a	0 Gg de CO <sub>2</sub> e
HFC-143	0 Gg de CO <sub>2</sub> e
HFC-143a	0 Gg de CO <sub>2</sub> e
HFC-152a	0 Gg de CO <sub>2</sub> e
HFC-227ea	0 Gg de CO <sub>2</sub> e
HFC-236fa	0 Gg de CO <sub>2</sub> e
HFC-245ca	0 Gg de CO <sub>2</sub> e
PFC-CF <sub>4</sub>	0 Gg de CO <sub>2</sub> e
PFC-C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	0 Gg de CO <sub>2</sub> e
SF <sub>6</sub>	0 Gg de CO <sub>2</sub> e
CN	0.130 Gg (sin potencial de calentamiento)

*Fuente: (Semarnat, 2013).*

De acuerdo con la Tabla 2.3, las emisiones por consumo de combustible que más se generaron en la industria cementera fueron; CO<sub>2</sub> con 11,404.45 Gg de CO<sub>2</sub>; CH<sub>4</sub> con 3.29 Gg de CO<sub>2</sub> eq (equivalentes); N<sub>2</sub>O con 42.86 Gg de CO<sub>2</sub> eq; CN con 0.130 Gg. (Ver Grafica 2.5). Se concluyó que el CO<sub>2</sub> es el que más aporta a la generación de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), lo que equivale al 92 % seguido por el N<sub>2</sub>O con un (4%), CH<sub>4</sub> con (3%) y CN (carbono negro) con (1%). Se muestra que, para el periodo, los fluoro carbonos principales como son el HF<sub>6</sub> y el SF<sub>6</sub> no contribuyen a la generación de GEI como lo hicieron en el periodo 1990-2010.

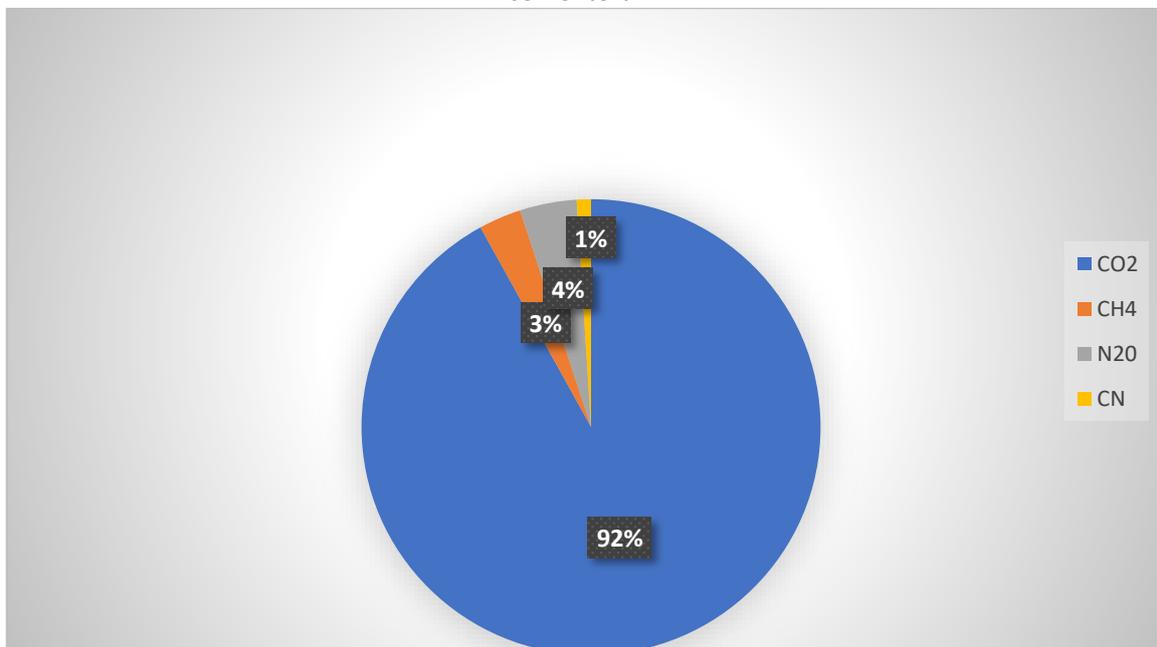
**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

Grafico 2.5 Emisiones generadas de GEI en Gg de CO<sub>2</sub> por el uso de combustibles en la industria del cemento.



Fuente: elaboración propia con datos de (Semarnat, 2013).

Grafico 2.6 Porcentaje de emisiones generadas por la quema de combustibles en la industria cementera.



Fuente: Elaboración propia con datos de (Semarnat, 2013)

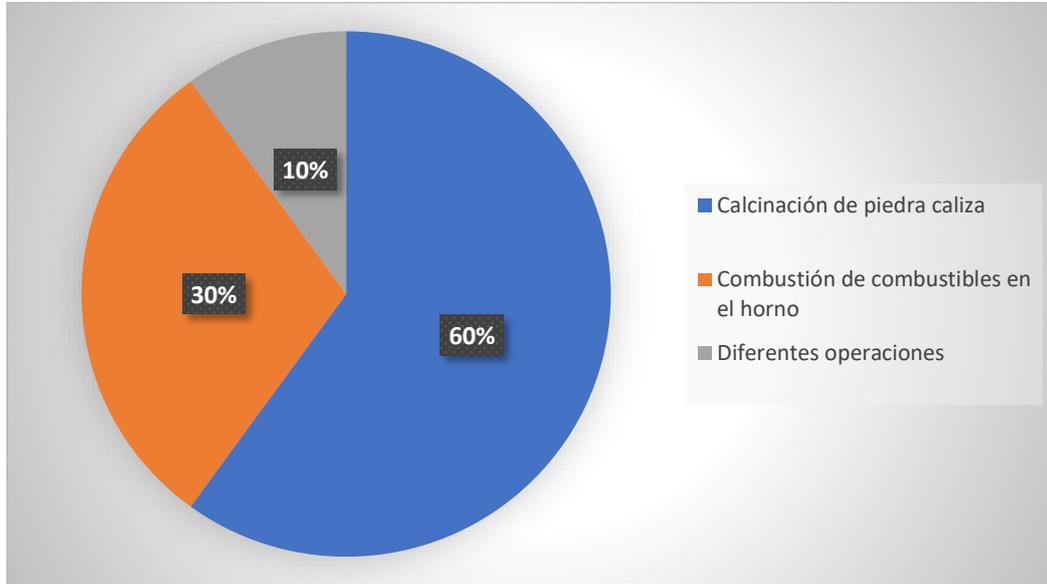
### 2.4.2 Emisiones de CO<sub>2</sub> en el proceso de producción de cemento.

En una planta típica de cemento, el CO<sub>2</sub> se genera de la siguiente manera (Bosoaga & Msek, 2009):

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.

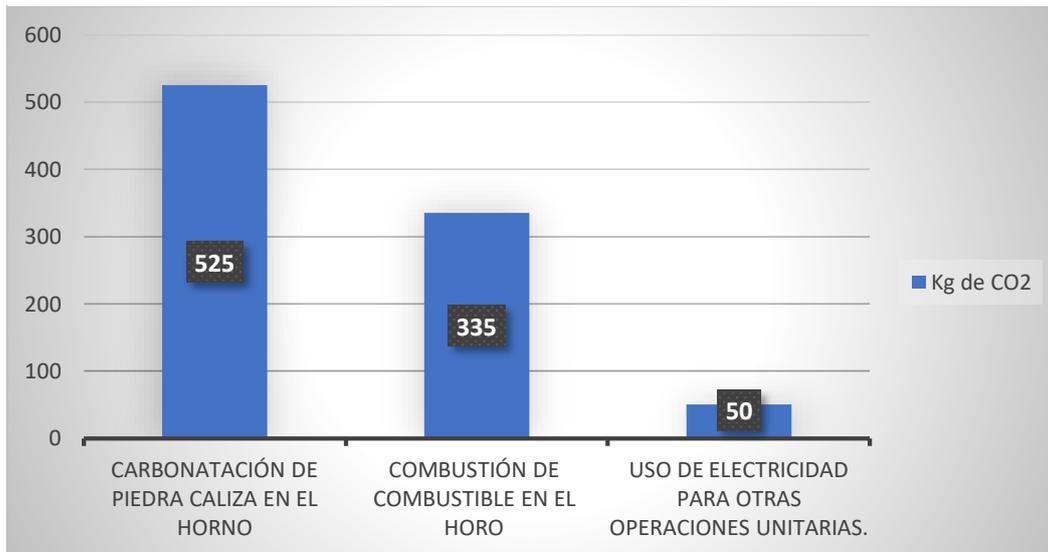
- 60% del CO<sub>2</sub> proviene de la calcinación de la piedra caliza (CaCO<sub>3</sub>) en Óxido de Calcio (CaO) y bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).
- 30% proviene de la combustión de combustibles en el horno.
- 10% viene de otras operaciones como la molienda.

Grafico 2.7 Porcentaje de CO<sub>2</sub> emitido de diferentes fuentes en el proceso de producción de cemento.



Fuente: (Bosoaga & Msek, 2009)

Grafico 2.8 Kilogramos de CO<sub>2</sub> generados por tonelada de cemento producido.



Fuente: (Bosoaga & Msek, 2009)

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.

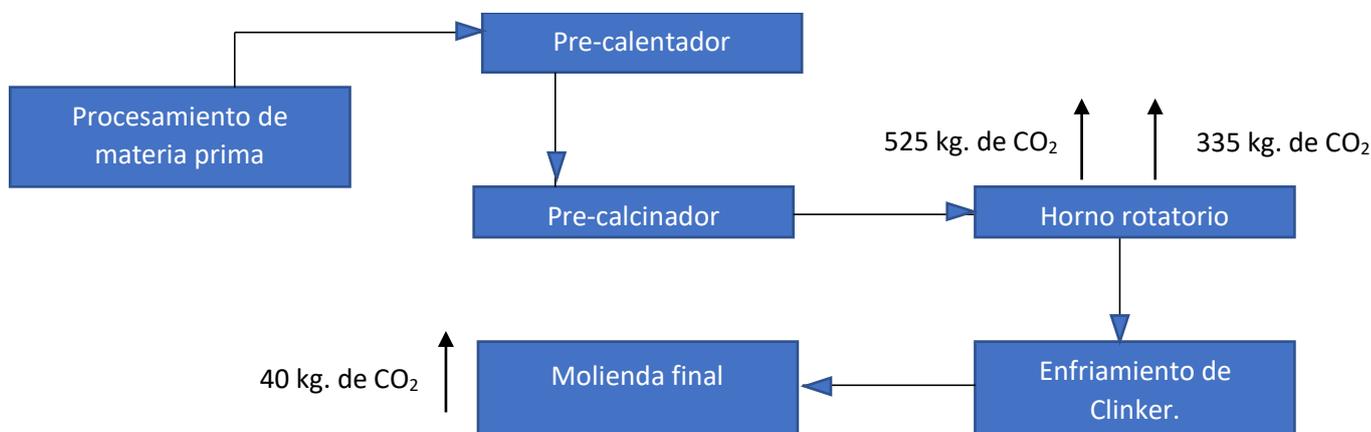
La concentración de CO<sub>2</sub> en los gases de combustión en una planta de cemento es relativamente muy alta, se reportan valores de 14- 33% en comparación con una central eléctrica de carbón que va de 12-14% y, 4% de CO<sub>2</sub> para una central eléctrica que opera con gas (Tabla 2.4). En consecuencia, esto representa una oportunidad para llevar a cabo la captura de CO<sub>2</sub> empleando la tecnología más adecuada (Bosoaga & Msek, 2009).

Tabla 2.4 Porcentaje de gases emitidos por tonelada de cemento producido.

Componente	Concentración
CO <sub>2</sub>	14-33 % (p/p)
NO <sub>2</sub>	5-10 % de NO <sub>x</sub>
NO <sub>x</sub>	<200-3000 mg/Nm <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	<10-3500 mg /Nm <sup>3</sup>
O <sub>2</sub>	8-14 % (v/v)

Fuente: (Bosoaga & Msek, 2009)

Diagrama 2.2 Estimaciones de emisiones de CO<sub>2</sub> generadas en algunas operaciones del proceso de producción de cemento.



Fuente: Elaboración propia.

El Diagrama 2.2, muestra solamente los equipos que emplean el CO<sub>2</sub> y se encuentra en los gases de escape siendo utilizados como medio de calentamiento provocando un impacto ambiental. Además, se señala como ejemplo la producción de CO<sub>2</sub> para una tonelada de cemento con base a las gráficas anteriores.

Se estima que, en una planta típica de cemento, se producen entre 900 a 1,000 kilogramos de CO<sub>2</sub> por tonelada de Clinker producido, esto depende de varios factores como, por ejemplo; el tipo de combustible empleado y el tipo de cemento que se desea fabricar. Una alternativa a reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> puede ser

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**



el cambio a combustibles alternos de bajo carbono, algunas plantas ya han adoptado esta práctica empleando desperdicios como neumáticos, aceite residual, solventes, lodo de alcantarillado etc., reduciendo el uso de combustibles fósiles, sin embargo, el empleo de estos residuos, representa un impacto al ambiente debido a los diferentes compuestos de los que se componen como el mercurio y el talio generando otros gases de emisiones más nocivos, además, esto podría afectar la calidad del cemento.

En el caso del tipo de proceso (húmedo o seco) también se ve afectada la cantidad de CO<sub>2</sub> producido, dependiendo del contenido de agua que se encuentre en la materia prima, el proceso húmedo permite un mejor manejo de esta y es mejor cuando se dispone de materias primas húmedas. Sin embargo, tiene la desventaja de ser más caro en términos energéticos, precisamente por la exigencia de tener que evaporar el contenido de humedad, consumiéndose más energía y por lo tanto contribuyendo a emitir más CO<sub>2</sub>, por consecuencia el proceso en seco es el que se emplea actualmente ya que consume menos energía.

En general existen muchas oportunidades para poder mitigar las emisiones generadas de CO<sub>2</sub> en el proceso de producción de cemento. Estas soluciones van desde plantear una mejora de la eficiencia energética, cambios en el combustible a residuos como combustibles alternos, producción de cementos mezclados; sustituyendo una parte del Clinker con cenizas volátiles, y la implementación de sistemas de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> que se dividen en tres; pre-combustión, oxi-combustión y post-combustión que se tratan en el capítulo tres. Sin embargo, en el presente trabajo, uno de los objetivos propuestos es demostrar que una de las soluciones más prometedoras para la captura de CO<sub>2</sub> es implementar justamente un sistema de captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión empleando el uso de un material adsorbente poroso como la zeolita ya que posee una elevada capacidad de adsorción y una apropiada regeneración.



## **CAPÍTULO 3: TECNOLOGÍAS DISPONIBLES PARA LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO.**

- 3.1 Tecnologías disponibles.**
- 3.2 Técnicas de separación.**
- 3.3 Comparación de las tecnologías.**
- 3.4 Caso de estudio planta cementera.**

### 3.1 Tecnologías disponibles para la captura de CO<sub>2</sub>.

Se pueden proponer mejoras en el proceso de producción de cemento con la finalidad de mitigar las emisiones de CO<sub>2</sub>, también se puede proponer como una alternativa puntual, un sistema de captura que sea eficiente y que no incremente los costos operativos del proceso. Las condiciones del proceso son favorables para la aplicación de estas tecnologías, debido a que, la concentración de CO<sub>2</sub> resultante del proceso de producción de Clinker es muy alta (en un rango de 15 % al 33 %) (Vatopoulos & Evangelos, 2012).

Actualmente existen en el mercado diferentes tecnologías disponibles para desempeñar esta tarea, y se pueden aplicar en diferentes etapas del proceso de producción de cemento. Pueden aplicarse en las etapas iniciales justo antes de la combustión de un combustible (Pre-combustión), en donde el CO<sub>2</sub> debe separarse a una cierta presión de los demás gases que conforman la corriente del gas a tratar, en esta etapa cabe mencionar que, es más fácil separar el CO<sub>2</sub> del H<sub>2</sub> que del N<sub>2</sub> y existe una ventaja, ya que el H<sub>2</sub> separado puede emplearse como combustible para generar electricidad. Puede aplicarse a etapas finales (etapa de Post-combustión) en donde, el CO<sub>2</sub> se separa principalmente del N<sub>2</sub> proveniente del aire.

Otra posibilidad para la mitigación de CO<sub>2</sub>, es la captura de este, mediante una tecnología llamada Oxi-combustión que se basa en realizar la combustión en presencia de oxígeno puro con una cantidad moderada de CO<sub>2</sub> de tal manera que en el producto de la reacción se obtiene CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O, que son relativamente fácil de separar aplicando diversas técnicas de captura, separación y purificación (Silvestre & Silvestre, 2014.).

Aparentemente cualquiera de las tres tecnologías mencionadas es viable, aunque sus empleos difieren de diferentes condiciones de operación como; presión, temperatura y composición del gas a tratar. A demás, el éxito que tengan dichas tecnologías también no solo dependerá de las condiciones y del rendimiento técnico, sino también de la economía y el entorno legislativo de mercado (Normativa que afecta a la actividad) (Vatopoulos & Evangelos, 2012).

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

### 3.2 Técnicas de separación.

Estas tecnologías se pueden combinar con diferentes técnicas de separación y purificación de CO<sub>2</sub>. Existen diferentes técnicas como la absorción, adsorción, separación criogénica, separación con membranas etc. (Morales & Torres, 2008).

#### 3.2.1 Absorción.

Se emplea para eliminar uno o más componentes de una corriente gaseosa o recuperar un componente gaseoso deseado. Esta técnica se caracteriza por tener un absorbato (componente a separar), el gas de combustión y un disolvente (absorbente), y se emplea en sistemas líquido-líquido o líquido-gas. La absorción se caracteriza por ser un fenómeno físico-químico según exista o no reacción química, en donde la moléculas o iones pasan de una primera fase a otra incorporándose en el volumen de la segunda fase (absorbente). También se conoce como fenómeno de volumen o de transferencia de materia (se pone en contacto un gas con un líquido, para que este disuelva determinados componentes del gas).

El empleo del disolvente, dependerá del tipo de componente gaseoso a separar. Además, la absorción se distingue por operar a temperaturas bajas y presiones elevadas. Por otra parte, esta técnica se fundamenta en dos operaciones, primeramente, se tiene el proceso de absorción y posteriormente una etapa de desorción para la regeneración del absorbente en el cual, las altas temperaturas y presiones bajas permiten que la solubilidad de los gases en el disolvente sea muy baja, lo que permite que se puedan eliminar del disolvente.

Actualmente es la técnica más empleada para la captura de CO<sub>2</sub>, en estos sistemas la absorción selectiva de CO<sub>2</sub> se debe a procesos acido-base entre la molécula de CO<sub>2</sub> con carácter ácido y el disolvente a emplear con carácter básico. Sin embargo, su uso está asociado a una elevada penalización en el uso de electricidad y a la difícil regeneración del sistema después de haber alcanzado la saturación ya que se requiere aumentar la temperatura para poder romper los enlaces C-N formados tras el proceso de absorción. Otro problema que presenta esta técnica es la baja estabilidad térmica de las disoluciones en este caso aminas, ya que, la descomposición de esta disolución hace que disminuya la

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

eficiencia de captura con el tiempo, y por consiguiente una regeneración de disolvente muy pobre (Silvestre & Silvestre, 2014.).

### 3.2.1.1 Absorción física.

Se emplean principalmente solventes orgánicos como Selexol, polietilenglicol o agua, en este caso recibe el nombre de (absorción física con agua). Se basan en el mismo principio solo cambia el disolvente a emplear, a pesar de ello, esta última no es recomendable debido al elevado requerimiento de agua y problemas de corrosión. La absorción física en general presenta la ventaja de que trabaja adecuadamente cuando el gas de combustión está a alta presión parcial del CO<sub>2</sub>, y es ajustable para productos de gasificación (Gutiérrez Álvarez, 2016).

A bajas concentraciones de CO<sub>2</sub> en la corriente de gases de combustión da como resultado una presión parcial más baja de CO<sub>2</sub> lo cual afecta directamente la eficiencia del sistema de absorción, debido a que la solubilidad del CO<sub>2</sub> es directamente proporcional a su presión parcial.

La principal ventaja que presentan los solventes empleados en la absorción física es que, para regenerarlos, se hace mediante reducción de la presión, lo cual resulta en un consumo de energía menor, que hace que el CO<sub>2</sub> absorbido fluya hacia la fase de vapor. Además, los disolventes físicos empleados presentan una afinidad relativamente baja para NO<sub>x</sub> y O<sub>2</sub>; a pesar de ello, el SO<sub>2</sub> resulta ser 100 veces más soluble que el CO<sub>2</sub>, por lo tanto, se requiere la remoción previa hasta 1ppm de este compuesto, antes de emplear un disolvente físico (Nazmul, 2005).

### 3.2.1.2 Absorción química.

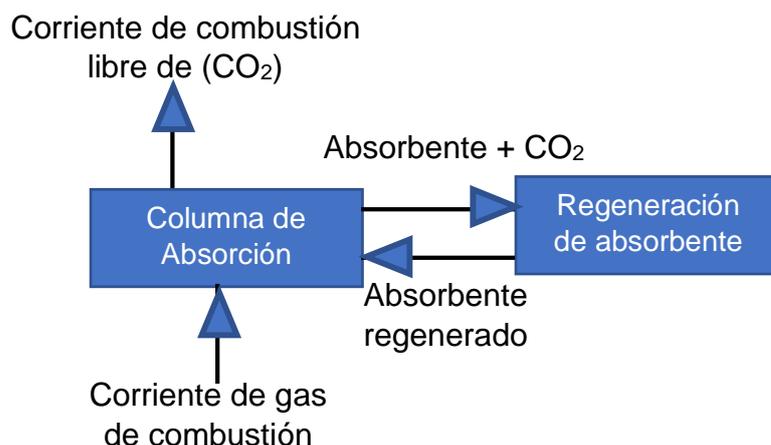
Esta técnica se basa en el mismo principio que la absorción física, sin embargo, se emplean solventes químicos como soluciones acuosas, un ejemplo son las aminas (mono, di o trietanolamina). Este proceso comúnmente se le conoce como amine scrubbing (Morales & Torres, 2008) y actualmente es la técnica más empleada para el proceso de captura y separación de CO<sub>2</sub>. Como se menciona anteriormente, esta técnica comprende de dos etapas; la captura de CO<sub>2</sub> presente en la corriente de gas, que se lleva a cabo en un absorbedor de CO<sub>2</sub>, y un lavador o stripper en donde se lleva a cabo la liberación de CO<sub>2</sub> y la regeneración del disolvente (Gutiérrez Álvarez, 2016). El gas de combustión se

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.

pone en contacto a contracorriente con el solvente químico en la columna de absorción en donde al haber una reacción química, el CO<sub>2</sub> se absorbe en el solvente químico formando un compuesto intermedio. Posteriormente, pasa a la columna de separación (desorción) en donde se lleva a cabo la separación del CO<sub>2</sub> y la amina mediante la adición de calor, lo cual da lugar a una reacción inversa. De esta manera el solvente es regenerado y enviado a la columna de absorción para repetir el ciclo. El CO<sub>2</sub> recuperado es enviado a un sistema de compresión para su transporte y almacenamiento.

Actualmente, la absorción con lavado de solventes es más preferible que la absorción física para capturar el CO<sub>2</sub> de gases de combustión a baja presión. Sin embargo, tiene la desventaja de ser un proceso intensivo en energía además de degradarse rápidamente debido a la presencia de O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> en los gases de combustión. Por esta razón se requiere desarrollar solventes con mayores retardos de degradación y mayores capacidades de absorción de CO<sub>2</sub> (Nazmul, 2005)

Diagrama 3.1 Proceso de absorción química.



Fuente: Elaboración propia.

### 3.2.2 Separación con membranas.

Esta técnica es principalmente aplicada para la separación de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en procesos industriales que involucren corrientes de combustión. Consiste en hacer circular una corriente de gases por una de las caras de la membrana, la cual realiza la separación ya que presenta valores tanto de permeabilidad como selectividad altos, los cuales hacen que el área de la membrana para tratar el

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.



gas sea pequeña y tenga una mayor pureza de gas permeable en la corriente de salida.

Se emplean diversos disolventes como soportes poliméricos para el uso de la separación con membranas como aminas y el polietilenglicol, sin embargo, uno de los mayores problemas que presentan las membranas es la estabilidad, debido a que el disolvente retenido en los poros tiende a evaporarse rápidamente, como consecuencia, su aplicación es muy limitada debido a problemas de estabilidad y rendimiento (Santamaría, 2014).

Otras desventajas que se mencionan en (Nazmul, 2005) es que se requieren múltiples etapas para poder lograr una adecuada separación. En consecuencia, esto conduce a una mayor complejidad del proceso y mayor consumo de energía, siendo incluso más costoso que la absorción y la adsorción, A pesar de esto, se pueden emplear diferentes membranas con diferentes características para separar el CO<sub>2</sub>. En la actualidad, se cuentan con variedades de membranas entre las cuales se pueden encontrar; membranas inorgánicas porosas, de paladio, poliméricas y Zeolitas.

El proceso de membranas se puede dividir en dos tipos de procesos; membranas de separación de gases y membranas de absorción de gases, en ambos procesos la permeabilidad a los gases y la selectividad de la membrana son las principales consideraciones a tomar en estos procesos. Debido a la baja presión que puedan presentar los gases de combustión, las membranas de separación de CO<sub>2</sub> de los gases de combustión no se han explorado ampliamente, para resolver esto, el gas de combustión necesita ser presurizado para lograr la separación adecuada, y por lo tanto realizarlo implica un mayor costo, casi el doble de lo que implica separar el CO<sub>2</sub> mediante lavado de aminas, debido al requerimiento de energía para la compresión. En comparación con las membranas de absorción, estas son sólidas microporosas que se usan como sistemas de contacto entre un gas y un líquido. El CO<sub>2</sub> se elimina mediante un líquido de absorción cuando este se difunde a través de la membrana. A diferencia de las membranas de separación de gases, en las membranas de absorción de gases, la selectividad se da con el uso del líquido de absorción y no con la membrana elegida.

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

### 3.2.3 Separación criogénica.

En esta técnica, el CO<sub>2</sub> es separado físicamente del gas de síntesis mediante condensación a bajas temperaturas (temperaturas criogénicas), para producir directamente CO<sub>2</sub> líquido a baja presión, ya que este posee puntos de ebullición bajos (-57 °C) y de fusión (-78 °C), en consecuencia, el CO<sub>2</sub> líquido se puede almacenar o capturar mediante bombeo líquido en lugar de usar compresión de CO<sub>2</sub> gaseoso a una presión muy alta ahorrando suficiente energía de compresión.

Durante este proceso, los componentes de la mezcla de gases son separados a través de una serie de pasos que constan de compresión, refrigeración y separación, y no requiere de ningún agente químico, de manera que se logra evitar la contaminación secundaria (Xu, Liang, & Yang, 2014).

Una desventaja que se asocia a esta técnica, es el alto uso de energía para brindar la refrigeración necesaria para el proceso. Otra desventaja es el probable taponamiento de CO<sub>2</sub> sólido y hielo proveniente de la congelación de vapor de agua en la mezcla de alimentación de CO<sub>2</sub>.

Se emplea principalmente para purificar corrientes de CO<sub>2</sub> cuyas concentraciones sean típicamente mayor a 90 %, no se usa para flujos de CO<sub>2</sub> mas diluidos, aunque en la actualidad, se ha comprobado que se puede capturar el CO<sub>2</sub> congelado como un sólido de los gases de combustión. Aun sumando todo esto, se sigue desarrollando aplicaciones más eficientes para la separación de CO<sub>2</sub> de gases de alta presión mediante separación criogénica.

### 3.2.4 Adsorción.

Al igual que la absorción, la adsorción se emplea para eliminar o recuperar de forma individual los componentes de una mezcla de gases o líquidos, se basa en el empleo de sólidos orgánicos e inorgánicos, como minerales nano-porosos, los cuales se caracterizan por tener una superficie porosa que favorece una interacción entre el sólido y el compuesto a adsorber a lo que se conoce como (interacciones de Van Der Waals), este fenómeno se conoce como adsorción. (Silvestre & Silvestre, 2014.). El sólido (material para adsorber) se le denomina adsorbente y el componente que se adsorbe en él se le denomina adsorbato.

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.

A diferencia de la absorción, la adsorción hace referencia a adherencia y es un fenómeno superficial, ya que la sustancia adsorbida solo se adhiere a la superficie del cuerpo adsorbedor formando una capa fina, además, en esta técnica se emplean sistemas sólido-líquido y sólido-gas.

#### **3.2.4.1 Adsorción física.**

Se utilizan materiales capaces de adsorber el CO<sub>2</sub> generalmente a elevadas temperaturas y posteriormente se recupera mediante procesos de cambio de temperatura o presión (Procesos de TSA o PSA). Esta técnica puede resultar prometedora para la captura de CO<sub>2</sub> en la industria cementera, ya que, a diferencia de la absorción, en la adsorción no requiere que los gases de combustión se enfríen por debajo de 100 °C, se puede capturar el CO<sub>2</sub> a elevadas temperaturas, lo cual hace que sea una técnica económica y no requiera una ampliación del proceso.

Entre los materiales comúnmente empleados como adsorbentes se encuentran; carbón activado, materiales mesoporosos, zeolitas y alúminas hidrocalcitas (Morales & Torres, 2008).

#### **3.2.4.2 Adsorción por oscilación de presión (PSA).**

En esta técnica la adsorción se realiza particularmente a presiones superiores a la presión atmosférica, mientras que la desorción se realiza a presión atmosférica (reducción de presión). Es decir, a elevadas presiones los adsorbentes permiten más adsorción, y posteriormente libera las impurezas a baja presión. Sin embargo, es una técnica cíclica muy compleja que emplea lechos fijos de adsorbente sólido para eliminar las impurezas del gas.

#### **3.2.4.3 Adsorción por oscilación de temperatura (TSA).**

A diferencia de PSA, en TSA la regeneración se logra con aire caliente o vapor, es decir con aumento de temperatura (Yu & Huang, 2012).

La principal diferencia entre un proceso de regeneración TSA Y PSA es el tipo de energía empleada para la regeneración del adsorbente; en un ciclo TSA se trata de manejo de calor (variación de temperatura) mientras que en un ciclo PSA se realiza trabajo mecánico (variación de presión).

En resumen, el uso de disolventes químicos o físicos para capturar CO<sub>2</sub> es considerada como la técnica más desarrollada, comercialmente disponible y usada ampliamente por varias industrias emisoras de CO<sub>2</sub>. Por otra parte, la adsorción, separación con membranas y separación criogénica aún son consideradas como técnicas en desarrollo y pese a que se emplean en aplicaciones específicas, aun no se consideran comercialmente disponibles para la captura de CO<sub>2</sub> a gran escala en plantas de energía o de cemento (IEA GHG, 2008).

La Tabla 3.1 muestra una comparación de las técnicas a emplear, según la cantidad de gas a tratar y la presión parcial de CO<sub>2</sub> requerida. La tabla muestra que, de todas las técnicas, la absorción química y la adsorción requieren presión parcial baja para su funcionamiento. Considerando que, la mayoría de los gases de combustión de procesos se mantienen a presiones bajas, (casi atmosféricas) hacen que la absorción y la adsorción sean las técnicas elegidas. Sin embargo, el uso de la absorción con soluciones de alcanolaminas (MEA, DEA, MDEA) para capturar el CO<sub>2</sub> está limitado debido a las deficiencias.

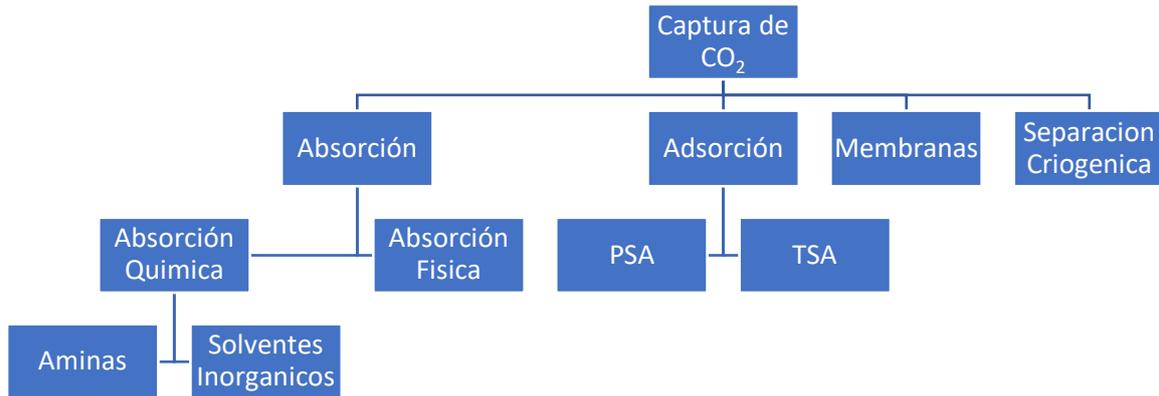
*Tabla 3.1 Técnicas de separación de CO<sub>2</sub>, cantidad de gas a tratar y presión parcial.*

Tipo de técnica	Cantidad de gas a tratar	Presión parcial
Absorción Física	Alta	Baja
Absorción Química	Alta	Alta
Membranas	Baja	Alta
Criogénica	baja	Alta
Adsorción	Baja	Baja

Fuente: *Tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> (s.f)* recuperado de <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/4355/fichero/>

El Diagrama 3.2 muestra las cinco técnicas principales de captura y separación de CO<sub>2</sub>, cada técnica trabaja de manera óptima o deficiente según el campo o área en donde sean aplicadas. Por ejemplo, la absorción física y la separación con membranas son eficientes para corrientes de gases de combustión a alta presión. La separación criogénica resulta eficiente para corrientes de combustión con concentraciones altas de CO<sub>2</sub>, que sería el caso de Oxi-combustión, sin embargo, la separación criogénica requiere una penalización energética alta.

Diagrama 3.2 Técnicas de captura y separación de CO<sub>2</sub>



Fuente: Elaboración propia.

### 3.3 Comparación de tecnologías.

Las tecnologías anteriormente mencionadas en (3.1), ya han sido puestas en operación en plantas de fabricación de acero, así como en plantas de energía que operan principalmente con carbón. Estas tecnologías consisten en hacer pasar una corriente concentrada de CO<sub>2</sub> procedente de gases de combustión de procesos industriales a través de equipos como tanques absorbedores, adsorbedores, membranas, para atrapar fácilmente el CO<sub>2</sub> y limpiar la corriente de combustión con el objetivo de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>. El nombre de la tecnología depende del lugar en el proceso en el que está instalada. Las comparaciones principalmente se fundamentan en términos de consumo de energía, huella de CO<sub>2</sub>, potencial de captura y regeneración. La pre-combustión no se considera como una opción viable para la industria del cemento, debido a que la mayoría de las emisiones generadas por la industria cementera se producen durante la calcinación de la caliza, por consecuencia durante la pre-combustión, no se disminuyen significativamente las emisiones de CO<sub>2</sub>. (Silvestre & Silvestre, 2014.)

#### 3.3.1 Captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión.

Se basa en la des-carbonización del combustible compuesto principalmente por CO e hidrógeno, la separación de CO<sub>2</sub> y la combustión de hidrógeno. Esta tecnología está relacionada con la producción de hidrógeno, el cual es indispensable en ciertos procesos como, por ejemplo:

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.

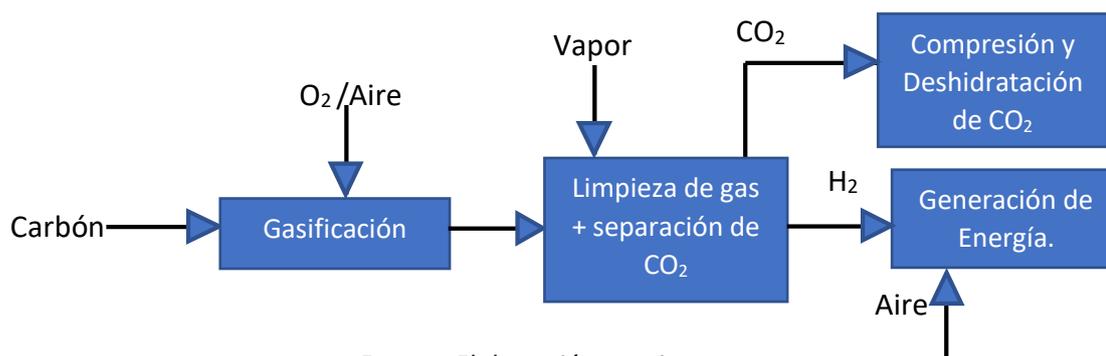
- Generar energía eléctrica mediante su inyección a una turbina.
- Producción de fertilizantes.
- Síntesis de amoníaco.
- Síntesis de urea.
- Producción de Metanol.

Este proceso se basa en producir una mezcla gaseosa que este principalmente formada por hidrógeno y CO<sub>2</sub> a partir de una mezcla de gases procedentes de la gasificación de carbón u otro hidrocarburo, para después ser separados. (Morales & Torres, 2008).

El combustible empleado para accionar el horno, reacciona con aire u oxígeno más vapor para producir un gas de síntesis que contiene monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H<sub>2</sub>). El monóxido de carbono reacciona con vapor en un reactor catalítico con el objetivo de producir CO<sub>2</sub> más hidrógeno. Una vez obtenido el CO<sub>2</sub> se separa del hidrógeno mediante una de las técnicas mencionadas anteriormente, que generalmente es la absorción física o química (Ali, Saidur, & Hossain, 2011).

Para realizar este proceso de separación se emplean diversos métodos, el primero consiste en agregar vapor (reformado con vapor), y el segundo, consiste en agregar oxígeno al combustible, (oxidación parcial). Actualmente el método enfocado a la producción de hidrógeno por las industrias es el reformado con vapor de agua o gasificación, y la fuente principal empleada son los combustibles fósiles. Los métodos para la captura de CO<sub>2</sub> y la obtención de hidrógeno como son; la oxidación parcial y el reformado auto térmico, no son competitivas respecto al reformado con vapor de agua.

Diagrama 3.3 Captura de CO<sub>2</sub> mediante la tecnología de pre-combustión



Fuente: Elaboración propia.

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.



La pre-combustión no es viable para el proceso de producción de cemento debido a que solo es aplicable para capturar el CO<sub>2</sub> derivado del combustible, ya que la mayor parte donde se forma el CO<sub>2</sub> es durante la des-carbonización del carbonato de calcio (Barker, Turner, & Clark, 2009). Además, esta tecnología está diseñada para capturar volúmenes pequeños, por lo cual, no podrá satisfacer la demanda de CO<sub>2</sub> generado en el horno de cemento (Ali, Saidur, & Hossain, 2011).

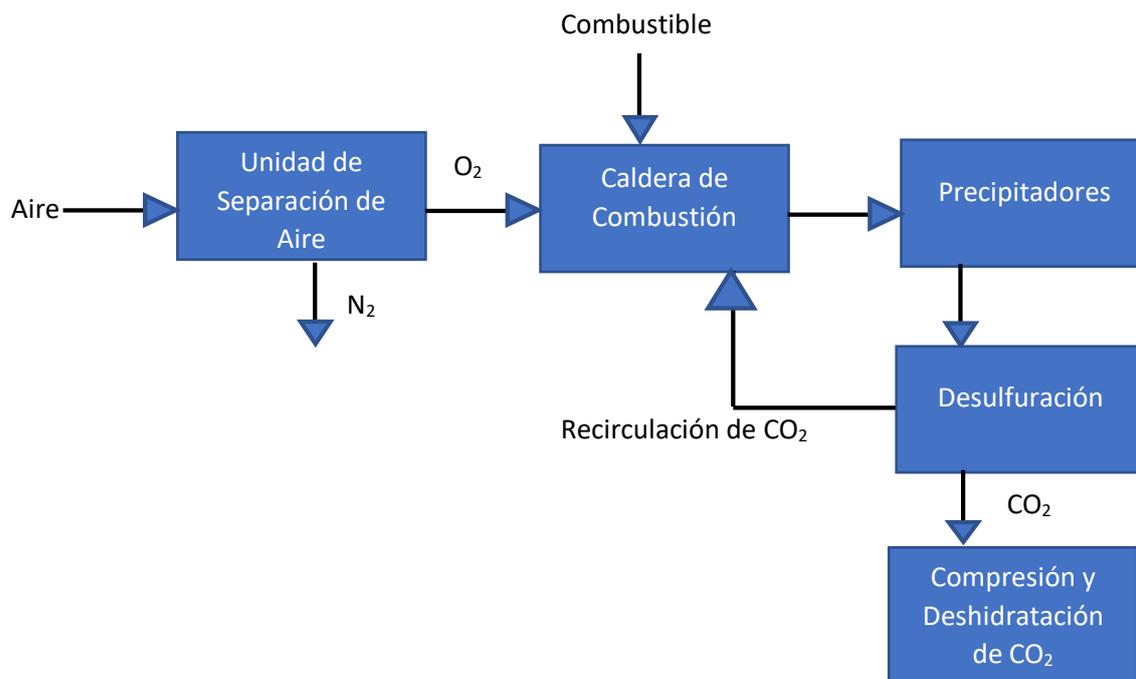
Una alternativa para emplear la tecnología de pre-combustión es modificar el proceso de quemado de Clinker. (Ali, Saidur, & Hossain, 2011)

### **3.3.2 Captura de CO<sub>2</sub> en Oxi-combustión.**

Esta técnica requiere de Oxígeno puro (O<sub>2</sub>) para la combustión en vez de aire como en la pre-combustión (se elimina el nitrógeno del aire) consiguiendo que los humos de escape estén compuestos en su totalidad de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, los cuales son relativamente fáciles de separar. Se llama oxi-combustión, porque actúa en el propio proceso de combustión (Ali, Saidur, & Hossain, 2011).

Es una tecnología que se puede adaptar, sin embargo, para emplearla, la temperatura de combustión del combustible con oxígeno puro es de 3,500 °C aproximadamente, temperatura que no se puede alcanzar en una planta cementera, ya que la temperatura de combustión en una planta cementera está limitada a 1,450 °C. Otro inconveniente, es que requiere una gran cantidad de oxígeno, lo cual no es conveniente en términos de consumo de energía y costos (Nazmul, 2005), ya que se requiere integrar una unidad de suministro de O<sub>2</sub> y una instalación de purificación de CO<sub>2</sub> para enriquecer la corriente de CO<sub>2</sub> y permitir su transporte y almacenamiento, debido a que, el CO<sub>2</sub> resultante no es de la calidad de almacenamiento (80 % - 90 % de CO<sub>2</sub>) y se requiere un contenido de CO<sub>2</sub> necesario de (95 % de CO<sub>2</sub>) (Vatopoulos & Evangelos, 2012).

Diagrama 3.4 Captura de CO<sub>2</sub> mediante la tecnología de Oxi-combustión.



Fuente: Elaboración propia.

El Diagrama 3.4 muestra un esquema básico de funcionamiento de la tecnología de oxi-combustión en donde el O<sub>2</sub> puede ser producido mediante separación criogénica del aire, una opción es quemar el combustible con oxígeno puro, en este caso la temperatura de la flama sería muy alta, por lo que algunos gases de combustión ricos en CO<sub>2</sub> se recircularían al quemador para hacer que la temperatura de la llama se reduzca. De acuerdo a (Nazmul, 2005) la ventaja de usar oxígeno puro es que el gas producido tiene una concentración de CO<sub>2</sub> de aproximadamente 80 %, en comparación con 4-14 % de CO<sub>2</sub> si se usara aire, por lo que solo se requiere una purificación simple de CO<sub>2</sub>, con esto se omite una unidad de desulfuración de gases de combustión, logrando reducir los costos de operación de captura de CO<sub>2</sub>. La principal desventaja es el excesivo uso de O<sub>2</sub> puro.

Esta tecnología es utilizada en centrales que operan con ciclos de agua-vapor, y actualmente sigue en desarrollo, se realizan proyectos de investigación con el objetivo de seguir buscando mejores desempeños y reducción de costos. (Morales & Torres, 2008)

### 3.3.3 Captura de CO<sub>2</sub> después de la combustión (Post-combustión).

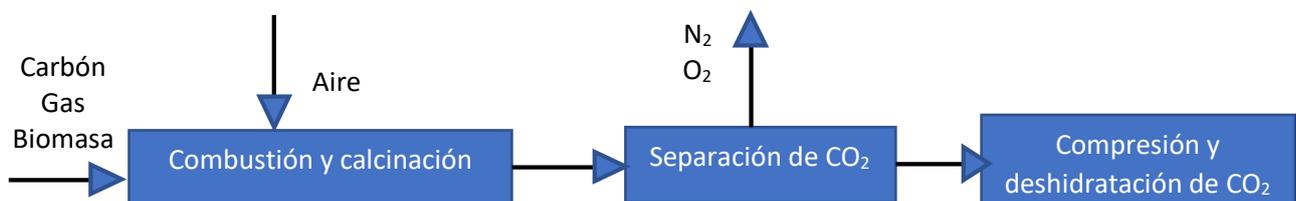
Esta tecnología es actualmente la más aplicada en industrias de generación de energía, en industrias de producción de acero y en la industria del petróleo, para la purificación de gases o de petróleo, también, en los últimos años se ha desarrollado investigación para implementarla en plantas de cemento.

Se trata de separar los gases de CO<sub>2</sub> producidos durante la combustión de combustibles fósiles. La diferencia radica en que, los gases de combustión no son descargados directamente a la atmósfera, son atrapados en un equipo, que separa la mayor cantidad posible de CO<sub>2</sub>. Comúnmente el CO<sub>2</sub> es capturado a bajas presiones y bajo contenido de CO<sub>2</sub>. La eficiencia de esta tecnología puede aumentar o disminuir y esto depende de la concentración de CO<sub>2</sub> en los gases de escape (Ali, Saidur, & Hossain, 2011).

Existen diversas técnicas que se pueden adoptar a esta tecnología para capturar el CO<sub>2</sub> presente en los gases de escape. La captura de CO<sub>2</sub> mediante el lavado de aminas es una de ellas y es una técnica muy común, el disolvente principal que se emplea es Monoetanolamina (MEA), el proceso consiste en calentar dentro del lavador la MEA con vapor para liberar el CO<sub>2</sub> con un grado de pureza, mientras que la amina libre de CO<sub>2</sub> se recircula al tanque de absorción.

Por otra parte (Mathisen & Skinnemoen, 2014) señalaron que, esta tecnología tiene el inconveniente de ser un proceso intensivo en energía debido a que consume mucha energía y requiere una energía mayor que la que proporciona la recuperación de calor residual de los gases de escape y debido también a la regeneración del disolvente y a la expansión del proceso, por consecuencia requiere altos costos operativos y de capital, lo que igualmente afirma (Nazmul, 2005).

Diagrama 3.5 Captura de CO<sub>2</sub> mediante la tecnología de Post-combustión.



Fuente: Elaboración propia.

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.

El Diagrama 3.5 muestra un esquema básico de la captura de CO<sub>2</sub> en pos-combustión, como se menciona, es un proceso posterior que no afectaría la producción de cemento. Esta tecnología agrega una etapa de eliminación de CO<sub>2</sub> al proceso de limpieza de gases de combustión, en lugar de descargarse directamente a la atmosfera, el gas de combustión pasa a través de un equipo que separa el CO<sub>2</sub>, este es almacenado mientras que el resto de los gases de combustión son descargados a la atmosfera.

Debido a las altas concentraciones de CO<sub>2</sub> que se generan en el proceso de calcinación y en general en todo el proceso de producción de cemento (15 % - 30 %), esta técnica resulta ser conveniente para adaptarla a una planta de cemento. Sin embargo (Thambimuthu, 2003) y (IEA GHG, 2008), indicaron que la técnica de absorción con el uso de disolventes no resulta ser adecuada para implementarse en post-combustión, dado que las grandes cantidades de calor requeridas para la regeneración del disolvente no están disponibles en una fábrica de cemento. Debido a esta limitación, la captura de CO<sub>2</sub> mediante oxi-combustión resulta ser más sugerente que la post-combustión. En cambio, en un estudio realizado por (Hegerland, 2006) quien analizó la adaptación de tecnologías de captura en plantas de cemento en Noruega, concluyó que, debido a la fase de desarrollo de tecnologías, como en el caso de la oxi-combustión, la captura posterior a la combustión usando solventes como aminas, aparentemente resulta ser la única opción viable, con todos los costos e inconvenientes que ya se han mencionado. (IEA GHG, 2008).

### **3.4 Caso de estudio planta cementera.**

Actualmente, las plantas de cemento modernas tienen altas eficiencias energéticas y a lo largo de los años han reducido progresivamente las emisiones de CO<sub>2</sub> por tonelada de cemento, mediante el empleo de la eficiencia energética, un ejemplo ha sido el remplazo de los combustibles por desechos que se pueden considerar como carbonos naturales, sin embargo, sus usos son limitados debido a los problemas ambientales secundarios que generan.

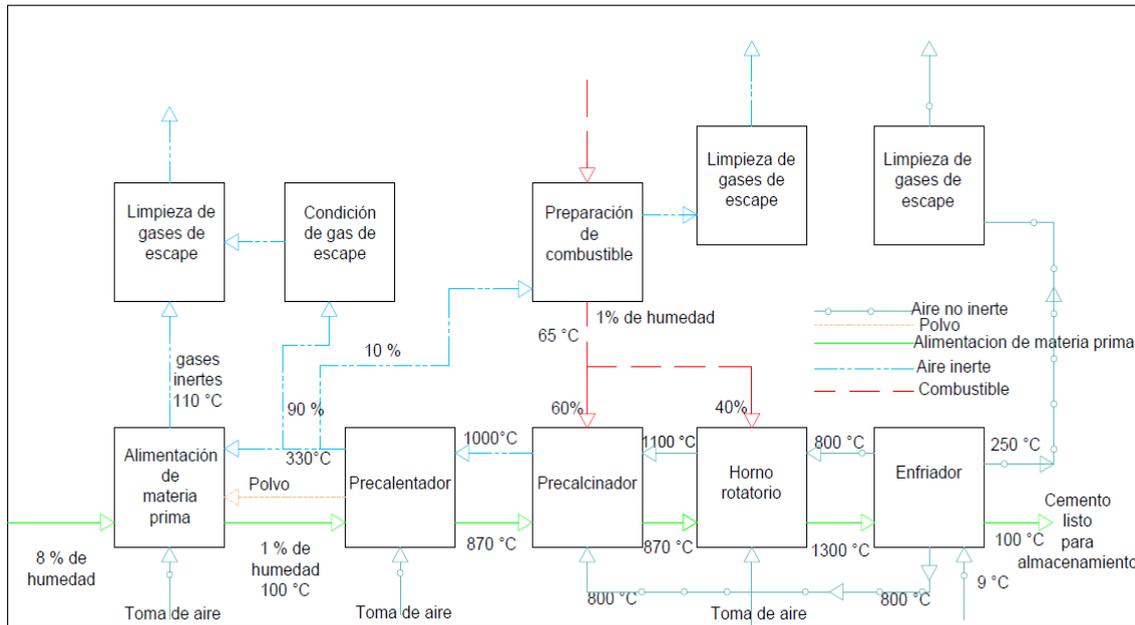
Debido a la creciente necesidad de mitigar las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas a la industria cementera, las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> se presentan como una buena oportunidad para reducir aún más las emisiones. Se proponen la oxi

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

combustión y la post combustión ya que han sido probadas en diferentes sectores industriales a gran escala y pueden ser integradas a una planta de cemento.

La Figura 3.1 muestra una planta de cemento sin captura de CO<sub>2</sub>, en donde se muestran los flujos del proceso y las temperaturas que se manejan en cada etapa del proceso.

*Figura 3.1 Esquema de una planta de cemento sin captura de CO<sub>2</sub>*



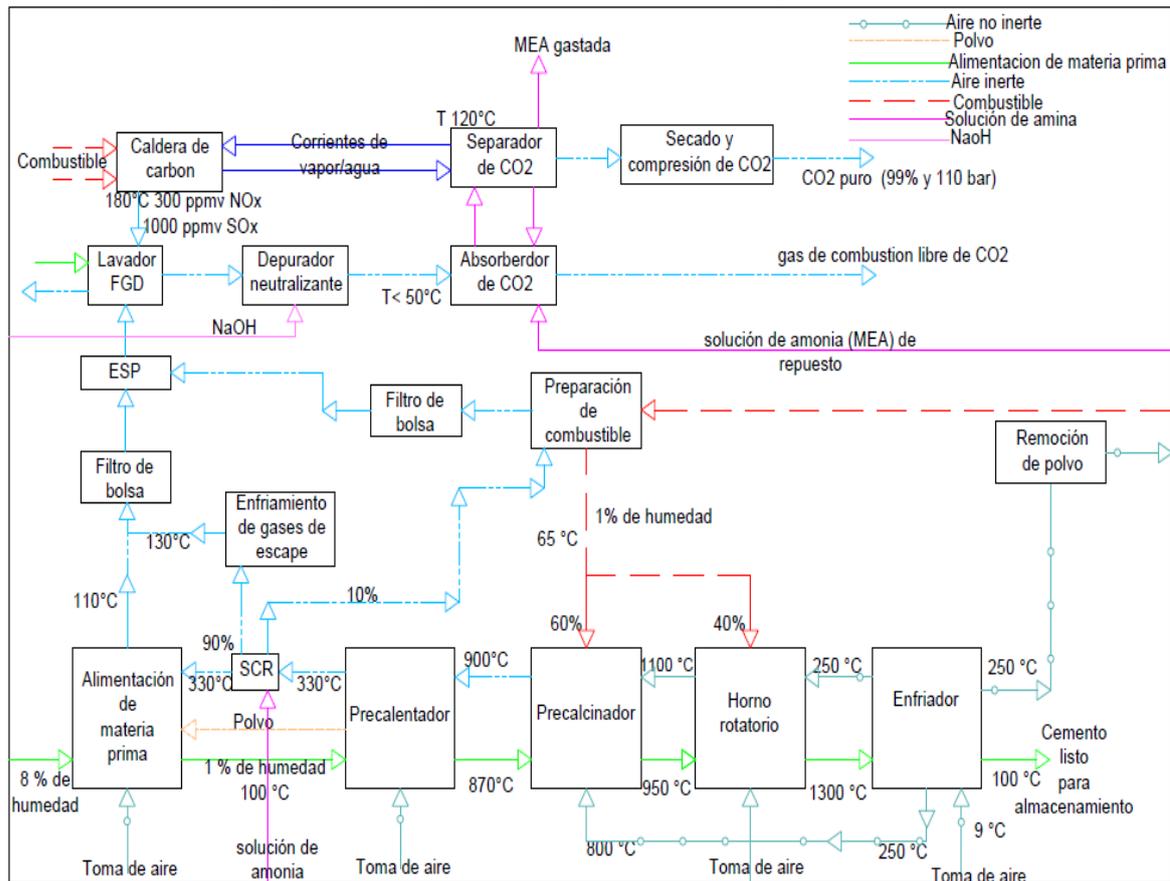
*Fuente: Elaboración propia con datos de (Barker, Turner, & Clark, 2009)*

Los principales problemas que se presentan al integrar un sistema de captura de CO<sub>2</sub> a una planta son los siguientes:

- Requisitos de potencia adicionales. Se requiere suministrar energía adicional para integrar un sistema de compresión de CO<sub>2</sub>. Se informó en (Barker, Turner, & Clark, 2009) que el consumo de energía para la compresión de CO<sub>2</sub> a 110 Bar es de 0.146 kWh/kg de CO<sub>2</sub>.
- Integración de calor. Tanto la captura posterior a la combustión y la oxi-combustión, permiten maximizar el rendimiento de una planta de cemento mediante la recuperación de calor a través del sistema de compresión de calor.



*Figura 3.3 Esquema de flujo de proceso de una planta típica de cemento adaptada al sistema de captura de CO<sub>2</sub> posterior a la combustión empleando MEA*



Fuente: Elaboración propia con datos de (Barker, Turner, & Clark, 2009)

### 3.4.1.1 Principales problemas técnicos en Post-combustión.

Para poder obtener resultados eficientes y rentables usando esta tecnología, se requieren realizar modificaciones limitadas, ya que, una planta de cemento por sí sola es "eficiente" lo cual permite la incorporación del equipo de captura con modificaciones limitadas. Además, emplear MEA como solvente es costoso debido a que es un solvente débil y se descompone en presencia de los siguientes compuestos:

#### Dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>).

El SO<sub>2</sub> es típico en las corrientes de gases de combustión generadas en la producción de cemento, se pueden producir en el pre-calcinador o en el horno de dos formas; a partir del calentamiento de la harina cruda y en el combustible, debido a que el azufre reacciona con el combustible o con los sulfuros en la harina cruda para producir SO<sub>x</sub> (Óxidos de Azufre), También se puede producir en la caldera para producir vapor requerido en el sistema de absorción, sin

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**



embargo, en algunas plantas modernas esto no es preocupación debido a que los SO<sub>x</sub> y algunos otros gases ácidos se absorben en el sistema de molino crudo y en el pre-calentador.

Las aminas reaccionan con compuestos ácidos para formar sales de aminas que no se logran disociar en el sistema de regeneración, por lo tanto, estas sales deben ser eliminadas y ser remplazadas por nueva solución de amina. Se ha reportado en (Chapel, 1999) que la concentración permitida de SO<sub>2</sub> en la entrada del proceso de absorción debe ser aproximadamente de 10 ppmv. Una opción que implica un costo extra es instalar una unidad de desulfuración de gases de SO<sub>2</sub> que permite lograr altos niveles de desulfuración requeridos para la captura posterior a la combustión.

### **Dióxido de Nitrógeno.**

Los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) son perjudiciales para los sistemas que emplean MEA, ya que degradan a este solvente, el NO<sub>2</sub> reacciona para formar ácido nítrico e incluso sales que son estables al calor. La Agencia Internacional de Energía (IEA) informó que la concentración de NO<sub>2</sub> en el gas de combustión a la entrada del absorbedor debe reducirse a aproximadamente 41 mg/Nm<sup>3</sup> para una captura eficiente con MEA (IEA; GHG, 2004). Una forma de reducir las emisiones de NO<sub>x</sub> es utilizando una unidad de reducción catalítica selectiva (SCR) que es capaz de reducir grandes cantidades de NO<sub>x</sub>. Otra opción es aplicar una unidad de reducción selectiva no catalítica (SNCR) sin embargo, no es tan eficiente como una unidad SCR, incluso, ambas unidades requieren realizar modificaciones al proceso de producción de cemento.

### **Polvo.**

Se producen grandes cantidades de polvo durante la producción de cemento y son transportadas mediante el gas de combustión, su presencia puede afectar el funcionamiento del sistema de absorción con MEA, además, también afecta a la unidad de reducción catalítica selectiva (SCR), ya que el polvo se puede adherir al catalizador de esta unidad, debido a esto, la unidad (SCR) debe estar diseñada para trabajar en un lugar con mucho polvo. El polvo afecta a la amina ya que causa desperdicio, una vez que se pone en contacto con esta. El nivel de polvo

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

debe estar debajo de 15 mg/Nm<sup>3</sup>. Los filtros de bolsa o colectores de polvo eliminan el 98% del polvo en los gases de combustión (IEA GHG, 2008).

#### **Requisitos de vapor.**

Se requiere una gran cantidad de vapor para regenerar la MEA en la columna de desorción una vez que se captura el CO<sub>2</sub>. El calor puede ser suministrado con vapor de baja presión a 3.5 bares y 140 °C -150 °C y a aproximadamente 200-250 ton/h para el caso del cemento utilizando una caldera auxiliar o una planta de energía (Barker, Turner, & Clark, 2009).

#### **Condiciones reductoras.**

La producción de Clinker no debe ser bajo condiciones reductoras, es decir se requiere un exceso de oxígeno en el proceso mayor a 2 % p/p en el horno, pre calcinador y pre calentador. El contenido de O<sub>2</sub> para la absorción de CO<sub>2</sub> con MEA es mayor a 1.5 % (v/v) (Chapel, 1999).

#### **Requerimientos adicionales de energía.**

Se requiere energía adicional para la compresión del CO<sub>2</sub>, la cantidad de energía requerida es alrededor de 0.146 kWh/Kg de CO<sub>2</sub>. (IEA;GHG, 2005). A pesar de esto, la energía total requerida por la planta de cemento y la planta de captura posterior a la combustión puede ser suministrada por una planta combinada de calor y energía (CHP). Esta planta, además puede cumplir con la demanda de vapor requerida para eliminar el CO<sub>2</sub> de la MEA.

#### **Reducción de calor para la absorción con MEA.**

El gas de combustión que sale del pre-calentador sale a aproximadamente 330 °C (ver Figura 3.1), se requiere bajar la temperatura alrededor de 50 °C, que es la temperatura ideal para que la MEA pueda absorber el CO<sub>2</sub>. Esto se logra haciendo pasar el flujo de gas a través de la unidad de desulfuración de gases (FGD).

### Integración de calor.

Una planta cementera es por si sola “eficiente”. Sin embargo, se puede maximizar el rendimiento de ésta mediante la recuperación de calor del sistema de compresión de CO<sub>2</sub>, esto podría conducir a ahorros de energía, sin embargo, es importante señalar que, esto puede reducir el buen funcionamiento de la planta.

#### 3.4.1.2 Configuración de la planta.

En el estudio de (IEA GHG, 2008) se consideraron varias configuraciones para la planta de captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión. Sin embargo, optó por una configuración que captura todos los gases de combustión de la planta de cemento en la orientación existente (Figura 3.2), presenta un impacto mínimo en el proceso de cemento ya que sólo agrega al proceso una unidad de reducción catalítica selectiva (SCR) que afecta al proceso directamente, además, se adaptó fácilmente a una planta de cemento. Sin embargo, presenta el inconveniente de que las fugas de aire reducen la eficiencia del proceso ya que diluyen el gas de combustión.

Dado los problemas mencionados, 4 características clave se deben considerar en una planta de cemento convencional (Barker, Turner, & Clark, 2009).

#### Instalación de una unidad de reducción catalítica selectiva SCR.

Se debe instalar entre el pre-calentador y la entrada y el molino de crudo (ver Figura 3.3) para la eliminación NO<sub>x</sub>. Se requiere una solución de amoníaco al 25 % la cual es inyectada en estado de vapor a la primera etapa del pre-calentador para permitir un largo tiempo de residencia con el gas de combustión, la temperatura en esta etapa del pre-calentador (300 °C- 350 °C) es ideal para que se lleve a cabo la reacción. El gas de combustión rico en amoníaco pasa a través del sistema SCR que está compuesto de varias capas de catalizador en forma de panel. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes.



Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.

El óxido de nitrógeno (NO) es parcialmente eliminado del gas de combustión en el sistema SCR, dejando una concentración de este gas máxima de aproximadamente de NO<sub>x</sub> de 410 mg/Nm<sup>3</sup> a (6 % de O<sub>2</sub>) para alcanzar la concentración que se requiere para el sistema de captura con aminas de (NO<sub>2</sub> de 41 mg /Nm<sup>3</sup> a (6 % de O<sub>2</sub>)).

#### **Instalación de una unidad de desulfuración de gases de combustión FGD.**

Se instala un depurador para la eliminación de SO<sub>x</sub> de la corriente de combustión, después de que los gases de combustión se hayan mezclado en la caldera auxiliar y en el proceso de producción de Clinker. Los gases de combustión reaccionan con una suspensión de piedra caliza. La temperatura del gas de combustión estará en un rango de 110 °C – 130 °C que provendrá del molino de crudo. La piedra caliza enfriará la corriente de gases a una temperatura de 45 °C a 50 °C, temperatura ideal para el sistema de captura con MEA. La suspensión de calizas dependerá de la cantidad de SO<sub>2</sub> que se requiera eliminar. Para la absorción con MEA se requieren niveles menores de (<10 ppmv). La ecuación que tiene lugar en el sistema FGD es la siguiente:



Se obtiene como producto yeso y CO<sub>2</sub> el cual será capturado junto con el resto del CO<sub>2</sub> de la corriente de combustión, el yeso resultante se puede aprovechar para mezclarse con el Clinker para producir el cemento.

#### **Instalación del sistema de absorción.**

Se instala el equipo de captura de CO<sub>2</sub> basado en la separación con monoetanolamina (MEA). Una vez limpio el gas de combustión y con una temperatura de 50 °C se envía a la torre de absorción, ingresa por la parte de baja de la torre y se hará pasar en contracorriente con solución de MEA pura que se alimenta desde la parte superior de la torre. No toda la MEA se puede recircular debido a que algunos compuestos en el gas de combustión se combinan con esta para formar sales de amina las cuales deben eliminarse, por lo tanto, no se considera un sistema cerrado.

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

La cantidad de MEA de repuesto requerida estará en función de los niveles de NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, polvo y otros componentes que puedan degenerar la MEA en el tanque de absorción. El gas de combustión limpio y libre de CO<sub>2</sub> saldrá por la parte superior de la torre de absorción y pasará por un sistema de lavado de agua para eliminar cualquier traza de MEA, mientras que la solución de MEA contaminada se envía al sistema de regeneración, para que pueda cumplir otro ciclo de trabajo.

Durante el proceso de regeneración, la MEA pura pasa por un intercambiador de calor en donde también circula la MEA contaminada para que la MEA rica aumente su temperatura.

Finalmente, el CO<sub>2</sub> que sale de la columna de separación con un grado de pureza del 95 % aproximadamente, se condensa a presión y temperatura atmosférica, para posteriormente secarse y comprimirse a 110 bar de presión.

### **Instalación de una planta de cogeneración o combinación de calor y potencia.**

Se instala una planta de combinación de calor y potencia (CHP) alimentada con carbón para generar vapor de baja presión para el lavado de la amina contaminada, es decir la regeneración de la amina en el tanque de desorción. Además, puede emplearse para proporcionar potencia eléctrica para el funcionamiento del sistema de absorción y la planta de compresión. El CO<sub>2</sub> de este proceso es enviado a la corriente de gases de combustión de la planta de cemento para ser tratado en la unidad FGD.

Otra opción que se puede implementar en una planta de cemento en construcción, sería la ubicación de esta junto a una central eléctrica existente que pueda proporcionar vapor de baja presión para la columna de regeneración, esto reduciría costos de instalación.

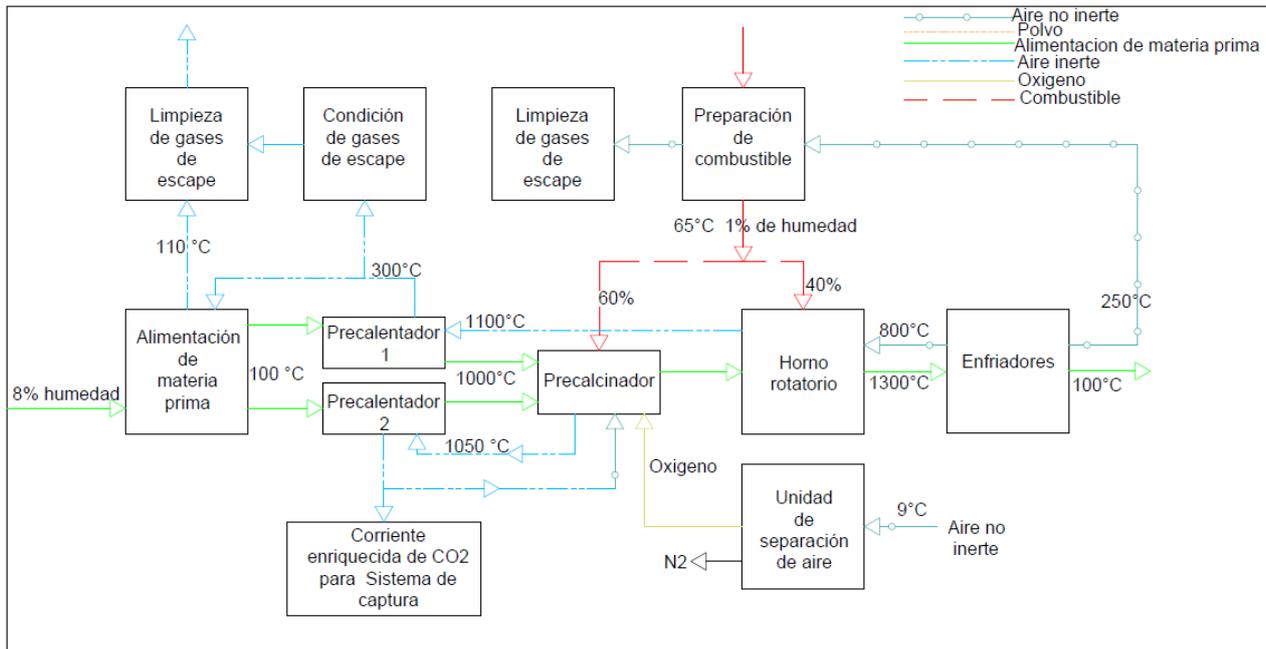
#### **3.4.2 Oxi-combustión.**

Se basa en quemar combustible empleando oxígeno puro en lugar de aire debido a que este último contiene nitrógeno. Usando oxígeno puro se logra tener una salida de gases con una concentración alta de CO<sub>2</sub> (aproximadamente 80 % de CO<sub>2</sub>) (Hasanbeigi & Prince, 2012) que puede capturarse. Esta tecnología

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

también se puede aplicar al proceso de producción de cemento, sin embargo, se consideran varias cuestiones técnicas. La Figura 3.4 muestra el diagrama del sistema de captura de CO<sub>2</sub>, el cual implementa dos pre-calentadores y en donde la oxi-combustión sólo se lleva a cabo en el pre-calcinador. La Figura 3.5 muestra un esquema de una planta de cemento con la adaptación del sistema de captura de CO<sub>2</sub> en oxi-combustión mostrado en la Figura 3.4. En donde el proceso se centra principalmente en el pre-calcinador, donde normalmente se consume el 60 % de combustible y se produce el 95 % de la calcinación (Vatopoulos & Evangelos, 2012).

*Figura 3.4 Diagrama de proceso de un sistema de captura de CO<sub>2</sub> en Oxi-combustión configurado para una planta cementera.*



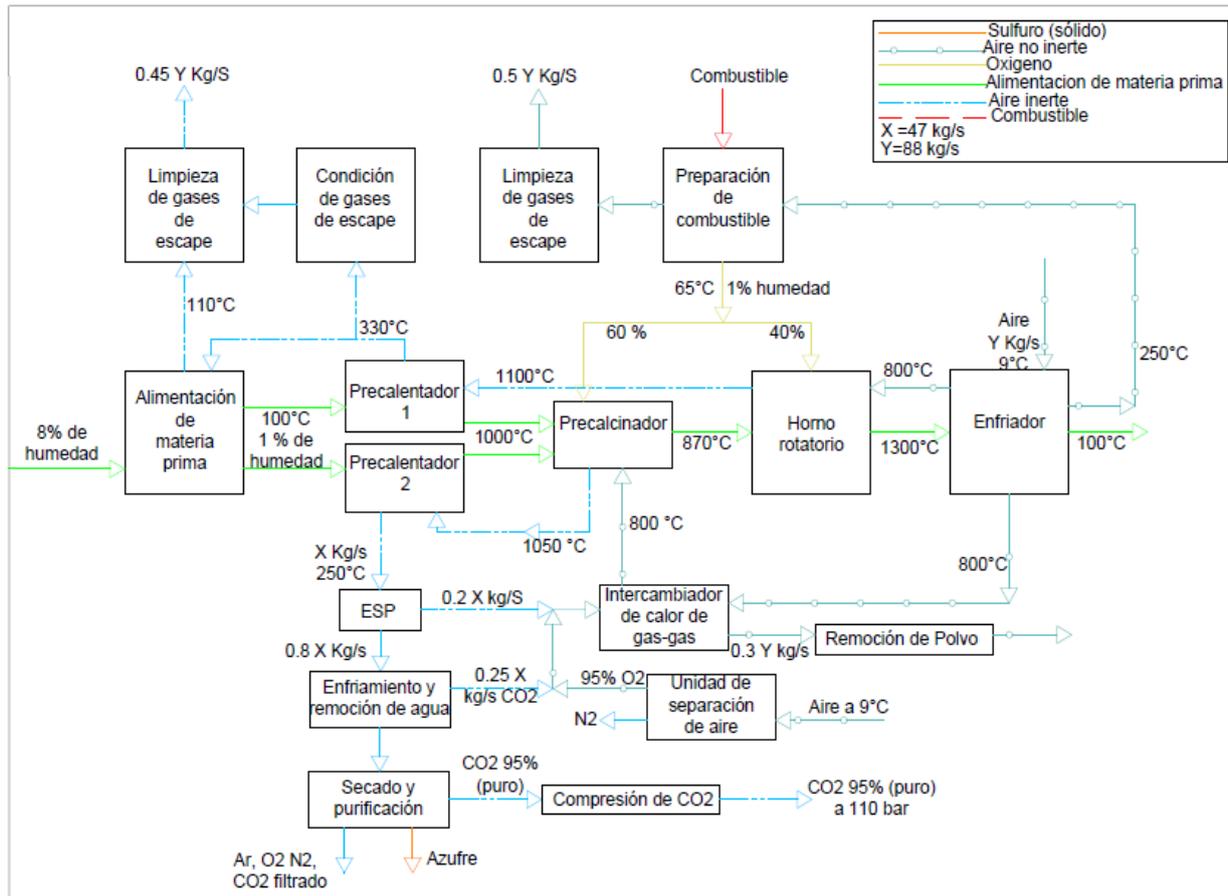
*Fuente: Elaboración propia con datos de (Nazmul, 2005).*

El proceso de Oxi-combustión presenta las siguientes características:

Un pre-calentador 1, en donde el gas de combustión rico en O<sub>2</sub> proveniente del pre calcinador precalienta las materias primas. Un pre-calentador 2, en donde los gases de combustión de horno precalientan aún más las materias primas, el horno de cemento y las unidades de enfriamiento de clinker. Posteriormente se tienen las unidades de purificación de FGD y CO<sub>2</sub>. Una parte de la corriente de gas de combustión rica en CO<sub>2</sub> se mezcla con la corriente de O<sub>2</sub> y se regresa al horno para regular la temperatura de este. La relación entre el oxígeno y el CO<sub>2</sub> reciclado depende de la temperatura deseada en el horno.

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

Figura 3.5 Esquema de una planta de cemento con captura de CO<sub>2</sub> en Oxi-combustión.



Fuente: Elaboración propia con datos de (Barker, Turner, & Clark, 2009)

### 3.4.2.1 Principales problemas técnicos en Oxi-combustión.

Debido al alto porcentaje de CO<sub>2</sub> en los gases de combustión provenientes del proceso de calcinación y a la combustión en una atmósfera de CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, esta tecnología puede ser una opción para la reducción de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, se deben considerar las siguientes cuestiones técnicas.

#### Temperatura de flama alta y compuestos no deseados.

La presencia de gases inertes compuestos principalmente por nitrógeno son un factor fundamental a considerar en el proceso de oxí-combustión ya que esta tecnología se basa principalmente en excluir los componentes inertes del aire del proceso de combustión, estos gases que se encuentran en la corriente de combustión producen temperaturas de flama aceptables para la calcinación.

Mediante la combustión con oxígeno se pueden lograr temperaturas de flama altas (3,500 °C) sin embargo esta temperatura es muy alta para operar con

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

normalidad en una planta de cemento (calcinación y formación de Clinker), por lo que es necesario que dentro del proceso de Oxí-combustión la proporción de los gases de combustión ricos en CO<sub>2</sub> se reciclen en a la zona de combustión para proporcionar la dilución necesaria. La temperatura de flama se puede ajustar variando la relación de reciclaje de gases de combustión. Además, el CO<sub>2</sub> reciclado es también importante para que el pre-calentador de suspensión funcione de manera adecuada.

### **Transferencia de calor.**

La composición del gas en la cámara puede variar por el rendimiento de transferencia de calor por convección a la cámara y los flujos de calor radiante. El CO<sub>2</sub> tiene una capacidad calorífica molar de (37.84 J / mol K) a 20 °C y 1 bar de presión, está es más alta que la capacidad calorífica del nitrógeno (28.86 j / mol K) a 20 °C y 1 bar de presión, por lo tanto, cambiar la atmosfera de nitrógeno dentro de la cámara de combustión a una atmosfera rica en CO<sub>2</sub> puede reflejar efectos positivos en las características de la transferencia de calor en la cámara de combustión.

### **Concentración de Oxígeno.**

El contenido de oxigeno es una cuestión fundamental a considerar, la concentración de este puede aumentar o disminuir la temperatura de la flama, esto puede causar un deterioro de la pared del horno de cemento. Por lo tanto, existe un equilibrio entre lograr altas temperaturas para el proceso de producción de cemento y tener que remplazar el revestimiento de la pared del horno. El contenido de oxígeno óptimo para hornos convencionales es entre (22- 24 % p/p) sin embargo otros autores como (Zeman 2007) sugiere una concentración de oxigeno de (28 % p/p) como la más óptima.

### **Dilución de aire.**

Las fugas de aire son comunes en un proceso de cemento con oxí-combustión, provienen del molino de crudo, pre calentador y horno. Provocan la contaminación del gas de escape rico en CO<sub>2</sub> con nitrógeno, oxígeno y argón, por lo tanto, se requiere su eliminación directa o minimizar las fugas de aire, lo cual afecta a los costos de operación incrementándolos significativamente.

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

### **Limpieza de gas.**

Aunque la mayoría de nitrógeno se ha eliminado en la cámara de combustión, existen aún trazas que deben eliminarse de NO<sub>x</sub>, vapor de agua, Argón y SO<sub>x</sub> afectando los costos de operación de la planta.

### **Requisitos de potencia adicional.**

Al igual que en el lavado de aminas, se requiere potencia adicional (0.146 kWh/Kg de CO<sub>2</sub>) para comprimir el CO<sub>2</sub> (IEA;GHG, 2005).

### **Unidad de separación de aire (ASU).**

Como alternativa para suministrar oxígeno puro, se puede colocar en el sitio una unidad de separación de aire (ASU) para suministrar oxígeno al proceso de oxí combustión. Esto afectara la demanda de electricidad en la planta para suministrar energía al equipo.

### **Condiciones reductoras.**

Se requiere que el Clinker no se produzca en condiciones reductoras, por lo tanto, se requiere un exceso de Oxígeno. Se desea que la concentración de Oxígeno se mantenga en (> 2% p/p).

### **Integración de calor.**

Se pueden generar ahorros de energía mediante la integración de calor entre la planta de compresión de CO<sub>2</sub>, los compresores para las unidades de separación de aire y la planta de cemento, sin embargo, se tiene que considerar que esto puede reducir la flexibilidad operativa de la planta. Se pueden considerar las siguientes opciones.

1. Recuperación de calor a partir de la refrigeración adicional de los gases de combustión.
2. Recuperación de calor de los compresores ASU.

### 3.4.2.2 Configuración de la planta.

Se debe considerar al pre-calcinador ya que, en una planta de cemento, estos consumen alrededor de 60 % del combustible y realizan hasta el 95 % de la calcinación por lo tanto la mayoría de las emisiones de CO<sub>2</sub> provienen del pre calcinador, con esto, se evita llevar a cabo el proceso de oxí-combustión en el horno y con ello eliminar el problema de fugas de aire en el horno. Por lo tanto, se elige una configuración de pre-calentadores dobles con oxí-combustión en el pre calcinador (Figura 3.4). Las principales ventajas que presenta esta configuración es que el horno puede operar de manera normal y se evitan las fugas de aire del horno y el molino. Sin embargo, la principal desventaja es que sólo se puede capturar el CO<sub>2</sub> generado en el pre-calcinador, lo cual puede causar dificultades operativas.

Debido a lo anterior se identifican tres características clave para una planta de cemento convencional.

1. Instalación de una unidad de separación de Aire (ASU) para que el aire de combustión en el pre-calcinador se separe en la unidad ASU. De esta forma a la salida se tendría oxígeno con una concentración de (95 % mol de O<sub>2</sub>, 2 % mol de N<sub>2</sub> y 3 % mol de Ar)
2. Aproximadamente 50 % de los gases de escape se recirculan a los quemadores para proporcionar el efecto de lastre que se lleva a cabo por el nitrógeno en un sistema convencional.
3. El gas de combustión neto del pre-calcinador es enfriado y se transporta a las unidades de separación de inertes y compresión de CO<sub>2</sub> en donde es comprimido a una presión de tubería de 110 bar.

En el caso de una configuración en pre-combustión, la eficiencia se ve muy afectada por las pérdidas de energía provocadas por la conversión de combustible fósil en gas y la demanda de vapor u oxígeno para la conversión de combustible, además de los requerimientos de potencia en la producción de oxígeno y la compresión de CO<sub>2</sub>. En el caso de una configuración en post-combustión, la eficiencia se ve afectada principalmente en el proceso de captura

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

de CO<sub>2</sub>, debido a los requisitos de pureza que requiere tener el gas a tratar, teniendo que instalar demasiados equipos para la eliminación de impurezas, también se ve afectada por la demanda de potencia y vapor para regenerar la MEA y para la posterior compresión del gas.

*Tabla 3.2 Principales desventajas asociadas a las tecnologías de Oxi-combustión y Post-combustión.*

<b>Oxi-combustión</b>	<b>Post-Combustión</b>
La potencia auxiliar asociada con la compresión de aire en una unidad de separación de aire criogénica y la compresión de CO <sub>2</sub> en la unidad de purificación de CO <sub>2</sub> puede afectar la flexibilidad operativa de la planta hasta en un 20 %.	Los procesos de aminas están comercialmente disponibles a escala pequeña, se necesita realizar reingeniería y ampliación.
Requiere una unidad de separación de aire, lo que aumenta los costos.	La mayoría de los solventes necesitan gases de combustión puros para minimizar el uso y el costo del solvente.
Degradación de zonas de radiación por corrosión.	Mayor volumen de gases a tratar.
Se requiere de más investigación en aspectos operativos y de mantenimiento.	Presencia de impurezas SO <sub>x</sub> y NO <sub>x</sub> que afectan eficiencia del solvente.
Solo se puede capturar el CO <sub>2</sub> generado en el pre calcinador.	Alto consumo energético en la regeneración del solvente.
	Gran consumo de vapor para la regeneración del solvente.

*Fuente: (Nazmul, 2005)*

En una planta de oxí-combustión, la eficiencia se ve afectada por los requerimientos de energía para la producción y compresión de oxígeno y la compresión de CO<sub>2</sub>.

Hasta ahora las tecnologías de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> han sido efectivas hasta cierto grado ya que la mayoría de ellas permiten obtener un producto con una concentración de CO<sub>2</sub> hasta del 93 %. Sin embargo, difieren entre sí. La Tabla 3.3 muestra las comparaciones realizadas en cuanto rendimiento de las tecnologías de captura anteriores para la industria del cemento realizadas por (Vatopoulos & Evangelos, 2012).

Tabla 3.3 Indicadores de rendimiento por tecnología de captura de CO<sub>2</sub>.

Tecnología	Caso base sin captura	Oxi combustión	Lavado de amina
Eficiencia de captura	0 %	63 %	85 %
Energía de captura de CO <sub>2</sub> penalización, kj / kg CO <sub>2</sub>	0	929.7	4,952.2
CO <sub>2</sub> en gas de combustión	34.1 %	14.7 %	7.3 %
CO <sub>2</sub> en la corriente de CO <sub>2</sub> después del enfriamiento	0 %	95.2 %	95.0 %

Fuente: (Vatopoulos & Evangelos, 2012)

Los resultados muestran que hay diferencia en los porcentajes de contenido de CO<sub>2</sub> en los gases de combustión. Los requisitos de energía de cada una de las tecnologías son significativamente diferentes. En este caso, la tecnología más rentable es la tecnología de oxí-combustión.

La modernización de una planta de cemento con un sistema de oxí-combustión es difícil debido a la necesidad de suministrar oxígeno mediante una unidad de separación de aire, ya que se requiere oxígeno puro para la combustión en el horno y el pre-calcinador. Además, se requiere una unidad de compresión y purificación para procesar el gas de combustión. Al comparar esta tecnología con la de absorción con MEA, esta última requiere menos modificaciones en la planta existente. Los más importantes son las unidades de tratamiento de gases (SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, polvo) y la caldera de recuperación residual. Sin embargo, esta tecnología implica consumir mucha energía. (Kozak & Wawrzynczak, 2016). En la Tabla 3.4 se muestra un resumen de comparación de las tecnologías analizadas.

*Tabla 3.4 Resumen de comparación de tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> para la industria cementera.*

Parámetro	Post combustión		Oxi combustión	
	Basado en solidas	Basado en solventes	Membranas	N/A
Demanda de energía	Intensivo para regenerar sorbente	Intensivo para regenerar solvente	Intensivo para presurizar gases	Unidad de separación de aire (funcionamiento intensivo) Reequipamiento conceptual en hornos de cemento.
Equipo para proceso	En desarrollo	Desarrollado	En desarrollo	Eliminación de otros componentes del producto de CO <sub>2</sub>
Acondicionamiento de gases de combustión	Extensas para evitar la contaminación por sorbentes	Extensas para evitar la contaminación por solventes	Extensas para evitar el deterioro de la membrana Puede interferir con la tasa de separación de CO <sub>2</sub>	Necesidad de asegurar la pureza del CO <sub>2</sub> .
Otros gases (O <sub>2</sub> , CO, NO <sub>x</sub> (v))	Insensible	Necesitan inhibidores para evitar la degradación.	Puede no ser necesario	Puede ser requerido
Control de gases ácidos (SO <sub>2</sub> HCl) Corrosivo/ peligroso	Puede ser requerido No	Necesario Si	Puede no ser necesario No	Puede ser requerido No

*Fuente: (Kozak & Wawrzynczak, 2016)*

Dadas las circunstancias, se propone el método de adsorción basado en adsorbentes sólidos para la captura de CO<sub>2</sub> para la industria del cemento, este método se basa en las propiedades selectivas del adsorbente para la separación de CO<sub>2</sub> mediante un cambio de presión o de temperatura (PSA o TSA) y se puede aplicar a la tecnología post-combustión.



## **CAPÍTULO 4: USO DE ZEOLITAS PARA LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> BASADA EN EL FENÓMENO DE ADSORCIÓN.**

**4.1 Zeolitas naturales.**

**4.2 Zeolitas sintéticas.**

**4.3 Elección del sistema de adsorción TSA o PSA.**

**4.4 Parámetros de las condiciones del proceso de una planta cementera.**

#### 4.1 Zeolitas naturales.

Como se mencionó en el capítulo 3, el uso de las tecnologías para la captura de CO<sub>2</sub> basada en aminas, presenta desventajas en términos de energía y regeneración del solvente utilizado, esto se debe a que, el CO<sub>2</sub> se absorbe a alta presión y baja temperatura y se desorbe a temperatura elevada y presión reducida. Estas limitaciones han hecho que se desarrollen nuevas tecnologías, entre ellas se destaca la captura de CO<sub>2</sub> mediante sólidos nano porosos, de forma que, al interactuar estos con las moléculas a adsorber (principalmente Interacciones de Van Der Wals), se presenta un fenómeno llamado adsorción. Para que la adsorción sea efectiva, el material adsorbente debe tener una alta capacidad de adsorción, una fácil regeneración y una buena estabilidad térmica para las condiciones dadas en el proceso.

Las zeolitas han sido los materiales que mejor se han ajustado a las necesidades mencionadas, ya que se caracterizan por tener una buena estabilidad térmica y química, lo cual las hacen excelentes candidatos para ser empleadas como adsorbentes para la captura de CO<sub>2</sub>. Además, son ampliamente usadas debido a su bajo costo.

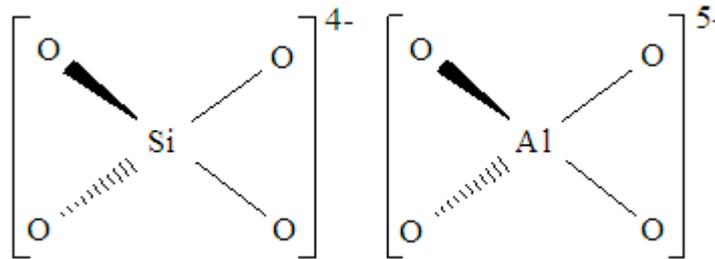
Las zeolitas son rocas compuestas de aluminio, silicio y oxígeno, es decir son silicatos metaestables con topologías definidas que generan una red cristalina perfecta, (tiene un tamaño de poro uniforme) generalmente de dimensiones que van desde 0.3 nm a 1.0 nm, se obtienen de fuentes naturales como, por ejemplo, en lugares donde la actividad volcánica ocurrió cerca del agua, o donde esta ha permanecido por miles de años así también en rocas sedimentarias y metamórficas. También se pueden preparar sintéticamente para obtener un tamaño de poro más grande.

Su estructura consiste de un tetraedro que está formado por cuatro átomos de oxígeno enlazados con uno de silicio por medio de cuatro electrones de valencia (SiO<sub>4</sub><sup>-4</sup>), o en vez de silicio puede ser un catión como aluminio (Al) o germanio (Ge), sin embargo, el silicio predomina. Estos enlaces se organizan en una estructura tridimensional de tetraedros de silicato con cavidades abiertas en forma de canales y jaulas, estas jaulas permiten que se forme un tamiz molecular el cual, sólo permite el paso de moléculas de un tamaño igual o menor que el

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

tamaño de los poros, posteriormente son adsorbidas en la estructura de la zeolita, mientras que las moléculas más grandes serán excluidas.

Figura 4.1 Bloques unitarios de una zeolita formados por disposición tetraédrica de las moléculas de SiO<sub>4</sub> y AlO<sub>4</sub>



Fuente: (Moshoeshoe, Silas, Tabbiruka, & Obuseng, 2017)

La Figura 4.1 muestra la estructura general de una zeolita, la cual comprende de un marco de aluminosilicato que es integrado por cationes de silicio (Si<sup>4+</sup>) y cationes de aluminio (Al<sup>3+</sup>), rodeados por 4 aniones de oxígeno (O<sup>2-</sup>), cada molécula de oxígeno dentro de los enlaces Si-O y Al-O conecta dos cationes y se comparte entre dos tetraedros.

Algunas veces los átomos de Si<sup>4+</sup> son sustituidos por iones de Al<sup>3+</sup> dando como resultado una carga neta negativa en la estructura de tectosilicato (mineral que forma ¾ partes de la corteza terrestre), como se muestra en las figuras 4.2 y 4.3.

Figura 4.2 Disposición tetraédrica de los enlaces Si-O y Al-O que forman un bloque unitario de una zeolita.

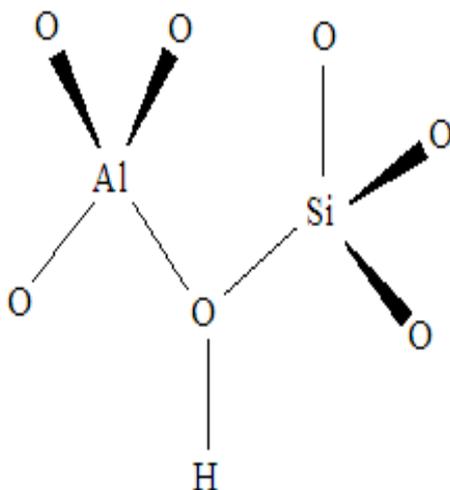
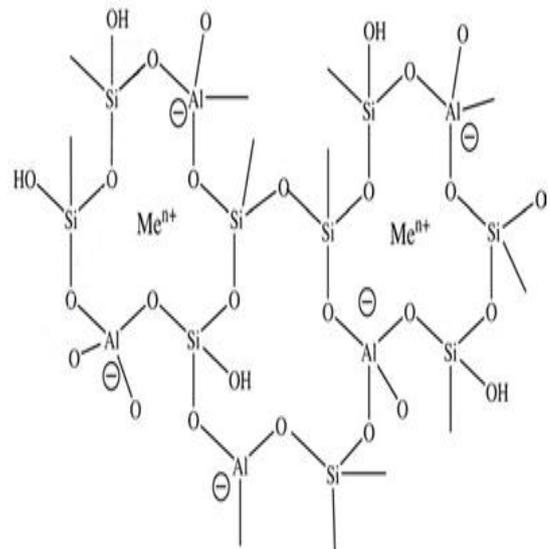


Figura 4.3 Representación bidimensional de la estructura de marco de las zeolitas. Me<sup>n+</sup> significan cationes adicionales.



Fuente: (Moshoeshoe, Silas, Tabbiruka, & Obuseng, 2017) Fuente: (Moshoeshoe, Silas, Tabbiruka, & Obuseng, 2017)

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.



Esta carga negativa surge como diferencia en la valencia entre los tetraedros (AlO<sub>4</sub>)<sup>5-</sup> y (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> y es normalmente encontrada en uno de los aniones de Oxígeno conectados a un catión de aluminio. Los sitios negativos resultantes están equilibrados por iones que normalmente son metales alcalinos o alcalinotérreos tales como; Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> o Ca<sup>+2</sup>. En algunos casos Li<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Sr<sup>+2</sup>, y Ba<sup>+2</sup> también se encuentran en las zeolitas (Moshoeshoe, Silas, Tabbiruka, & Obuseng, 2017).

Debido a su flexibilidad y adaptabilidad, las zeolitas se han empleado en la separación de hidrocarburos de cadena lineal y cadena ramificada, en el control de procesos industriales, monitoreo ambiental, remoción de metales pesados y en diversas aplicaciones para resolver problemas ambientales como es el caso de la captura de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, las zeolitas son materiales que se saturan rápidamente debido a la humedad procedente del efluente a capturar, ya que las zeolitas son de carácter hidrófilo (absorben agua con facilidad), dando como resultado una pérdida en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> con el tiempo. Otro inconveniente de las zeolitas es su regeneración, debido a que la elevada entalpia de desorción del CO<sub>2</sub> produce una fuerte adsorción y como consecuencia una elevada temperatura de desorción (120 °C a 150 °C) haciendo difícil su regeneración. Debido a esto se están diseñando nuevas zeolitas sintéticas con el objetivo de controlar sus propiedades químicas y que sean de bajo costo (Silvestre & Silvestre, 2014).

#### **4.2. Zeolitas sintéticas.**

Las zeolitas sintéticas son producto de procesos químicos que dan como resultado zeolitas más uniformes, y de mayor pureza en comparación con las zeolitas naturales, además, se producen zeolitas hidrofóbicas (no interaccionan con moléculas de agua). Son producidas a partir de materiales ricos en sílice y alúmina, minerales disponibles en la tierra o subproductos en la industria como por ejemplo cenizas volátiles. Las zeolitas se pueden clasificar en tres tipos dependiendo de sus propiedades (temperatura, presión, concentración, PH y relación de Al/Si).

Tabla 4.1 Grados de Zeolitas.

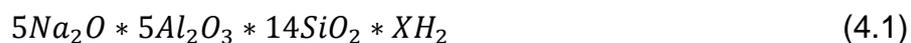
Grado de zeolita	Relación molar Si / Al	Nombre del mineral común y su código.
Bajo Sílice	< 2	Analcima (ANA), Cancrinita (CAN), Na-X (FAU), Natrolita (NAT), Phillipsita (PHI), Sodadita (SOD)
Sílice moderado	2-5	Chabacita (CHA), Faujasita (FAU), Mordenita (MOR), Na-Y (FAU).
Alto Sílice	>5	ZSM-5(MFI), zeolite-b (BEA)

Fuente: (Bhagwanjee & Devendra, 2012)

La Tabla 4.1 muestra las principales clasificaciones de zeolita, que están en función de la relación molar de Si/Al. Una relación molar mayor a 0.5 les proporciona buenas cualidades frente a las zeolitas naturales, ya que les proporciona buena resistividad ácida, estabilidad térmica, e hidrofobicidad. Las zeolitas sintéticas más conocidas son las del tipo A, X, Y, P y Na-P1, estas son sintetizadas a partir de cenizas volátiles. (Jha & Singh, 2012)

#### 4.2.1 Zeolita tamiz molecular 13-X.

Actualmente los estudios sobre zeolitas se concentran en producir éstas a partir materiales iniciales o de desecho. La zeolita sintética Na-X perteneciente a la clase FAU, también conocida como zeolita tamiz molecular 13-X, ha sido sintetizada mediante la instalación de un lecho fluidizado utilizando principalmente caolín, que pertenece a un grupo de minerales conocidos como arcillas. Este lecho es un método eficaz, ya que, la síntesis ocurre en los micro volúmenes del material, dando como resultado unos gránulos de tamaño de partícula aceptable, (1 mm - 4 mm) y buena resistencia. El caolín es calcinado a temperaturas de 600 °C a 700 °C para obtener metacaolinas (MK600, MK700), posteriormente estos materiales activados son mezclados en seco con SiO<sub>2</sub>, y después son mezclados con una solución de aluminosilicato de sodio para obtener una mezcla amorfa. Se hace un tratamiento térmico a los gránulos obtenidos, y finalmente se lleva a cabo la cristalización de la mezcla granulada (Zeolitización) (Bogdanov & Markovska, 2013). Su catión principal está compuesto principalmente por sodio como se muestra en la Ecuación 4.1.



#### 4.2.2 Adsorción de CO<sub>2</sub> con zeolitas tamiz molecular 13-X.

Se estudiaron en (Siriwardane, Shen, & Fisher, 2005) diferentes tipos de zeolitas sintetizadas para la adsorción de CO<sub>2</sub> a 120 °C , dichos estudios mostraron una alta capacidad de adsorción a alta presión (300 psi) incluso el estudio indica que si se manejaran temperaturas más altas, el sistema de adsorción sería más eficiente (esto lo favorece las temperaturas de los gases de combustión de una planta cementera). Las pruebas se realizaron en micro reactores y las tasas de adsorción se realizaron mediante análisis termogravimétrico (TGA). La Tabla 4.2 muestra las propiedades de dichas zeolitas.

Tabla 4.2 Propiedades físicas y químicas de 5 zeolitas. ND (no determinado)

Propiedad	Valores				
Zeolita	13-X	5-A	4-A	WE-G 592	APG-II
Área de superficie (m <sup>2</sup> /g)	710	ND	ND	625	710
Diámetro de poro	10	5	4	10	10
	Composición ( % peso)				
Sodio	11.7	3.8	10.8	13.7	8.8
Aluminio	14.2	14.8	13.6	15.6	10.7
Silicio	18.2	16.7	16.1	16.5	14.3
Calcio	0.5	7.8	0.8	0.1	0.5
Potasio	0.2	0.8	0.9	0.1	0.2
Magnesio	1.2	1.0	1.2	ND	1.0

Fuente: (Siriwardane, Shen, & Fisher, 2005)

En el estudio citado, se determinaron experimentalmente las relaciones Si / Al, las cuales fueron más altas en zeolitas 13-X y WE-G 592, también se encontraron más grandes los diámetros de poro para estas dos zeolitas. Otras pruebas realizadas determinaron que estas zeolitas tienen capacidades de adsorción más altas por unidad de volumen, esto se comprobó usando datos de concentración de CO<sub>2</sub> Vs tiempo hasta llegar a la saturación de CO<sub>2</sub>.

En la Tabla 4.3 se observa que la zeolita 13-X y la zeolita WE-G-592 presentan valores altos para la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. Los estudios de temperatura de regeneración también se realizaron a 350 °C, al tener casi los mismos parámetros las zeolitas 13-X y WE-G-592, se realizaron ensayos en esta última, demostrando que a esta temperatura de regeneración (350 °C), no se presenta pérdida de capacidad de adsorción en la zeolita después de la regeneración. (Figura 4.4)

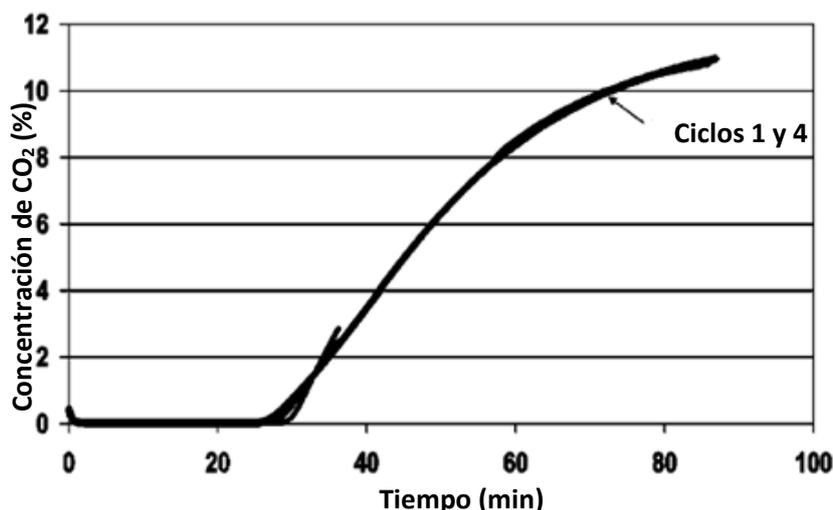
**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

Tabla 4.3 Capacidades y calores de adsorción para las zeolitas estudiadas.

Zeolita	Tiempo de avance para el 1 % min	Capacidad de adsorción (mol/ Kg)	Calor de adsorción (KJ / Kg) (KJ / mol)	
13-X	20	0.70	-44	-63
5-A	13	0.38	-24	-63
4-A	9	0.50	-28	-56
WE-G 592	24	0.60	-33	-55
APG -II	15	0.38	-25	-66

Fuente: (Siriwardane, Shen, & Fisher, 2005)

Figura 4.4 Adsorción de CO<sub>2</sub> en zeolita WE-G 592 a 102 °C, 1 atm y regeneración 350 °C.



Fuente: (Siriwardane, Shen, & Fisher, 2005)

En la Figura 4.4 se muestra que las curvas de ruptura se superpusieron durante una prueba de 4 ciclos de adsorción-regeneración, demostrando que el material no presenta pérdida de capacidad de adsorción. El uso de una corriente de gas reductora es decir que contiene CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, y N<sub>2</sub>, tampoco afectó la capacidad de adsorción de los materiales en cuestión. Esto significa que la zeolita 13-X es ideal para separar el CO<sub>2</sub> de una mezcla de gases como las que se disponen en una planta cementera (Siriwardane, Shen, & Fisher, 2005).

### 4.3 Elección del sistema de adsorción (TSA o PSA).

Dentro de la técnica de adsorción, también se pueden proponer técnicas de regeneración de adsorbente más efectivas, que minimicen el consumo de energía para el sistema en general, la regeneración puede hacerse subiendo la temperatura o bajando la presión. Las técnicas de regeneración más comunes son; adsorción con oscilación de vacío (VSA), adsorción con oscilación eléctrica

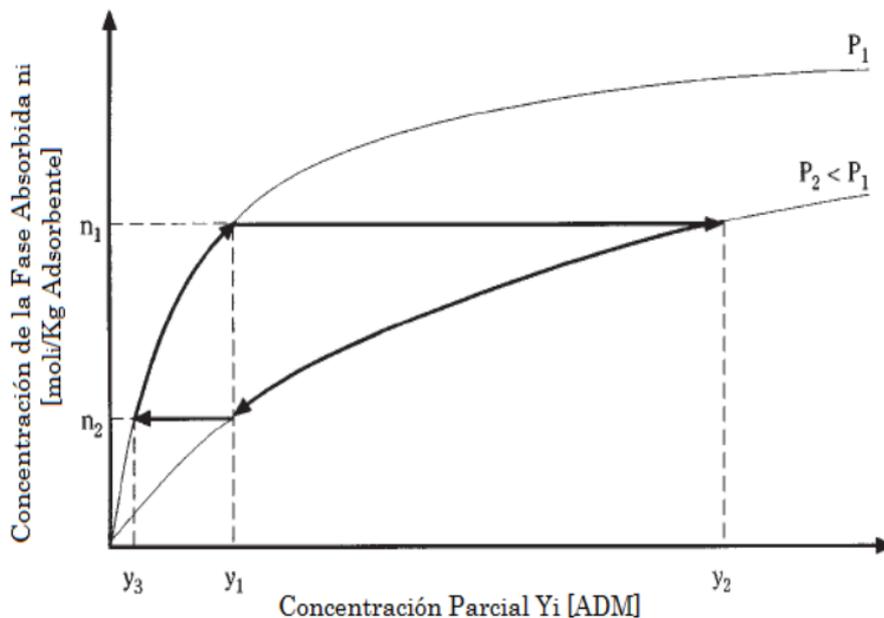
Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.

(ESA), adsorción con oscilación de presión (PSA) y adsorción con oscilación de temperatura (TSA). Siendo de mayor uso las últimas dos técnicas.

#### 4.3.1 Regeneración por oscilación de presión (PSA).

En PSA la adsorción se realiza generalmente a presiones superiores a la atmosférica y la desorción ocurre a presiones reducidas. La reducción de la presión se emplea para poder cambiar el equilibrio de adsorción y desplazarlo hacia la fase móvil para regenerar con éxito el adsorbente. La Figura 4.5 muestra un ciclo ideal y simplificado de oscilación de presión PSA. (Villanueva, 2011)

Figura 4.5 Ciclo ideal de oscilación de presión.



Fuente: (Villanueva, 2011)

Como se aprecia en la Figura 4.5, la corriente que contiene el adsorbato a una concentración molar ( $Y_1 = p_1/P_1$ ), pasa a través de un adsorbente a condiciones ( $P_1$ ), la adsorción se lleva a cabo hasta alcanzar el equilibrio con una carga ( $n_1$ ,  $Y_1$ ). Posteriormente, durante la purga, la presión total se reduce a ( $P_2$ ). Al pasar un líquido o gas a través del adsorbente en una etapa de purga, el adsorbato es arrastrado y el equilibrio en la isoterma es desplazado a un cierto punto tal como ( $Y_1$ ,  $n_2$ ). La selección de ( $Y_1$ ) es arbitraria y no es necesario que coincida con la composición de la alimentación (Villanueva, 2011).

Después el adsorbente es presurizado a ( $P_1$ ). El nuevo equilibrio ahora ( $Y_3$ ,  $n_2$ ) representa la mejor calidad del producto que puede ser generado a partir del

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

adsorbente regenerado con una carga inicial de ( $n_2$ ). De esta forma se repite el proceso de adsorción sin embargo ahora, el diferencial de carga ( $n_1-n_2$ ) es la carga máxima que se puede alcanzar para una corriente que tiene una concentración ( $Y_1$ ) y un producto que contenga una concentración molar ( $Y_3$ ) en el adsorbato. El líquido o gas de regeneración contendrá una concentración media entre ( $Y_1$  y  $Y_2$ ) lográndose concentrar el adsorbato en el gas regenerante.

#### 4.3.2 Regeneración por oscilación de temperatura (TSA).

En un proceso TSA la adsorción se lleva a cabo temperaturas moderadas 100-150 °C y la regeneración se lleva a cabo mediante inducción de aire caliente o vapor es decir un aumento de temperatura (la temperatura de regeneración no debe dañar al adsorbente). La elevación de la temperatura se utiliza para cambiar el equilibrio de adsorción y lograr la regeneración de adsorbente. La Figura 4.6 muestra un ciclo ideal simplificado TSA (Villanueva, 2011).

La alimentación la cual contiene al adsorbato a una presión ( $P_1$ ) pasa a través de un adsorbente a temperatura ( $T_1$ ). La adsorción se lleva a cabo hasta que se logra alcanzar el equilibrio en la concentración del adsorbato en la fase sólida ( $n_1$ ) a una presión ( $P_1$ ). Posteriormente la temperatura del adsorbente se incrementa a ( $T_2$ ) mediante calentamiento por etapas, de tal forma que la presión parcial en equilibrio se incrementa igualmente a ( $P_2$ ). De esta forma, se produce una diferencial en la presión parcial la cual genera la fuerza motriz para la desorción del adsorbato hacia cualquier fluido contenido en la región menor a ( $P_2$ ). A continuación, el adsorbato es arrastrado mediante un fluido de purga, logrando que el equilibrio en la isoterma se desplace cierto punto ( $P_1, n_1$ ). Esta presión no tiene que coincidir con la presión parcial de la alimentación. (Villanueva, 2011).

En la etapa de enfriamiento de adsorbente, la temperatura se devuelve a su valor inicial ( $T_1$ ). En el nuevo equilibrio ( $P_3$ ),  $n_2$  indica la mejor calidad del adsorbente regenerado que puede formarse en el ciclo simple. Se vuelve a repetir el proceso de adsorción, sin embargo, el diferencial de carga ( $n_1, n_2$ ) es la carga máxima que se puede lograr para un ciclo TSA que opera con una corriente que se encuentra a ( $P_1$  y  $T_1$ ), con ( $T_2$ ) en la regeneración y un producto con una presión parcial de adsorbato ( $P_3$ ).

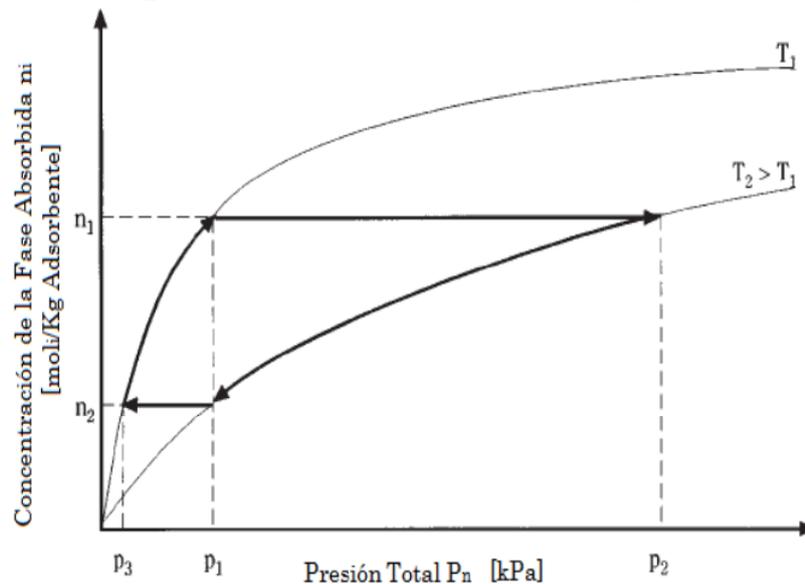
**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

El líquido de regeneración logra una concentración del adsorbato en el líquido regenerante debido a que contendrá un promedio de la presión parcial entre ( $P_2$  y  $P_1$ ). En un ciclo TSA, la etapa de calentamiento debe proporcionar suficiente energía para elevar la temperatura del adsorbato y del adsorbente (temperatura de desorción) y compensar las pérdidas de calor.

En general la regeneración TSA puede estar limitada por el equilibrio y por el calentamiento. En este último, la transferencia de energía al sistema es el factor limitante mientras que, en el equilibrio, el factor limitante es la distancia de transferencia del adsorbato.

El incremento de la temperatura puede darse mediante calentamiento directo o indirecto del adsorbente. Es más usado el calentamiento directo cuando la regeneración térmica es limitada por el equilibrio. Por otra parte, se emplea el calentamiento indirecto en procesos donde la purga de gas es escasa. Debido a que en TSA se pueden emplear altas temperaturas, se puede lograr una desorción completa ya que TSA se caracteriza sobre todo por tener bajas cargas de residuo y altas cargas de producción. Estas altas capacidades a bajas concentraciones se logran con largos tiempos de residencia (horas o días) en los ciclos de adsorción. Estos tiempos son largos debido a que las partículas del adsorbente pueden responder lentamente a los cambios de temperatura del gas.

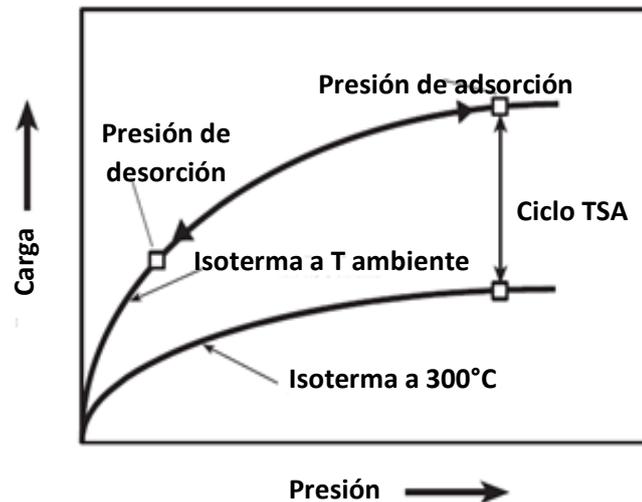
Figura 4.6 Ciclo ideal con oscilación de temperatura.



Fuente: (Villanueva, 2011)

Como se observa, la diferencia radica en el tipo de energía empleada para la etapa de regeneración (variación de presión o variación de temperatura), sin embargo, ambas técnicas buscan reducir los costos asociados a la etapa de captura y regeneración, por lo tanto, la elección de la técnica está en función de las condiciones del proceso y del material adsorbente a emplear. Una comparación entre un proceso PSA y un TSA se representa gráficamente en la Figura 4.7.

Figura 4.7 Ciclos de regeneración en TSA y PSA.



Fuente: (Douglas M, 1984)

Las isotermas de adsorción muestran la carga de impurezas adsorbidas en función de la presión y temperatura. En un ciclo TSA la regeneración se lleva a presión constante, lo que reduce la carga al aumentar la temperatura. Mientras que en un ciclo PSA la carga se reduce a una temperatura constante al disminuir la presión.

#### 4.4. Parámetros de las condiciones del proceso de una planta cementera.

Durante el proceso de elaboración de cemento, la temperatura de los gases de combustión va variando a medida que estos gases van recorriendo a contra corriente de la materia prima, ya que son aprovechados para calentar la misma y así ahorrar energía. Los gases de escape del pre-calentador salen a una temperatura de 280 °C – 330 °C, una parte de los gases son enviados a preparación de combustible (10 %), otra parte es enviada para calentar la materia prima en el molino (90 %). Los gases salen del molino a una temperatura de 100 °C – 120 °C. Otra parte está disponible para limpieza y su temperatura es de 330 °C. Estas últimas dos corrientes son de interés.

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.

La Tabla 4.4 muestra las entradas y salidas de temperatura por etapa de proceso de producción de cemento.

Tabla 4.4 Temperaturas de entrada y salida de materias primas y gases de escape.

Etapa del proceso	Materias primas		Gases de escape	
	T. e (°C)	T. s (°C)	T. e(°C)	T.s (°C)
proceso.				
A) Molienda	25-30	100	330	110
B) Pre calentador	100	870-900	1000	330
C) Pre calcinador	870-900	900 -930	1,100	1,000
D) Horno rotatorio	930	1,300-1,350	800	1,100
E) Enfriadores.	1,350	100-120	9-20	800

Fuente: elaboración propia con datos de (IEA GHG, 2008) y (Ramayo, 2008)

Los diagramas (4.1 al 4.6) muestran las temperaturas de entrada y salida de las partes fundamentales del proceso de clinkerización. Se puede consultar la Figura 3.1 (esquema de una planta de cemento sin captura de CO<sub>2</sub>) para una mejor visualización.



Diagrama 4.1 Temperaturas de entrada y salida de gases de combustión y materia prima en la molienda inicial.



Diagrama 4.2 Temperaturas de entrada y salida de gases de combustión y materia prima en el pre-calentador.

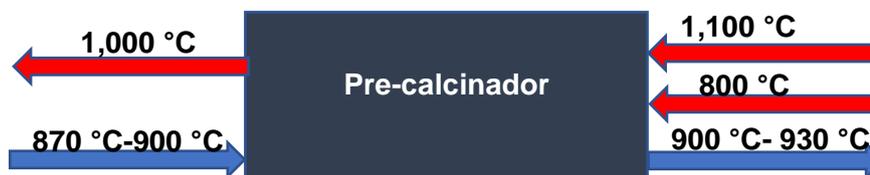


Diagrama 4.3 Temperaturas de entrada y salida de gases de combustión y materia prima en el pre-calcinador.

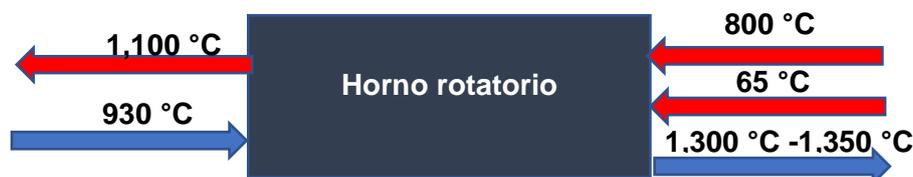


Diagrama 4.4 Temperaturas de entrada y salida de gases de combustión y materias primas en el horno rotatorio.

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.



Diagrama 4.5 Temperaturas de entrada y salida de gases de combustión y materia prima en los enfriadores.

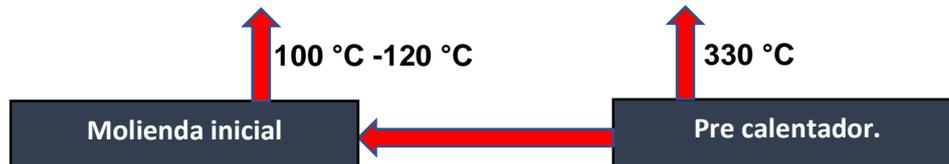


Diagrama 4.6 Temperaturas de salida de gases de combustión en la molienda inicial y en el pre-calentador.

Una ventaja de las zeolitas sobre las aminas es que no requieren que las temperaturas de los gases disminuyan para que estas puedan trabajar adecuadamente. Las aminas requieren que la temperatura de los gases disminuya a 50 °C. Mientras que las zeolitas pueden desempeñar esta tarea a temperaturas altas. Debido a esto, se sugieren los procesos PSA y TSA como alternativas clave para la regeneración de las zeolitas.

#### 4.4.1 Datos del proceso.

El proceso descrito aquí es basado en la configuración típica de una planta cementera de donde se obtuvieron los datos para obtener valores promedio de producción, composición de materia y emisiones liberadas para realizar el análisis de balance de materia de una planta típica de cemento, se realizó un diagrama de flujo de proceso con niveles de agregación considerados para este estudio, obteniendo un diagrama general de producción de cemento. Se considera también en este estudio, que la alimentación al horno será a partir de combustóleo, no se consideran combustibles alternos, aunque son utilizados hoy en día. Además, pese a que varias cementeras hoy en día cuentan con varias líneas de producción, solo se considera una línea de producción general para este estudio. El estudio se enfoca solo en las unidades de proceso que tienen influencia para la implementación de la captura de CO<sub>2</sub> (pre-calentador, pre calcinador, horno rotatorio y enfriador de clinker).

#### 4.4.2. Consideraciones de proceso.

La producción se basa en un proceso en seco, con un pre-calentador de cinco etapas (cinco ciclones), un pre-calcinador instalado en la base del pre-calentador (configuración típica) y un contenido de CO<sub>2</sub> de 24 % mol en el gas a tratar. Se consideró la composición de los gases de combustión que emite la planta, en donde el contenido de CO<sub>2</sub> oscila entre 14 % al 30 % en peso. Las corrientes procedentes de los equipos TG-01 y TG-02 (ver Tabla 4.18) no se consideran ya que son usadas para otras operaciones de la planta.

El proceso de producción de cemento emite cantidades significativas de polvo, alrededor de 3,000 mg / Nm<sup>3</sup>, sin embargo, la naturaleza de la corriente de gases se asume libre de polvo ya que se elimina mediante precipitadores electrostáticos o filtros de bolsa.

Las emisiones de CO<sub>2</sub> dependen de la relación Clinker/ cemento y del combustible empleado, además se estiman de 900 kg/t de cemento producido, la demanda de calor específico se estima de 3.7 GJ/ t de Clinker. Se asume un caudal de gases de escape en la terminal del horno de 180,022. m<sup>3</sup>/ h a una temperatura aproximada de 950 °C a 1,100 °C (Tianming, Lei, Ming, Litao, & Fengnan, 2015).

Las emisiones de CO<sub>2</sub> son aproximadamente 0.9 kg por kg de Clinker producido. Por lo tanto, las emisiones de CO<sub>2</sub> durante la producción de cemento dependen de:

- Tipo de proceso de producción (eficiencia del proceso).
- Combustible utilizado
- Relación Clinker/cemento (porcentaje de aditivos)

Tabla 4.5 Datos estimados de producción y energía consumida en una planta cementera.

Producción típica de cemento en una línea de producción.		
Producción de cemento	3,248.64	t/día.
Producción de cemento	1,185,753.6	t/año.
Energía consumida. (GJ)	3.7	t/Clinker.
Consumo de electricidad. (GJ)	0.31	t/cemento.

Fuente: (Tianming, Lei, Ming, Litao, & Fengnan, 2015)

Tabla 4.6 Porcentaje de emisiones emitidas durante la producción de cemento.

Porcentaje estimado de emisiones de CO <sub>2</sub>	%
Calcinación de la piedra caliza	60 %
Combustión del combustible en la clinkerización.	30 %
Otras operaciones de la planta.	10 %

Fuente: (Magnussen Skinnemoen, 2014)

Tabla 4.7 Principales fuentes emisoras de CO<sub>2</sub> en la producción de cemento.

Producción de CO <sub>2</sub>	Origen
525 kg / t de cemento	Descomposición de piedra caliza en el horno
335 kg / t de cemento	Combustión del combustible fósil
50 kg / t de cemento	Producción de electricidad requerida para el proceso
Σ 910 kg/ t cemento	Total.

Fuente: elaboración propia con datos de (Bosoaga & Masek, 2009)

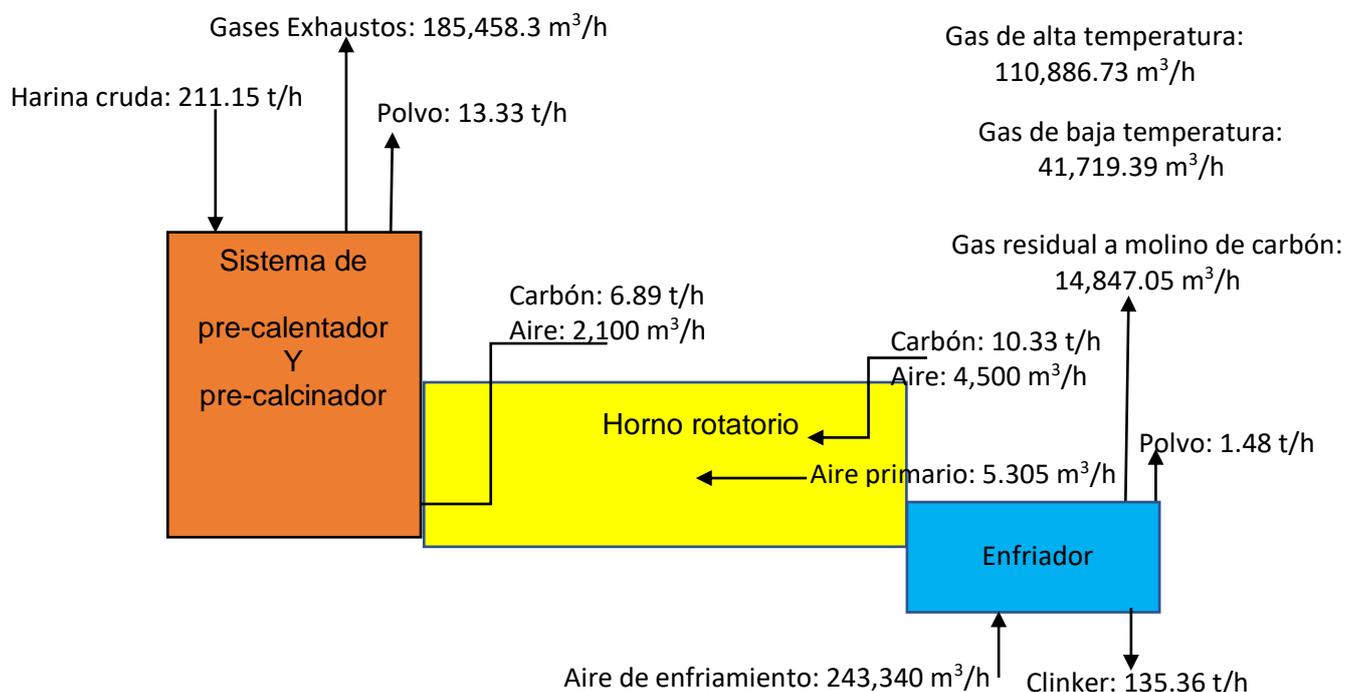
No se toman en cuenta las emisiones generadas en otras operaciones de la planta como, producción de electricidad requerida para el proceso. Se toma en cuenta el caudal de los gases de escape y su composición para la captura de CO<sub>2</sub>.

Tabla 4.8 Flujos volumétricos a la salida del horno y del pre- calentador.

Flujos volumétricos	m <sup>3</sup> / h
Flujo volumétrico de los gases generados a la salida del horno	180,022.03
Flujo volumétrico de los gases generados a la salida del pre-calentador	185,458.3

Fuente: (Tianming, Lei, Ming, Litao, & Fengnan, 2015)

Diagrama 4.7 Componentes de entrada y salida en el sistema de calcinación y enfriamiento.



Fuente: Elaboración propia con datos de (Tianming, Lei, Ming, Litao, & Fengnan, 2015)

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.

A la salida del pre-calentador el caudal de los gases aumenta debido al ligero desprendimiento de CO<sub>2</sub> de la harina cruda, obteniéndose un caudal de 185,458.3 m<sup>3</sup>/h. Este caudal se divide en 8 corrientes (49, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57), de las cuales, las corrientes 53 y 57 serán las que se tratarán. Para reducir la complejidad del proceso, la cámara de filtros para eliminar las partículas y la desulfuración de los gases de combustión para eliminar el dióxido de azufre, no se incluyen en el proceso. El gas de combustión que entra en la torre se considera libre de todos los contaminantes y consiste principalmente en CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. No existen NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub>.

Tabla 4.9 Composición de gases de escape en el pre calentador.

Gases presentes	Porcentaje %
CO <sub>2</sub>	40
N <sub>2</sub>	55
O <sub>2</sub>	5

Fuente: (Shaleen, Rangan, & Uday, 2001)

Para calcular la densidad a la temperatura de salida del pre calentador (330 °C) se emplea un modelo ideal (Ecuación 4.2). Sin embargo, los gases presentes tienen un comportamiento real, por lo tanto, se emplea una ecuación de estado para determinar su densidad a 330 °C. Se propone usar la ecuación de Vanderwalls. La densidad se calcula para poder realizar las conversiones del caudal a la salida del pre-calentador. Se puede emplear la Ecuación 4.3 o 4.4 para calcular la densidad, la única diferencia que presentan es que en la Ecuación 4.4 se emplea una R específica para cada gas, mientras que en la Ecuación 4.3 se emplea una constante de gases general. En este caso se emplea la Ecuación 4.4, empleando a su vez los valores de a y b, (Ecuaciones en 4.6).

$$\rho = \frac{P * MM}{R * T} \quad (4.2)$$

$$\left[ P + \frac{An^2}{V^2} \right] * [V - nB] = RT \quad (4.3)$$

$$\left[ P + \frac{a}{v^2} \right] * [v - b] = RgT \quad (4.4)$$

$$A = \frac{27 * R^2 * Tc^2}{64 * Pc} \quad B = \frac{1}{8} * \frac{R * Tc}{Pc} \quad (4.5)$$

$$a = \frac{27}{64} * \frac{Rg^2 * Tc^2}{Pc} \quad b = \frac{1}{8} * \frac{Rg * Tc}{Pc} \quad (4.6)$$

Tc y Pc son la temperatura crítica y presión crítica para los componentes de los gases de salida de proceso.

Tabla 4.10 Pesos moleculares y propiedades críticas de los gases de escape.

	<b>MM</b>	<b>Rg</b>	<b>Tc</b>	<b>Pc</b>	<b>Cp</b>	<b>Cv</b>
Sustancia	Kg/Kmol	Kg/Kg*K	K	KJ/Kg*K	KJ/Kg K	KJ/Kg*K
CO <sub>2</sub>	44	0.189	304	7.39	0.827	0.632
N <sub>2</sub>	28	0.297	126.2	3.39	1.034	0.737
O <sub>2</sub>	32	0.26	154.4	5	0.917	0.656

Fuente: Elaboración propia con datos de (Michael & Yunus, 2013).

Para CO<sub>2</sub>

$$a = \frac{27}{64} * \frac{(0.189)^2 * (304)^2}{7.39} = 188.45 \quad b = \frac{1}{8} * \frac{(0.189) * (304)}{7.39} = 0.9718$$

Para N<sub>2</sub>

$$a = \frac{27}{64} * \frac{(0.297)^2 * (126.2)^2}{3.39} = 174.82 \quad b = \frac{1}{8} * \frac{(0.297) * (126.2)}{3.39} = 1.3820$$

Para O<sub>2</sub>

$$a = \frac{27}{64} * \frac{(0.26)^2 * (154.4)^2}{5} = 135.97 \quad b = \frac{1}{8} * \frac{(0.26) * (154.4)}{5} = 1.0036$$

Para obtener la densidad se debe despejar el volumen específico. Siendo el volumen específico el inverso de la densidad, al organizar la Ecuación 4.4 obtenemos una ecuación de tercer grado, obteniéndose tres valores para el

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

volumen específico. Para resolver esto se puede emplear un método interactivo utilizando excel, en el cual se pueden introducir valores de volumen específico tales que, se cumplan una igualdad que este en base con R<sub>g</sub>-T calculados (Tabla 4.11).

Tabla 4.11 Datos calculados para cada componente.

Componente.	a ( $\frac{m^6 \cdot Kpa}{Kg^2}$ )	b ( $\frac{m^3}{Kg}$ )	R <sub>g</sub> -T $\frac{m^3 \cdot Kpa}{Kg}$
CO <sub>2</sub>	188.45	0.9718	113.9743
N <sub>2</sub>	174.82	1.3820	179.1025
O <sub>2</sub>	135.97	1.0036	156.7147

Fuente: Elaboración propia.

Una vez obtenidos los valores a, b y el termino de la derecha (R<sub>g</sub>-T) de la Ecuación 4.4, se pueden calcular los valores de densidad a 330 °C por cada componente. Igualar los valores de R<sub>g</sub>-T.

Tabla 4.12 Datos estimados de producción y energía consumida en una planta cementera.

Parámetros		CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
R <sub>g</sub> - T	$\frac{m^3 \cdot KPa}{Kg}$	113.97	179.1025	156.7147
$[P + \frac{a}{V - b}] [V - b] = R_g T$		113.9745	179.1092	156.7157
v	$\frac{m^3}{Kg}$	1.039	1.827	1.411
Densidad Obtenida	$\frac{m^3}{Kg}$	0.962	0.547	0.708

Fuente: Elaboración propia

Por lo tanto, los flujos por componente a la salida del pre calentador son:

Para flujo volumétrico:

$$CO_2 \quad 185,458.3 \frac{m^3}{h} * 0.4 = 74,183.32 \frac{m^3}{h}$$

$$N_2 \quad 185,458.3 \frac{m^3}{h} * 0.55 = 102,002.06 \frac{m^3}{h}$$

$$O_2 \quad 185,458.3 \frac{m^3}{h} * 0.05 = 9,272.9 \frac{m^3}{h}$$

Para Flujo másico:

$$CO_2 \quad 74,183.32 \frac{m^3}{h} * \left[ 0.962 \frac{Kg}{m^3} \right] = 71,398.68 \frac{Kg}{h}$$

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.

$$\text{N}_2 \quad 102,002.06 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} * \left[ 0.547 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \right] = 55,830.36 \frac{\text{Kg}}{\text{h}}$$

$$\text{O}_2 \quad 9,272.9 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} * \left[ 0.708 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \right] = 6,571.87 \frac{\text{Kg}}{\text{h}}$$

Para Flujo molar.

$$\text{CO}_2 \quad 71,398.68 \frac{\text{Kg}}{\text{h}} * \left[ \frac{1 \frac{\text{Kg}}{\text{mol}}}{44 \text{ Kg}} \right] = 1,622.69 \frac{\text{Kgmol}}{\text{h}}$$

$$\text{N}_2 \quad 55,830.36 \frac{\text{Kg}}{\text{h}} * \left[ \frac{1 \frac{\text{Kg}}{\text{mol}}}{28 \text{ Kg}} \right] = 1,993.94 \frac{\text{Kgmol}}{\text{h}}$$

$$\text{O}_2 \quad 6,571.87 \frac{\text{Kg}}{\text{h}} * \left[ \frac{1 \frac{\text{Kg}}{\text{mol}}}{32 \text{ Kg}} \right] = 205.3710 \frac{\text{Kgmol}}{\text{h}}$$

Tabla 4.13 Densidad calculada de gases exhaustos presentes en la corriente a tratar.

Gas	Densidad ( Kg/m <sup>3</sup> )
CO <sub>2</sub>	0.962
N <sub>2</sub>	0.547
O <sub>2</sub>	0.708

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4.14 Masa molar de gases exhaustos presentes en la corriente a tratar.

Gas	Masa molar (g/mol)
CO <sub>2</sub>	44
N <sub>2</sub>	28
O <sub>2</sub>	16

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4.15 Datos de la corriente de gases exhaustos a la salida del pre-calentador.

Parámetros	Datos
Temperatura (°C)	330
Presión (bar)	1,013
Flujo molar (Kg-mol/h)	3,822.009
Flujo másico (kg/h)	133,800.916
Flujo volumétrico (m <sup>3</sup> /h)	185,458.3

Fuente: Elaboración propia.

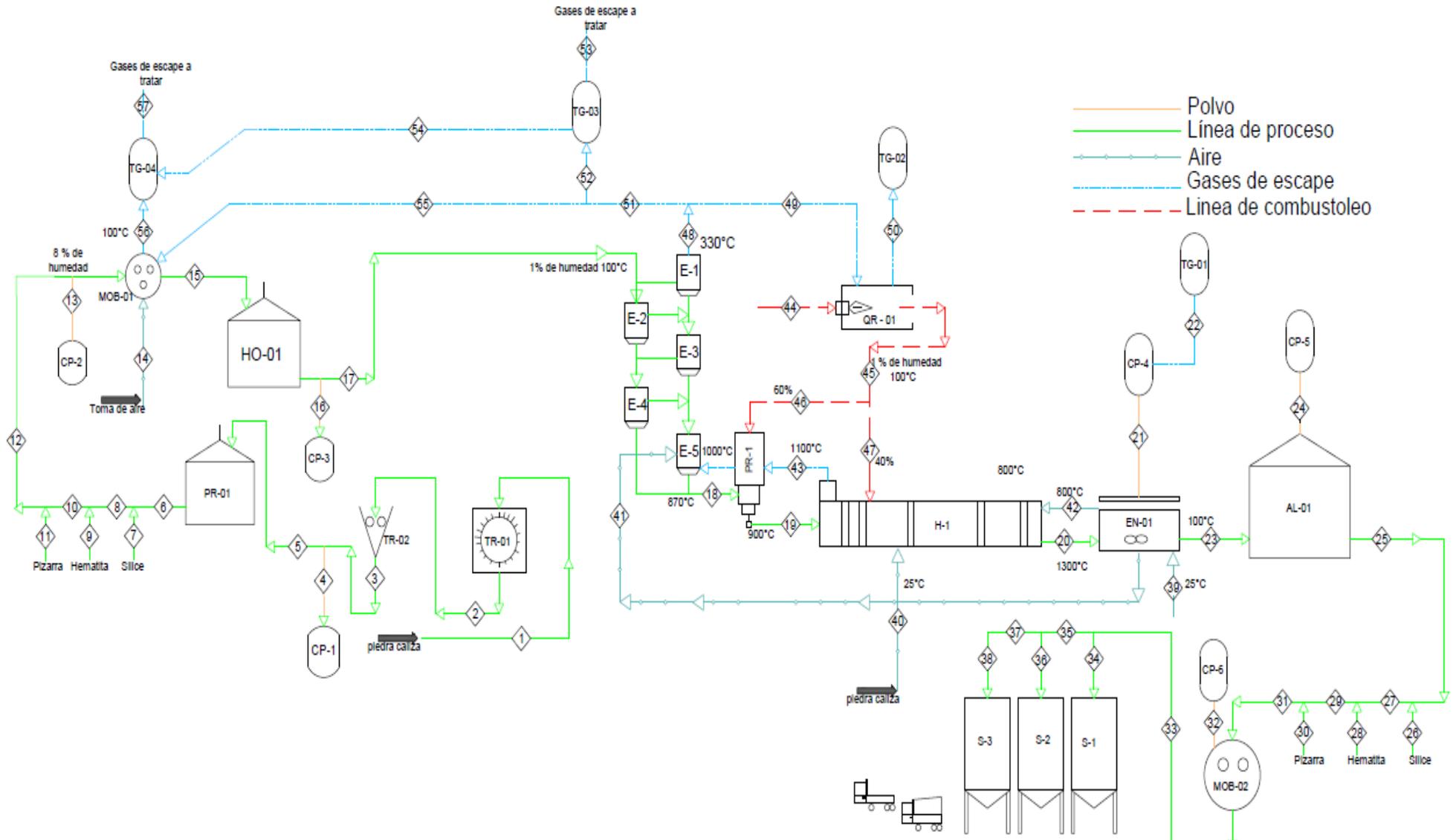


Tabla 4.16 Flujos por componente a la salida del pre-calentador.

Gas	Flujo másico (kg/h)	Flujo molar (Kg-mol/h)	Flujo volumétrico (m <sup>3</sup> /h)
CO <sub>2</sub>	71,398.68	1,622.69	74,183.32
N <sub>2</sub>	55,830.36	1,993.94	102,002.065
O <sub>2</sub>	6,571.87	205.3710	9,272.915
Σ	133,800.916	3,822.009	185,458.3

Fuente: Elaboración propia.

Diagrama 4.8. Diagrama de flujo de proceso de producción de cemento. configuración típica.



Fuente: Elaboración propia.

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.



Tabla 4.17 Balance de materia. Proceso de producción de cemento. T (°C) , Flujo (Ton/h), tipo de corriente. N/D no disponible.

Numero de corriente.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b>Tipo</b>		Piedra caliza	Piedra caliza	Piedra caliza	polvo	Piedra caliza	Piedra caliza	Sílice	Pc + S	Hematita	Pc+H+S	Pizarra	Harina cruda	Polvo
<b>Temperatura</b>	°C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
<b>Flujo</b>	ton/h	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
<b>Numero de corriente.</b>		<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>
<b>Tipo</b>		Aire	Harina cruda	polvo	Harina cruda	Harina cruda	Harina cruda	Clinker	Polvo	Gases de escape	Clinker	Polvo	Clinker	Sílice
<b>Temperatura</b>	°C	25	100	100	100	870	930	1300	800	100	100	30	25	25
<b>Flujo</b>	ton/h	N/D	N/D	N/D	211.15	211.15	211.15	135.36	1.48	73.60	135.6	N/D	135.36	N/D
<b>Numero de corriente.</b>		<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>32</b>	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>39</b>
<b>Tipo</b>		S+C	Hematita	S+C+H	Pizarra	Cemento	Polvo	Cemento	Cemento	Cemento	Cemento	Cemento	Cemento	Aire
<b>Temperatura</b>	°C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
<b>Flujo</b>	ton/h	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
<b>Numero de corriente.</b>		<b>40</b>	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>44</b>	<b>45</b>	<b>46</b>	<b>47</b>	<b>48</b>	<b>49</b>	<b>50</b>	<b>51</b>	<b>52</b>
<b>Tipo</b>		Aire	Gases de escape	Gases de escape	Gases de escape	Combustóleo	combustóleo	Combustóleo	Combustóleo	Gases de escape				
<b>Temperatura</b>	°C	25	800	800	1100	25	100	N/D	N/D	330	330	N/D	330	330
<b>Flujo</b>	ton/h	N/D	7.9398	7.93	317.63	10.33	10.33	6.89	3.45	133.80	13.38	N/D	120.42	72.29
<b>Numero de corriente.</b>		<b>53</b>	<b>54</b>	<b>55</b>	<b>56</b>	<b>57</b>								
<b>Tipo</b>		Gases de escape												
<b>Temperatura</b>	°C	330	330	330	110	110								
<b>Flujo</b>	ton/h	65.06	7.229	48.196	48.186	55.41								

Fuente: Elaboración propia.

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.

Tabla 4.18-1 Lista de equipos de proceso.

Código	Nombre
TR-01	Triturador primario
TR-02	Triturador secundario
CP-1	Colector de polvo 1
PR-01	Pre homogenizador
CP.2	Colector de polvo 2
CP-3	Colector de polvo 3
MOB-01	Molino de bolas 1
HO-01	Homogenizador
E-1	Etapas 1 del pre calentador
E-2	Etapas 2 del pre calentador
E-3	Etapas 3 del pre calentador
E-4	Etapas 4 del pre calentador
E-5	Etapas 5 del pre calentador
PR-1	Pre calcinador

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4.18-2 Lista de equipos de proceso. Continuación

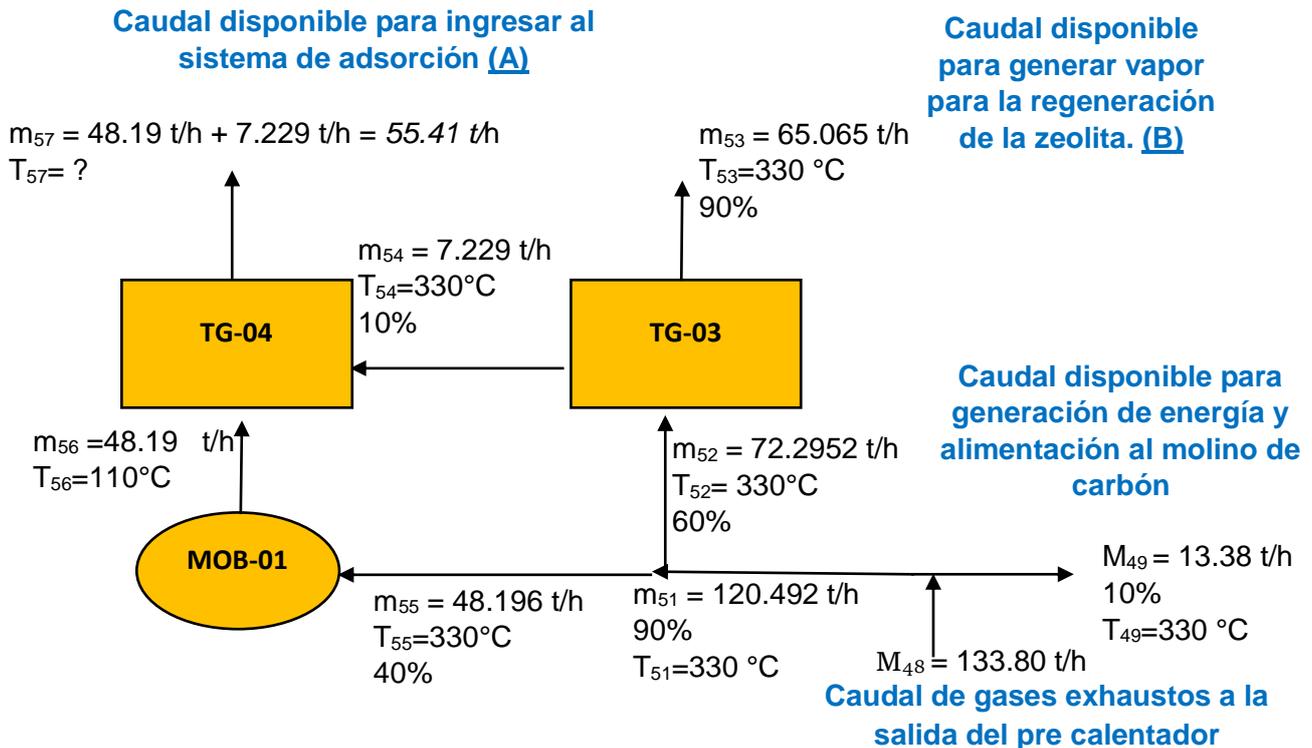
Código	Nombre
H-1	Horno rotatorio
EN-01	Enfriador
CP-4	Colector de polvo 4
AL-01	Almacén de Clinker
CP-5	Colector de polvo 5
MOB-02	Molino de bolas 02
CP-6	Colector de polvo 6
S-1	Silo 1
S-2	Silo 2
S-3	Silo 3
QR-01	Quemador
TG-01	Tanque limpiador de gases 1
TG-02	Tanque limpiador de gases 2
TG-03	Tanque limpiador de gases 3
TG-04	Tanque limpiador de gases 4

Fuente: Elaboración propia.

Las reacciones de combustión y calcinación se llevan a cabo en su totalidad.

La temperatura ambiente es constante durante el estudio y finalmente, no se consideran pérdidas de materiales en el transporte entre unidades.

Diagrama 4.9 Caudales disponibles para emplearse en el sistema de adsorción-desorción



Fuente: Elaboración propia.

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.

La alimentación “A” ingresara a través de una torre de adsorción, mientras que la alimentación “B”, que se encuentra a 330 °C, se propone para generar vapor para la regeneración de la zeolita 13-X, ya que el método de regeneración se hará mediante incremento de temperatura (TSA). Se propone un sistema en continuo, el número de columnas se determinará, y trabajarán de manera alterna, esto debido a los grandes volúmenes de gases de salida generados en la producción de cemento, ya que se asume que la línea opera 24 horas. Los flujos por componente en la corriente 57, (corriente que ingresa a la torre) se muestran en la Tabla 4.20.

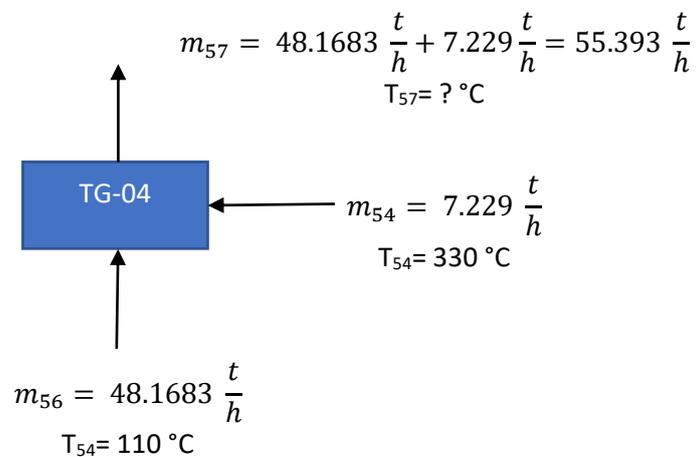
Las corrientes 54 y 56 ingresan al tanque limpiador de gases (TG-04), dentro del equipo no hay intercambio de materia, ni ocurre alguna reacción, sin embargo, la temperatura a la salida del equipo (corriente 57) será diferente, por lo tanto, se tiene que calcular esta mediante un balance de energía.

Tabla 4.19 flujos por componente en la corriente 57 (corriente que ingresa a la torre de adsorción)

Componente	Flujo másico		Flujo molar Kmol/h	Flujo volumétrico m <sup>3</sup> /h
	kg/h	t/h		
CO <sub>2</sub>	22,157.41	22.157	503.577	23,021.55
N <sub>2</sub>	30,466.44	30.466	1,088.08	55,662.22
O <sub>2</sub>	2,769.67	2.769	86.552	3,908.10
Σ	55,393.53	55.393	1,678.21	82,591.88

Fuente: Elaboración propia.

Diagrama 4.10 Flujos que ingresan al tanque limpiador de gases.



Fuente: Elaboración propia.

$$\text{Balance general} \quad Q = mCp\Delta T \quad (4.7)$$

$$\text{Corriente 56} \quad Q_{56} = m_{56}Cp_{56}\Delta T_{56} \quad (4.8)$$

$$\text{Corriente 54} \quad Q_{54} = m_{54}Cp_{54}\Delta T_{54} \quad (4.9)$$

Se desarrollan relaciones entre la cantidad de calor transferido al sistema y el cambio de temperatura resultante para sistemas en donde la transferencia de calor ocurre sin que existan transiciones de fase, reacciones químicas, y en donde solo hay un cambio de temperatura dentro del sistema.

Las relaciones se pueden emplear a cualquier proceso que este a presión constante sin importar de que sustancia se trate, además, se emplean para gases a baja presión. Dado que la capacidad calorífica de una sustancia, sea líquida o gaseosa depende de la temperatura. Dos expresiones sencillas y que son de uso práctico son:

$$\frac{Cp}{R} = \alpha + \beta * T + \gamma * T^2 \quad (4.10)$$

$$\frac{Cp}{R} = a + b * T + c * T^2 \quad (4.11)$$

En donde “α, β, γ” y “a, b, c” son constantes características de cada sustancia. Como ambas relaciones tienen la misma forma, se pueden combinar en una sola expresión.

$$\frac{Cp^{gi}}{R} = A + B * T + C * T^2 + D * T^{-2} \quad (4.12)$$

Dado que la relación Cp/R es adimensional las unidades de Cp dependerán del valor de R que se escoja.

Tabla 4.20. Constantes características de la sustancia en particular.

Componente	A	B	C	D
CO <sub>2</sub>	5.457	0.001045	0	-115,570
N <sub>2</sub>	3.28	0.000593	0	4,000
O <sub>2</sub>	3.639	0.000506	0	-22,700

Fuente: (Smith & Van Ness, 2014).

La relación entre las dos escalas de temperatura es:

$$T (K) = T ^\circ C + 273.15$$

Se calcula el Cp individual para los tres componentes en las dos corrientes (56 y 57).

Capacidades caloríficas a 110 °C (corriente 56).

$$\text{CO}_2: [5.457] + 0.001045 * [383.15] + 0 * [383.15]^2 + [-115,570] * [383.15]^{-2} = 5.069$$

$$\text{N}_2: [3.28] + 0.000593 * [383.15] + 0 * [383.15]^2 + 4,000 * [383.15]^{-2} = 3.534$$

$$\text{O}_2: [3.639] + 0.000506 * [383.15] + 0 * [383.15]^2 + [-22,700] * [383.15]^{-2} = 3.678$$

Multiplicando los valores obtenidos por R en  $\left[\frac{KJ}{Kgmol * K}\right]$  se obtiene el Cp individual de cada componente.

$$\text{CO}_2: 5.069 * 8.31447 \left[\frac{KJ}{Kgmol * K}\right] = 42.148 \frac{KJ}{Kgmol * K}$$

$$\text{N}_2: 3.534 * 8.31447 \left[\frac{KJ}{Kgmol * K}\right] = 29.386 \frac{KJ}{Kgmol * K}$$

$$\text{O}_2: 3.678 * 8.31447 \left[\frac{KJ}{Kgmol * K}\right] = 30.582 \frac{KJ}{Kgmol * K}$$

Capacidades caloríficas a 330°C (corriente 54)

$$\text{CO}_2: [5.457] + 0.001045 * [603.15] + 0 * [603.15]^2 + [-115,570] * [603.15]^{-2} = 5.769$$

$$\text{N}_2: [3.28] + 0.000593 * [603.15] + 0 * [603.15]^2 + 4,000 * [603.15]^{-2} = 3.648$$

$$\text{O}_2: [3.639] + 0.000506 * [603.15] + 0 * [603.15]^2 + [-22,700] * [603.15]^{-2} = 3.881$$



Multiplicando los valores obtenidos por R en  $\left[ \frac{KJ}{Kg\text{mol} * K} \right]$  se obtiene el Cp individual de cada componente.

$$CO_2 : \quad 5.769 * 8.31447 \left[ \frac{KJ}{Kg\text{mol} * K} \right] = 47.968 \frac{KJ}{Kg\text{mol} * K}$$

$$N_2 : \quad 3.648 * 8.31447 \left[ \frac{KJ}{Kg\text{mol} * K} \right] = 30.336 \frac{KJ}{Kg\text{mol} * K}$$

$$O_2 : \quad 3.881 * 8.31447 \left[ \frac{KJ}{Kg\text{mol} * K} \right] = 32.275 \frac{KJ}{Kg\text{mol} * K}$$

Una vez obtenidos las capacidades caloríficas individuales para cada corriente, la capacidad calorífica de la mezcla se calcula multiplicando la fracción molar de cada componente por su capacidad calorífica individual. Esta relación está dada por:

$$Cp^{gi} \text{ mezcla} = yA * CpA^{gi} + yB * CpB^{gi} * yC * CpC^{gi} \dots \dots \dots \quad (4.13)$$

En donde  $CpA^{gi}, CpB^{gi}, CpC^{gi}$  son las capacidades caloríficas molares de A, B y C, por lo tanto se determinan las fracciones molares de la mezcla gaseosa para ambas corrientes (54 y 56). Considerando los porcentajes en peso mostrados en la Tabla 4.9 y los pesos moleculares de la Tabla 4.13 se obtienen las fracciones de cada componente.

Para la corriente 54:  $m_{54} = 7,225.24 \text{ kg/h}$

	Caudal másico por componente	Fracción másica
CO <sub>2</sub> :	$\frac{7,225.24 \frac{kg}{h} * 40\%}{100} = 2,890.09 \frac{Kg}{h}$	$\frac{2,890.09 \frac{Kg}{h}}{7,225.24 \frac{Kg}{h}} = 0.4$
N <sub>2</sub> :	$\frac{7,225.24 \frac{kg}{h} * 55\%}{100} = 3,973.88 \frac{Kg}{h}$	$\frac{3,973.88 \frac{Kg}{h}}{7,225.24 \frac{Kg}{h}} = 0.55$



$$O_2 : \quad \frac{7,225.24 \frac{kg}{h} * 5\%}{100} = 361.26 \frac{kg}{h} \quad \frac{361.26 \frac{kg}{h}}{7,225.24 \frac{kg}{h}} = 0.05$$

Numero de moles.

$$n_{CO_2} : \quad 2,890.09 \frac{kg}{h} * \left[ \frac{1 \frac{kg}{mol}}{44 \text{ kg}} \right] = 65.6838 \frac{kgmol}{h}$$

$$n_{N_2} : \quad 3,973.88 \frac{kg}{h} * \left[ \frac{1 \frac{kg}{h}}{28 \text{ kg}} \right] = 141.9242 \frac{kgmol}{h}$$

$$n_{O_2} : \quad 361.26 \frac{kg}{h} * \left[ \frac{1 \frac{kgmol}}{32 \text{ kg}} \right] = 11.2893 \frac{kgmol}{h}$$

Fracción molar.

$$Y_{CO_2} : \quad \frac{65.6838}{141.9242 + 65.6838 + 11.2893} = 0.300066$$

$$Y_{N_2} : \quad \frac{141.9242}{65.6838 + 141.9242 + 11.2893} = 0.648359$$

$$Y_{O_2} : \quad 1 - (0.300066 + 0.648359) = 0.0515741$$

Para la corriente 56:  $m_{56} = 48,168.33 \text{ kg/h}$ .

Caudal másico por componente.

Fracción másica.

$$CO_2 : \quad \frac{48,168.33 \frac{kg}{h} * 40\%}{100} = 19,267.33 \text{ kg} \quad \frac{19,267.33 \frac{kg}{h}}{48,168.33 \frac{kg}{h}} = 0.40$$

$$N_2 : \frac{48,168.33 \frac{kg}{h} * 55\%}{100} = 26,492.58 \text{ kg} \quad \frac{26,492.58 \frac{Kg}{h}}{48,168.33 \frac{Kg}{h}} = 0.55$$

$$O_2 : \frac{48,168.33 \frac{kg}{h} * 5\%}{100} = 2,408.41 \text{ kg} \quad \frac{2,408.41 \frac{Kg}{h}}{48,168.33 \frac{Kg}{h}} = 0.05$$

Numero de moles.

$$n \text{ CO}_2 : 19,267.33 \frac{Kg}{h} * \left[ \frac{1 \frac{Kg}{mol}}{44 \text{ Kg}} \right] = 437.893$$

$$n \text{ N}_2 : 26,492.58 \frac{Kg}{h} * \left[ \frac{1 \frac{Kg}{h}}{28 \text{ Kg}} \right] = 946.163$$

$$n \text{ O}_2 : 2,408.41 \frac{Kg}{h} * \left[ \frac{1 \frac{Kg}{mol}}{32 \text{ Kg}} \right] = 75.262$$

Fracción molar.

$$Y \text{ CO}_2 : \frac{437.8938}{437.8938 + 946.1635 + 75.2628} = 0.300066$$

$$Y \text{ N}_2 : \frac{946.1635}{437.8938 + 946.1635 + 75.2628} = 0.648359$$

$$Y \text{ O}_2 : 1 - (0.300066 + 0.648359) = 0.0515741$$



Para calcular las fracciones molares a la salida del equipo se emplea el balance general establecido de la siguiente forma:

$$m_{56} + m_{54} = m_{57} \quad (4.14)$$

Balance por componente.

$$CO_2: Y_{CO_2} * m_{56} + Y_{CO_2} * m_{54} = Y_{CO_2} * m_{57} \quad (4.15)$$

$$N_2: Y_{N_2} * m_{56} + Y_{N_2} * m_{54} = Y_{N_2} * m_{57} \quad (4.16)$$

$$O_2: Y_{O_2} * m_{56} + Y_{O_2} * m_{54} = Y_{O_2} * m_{57} \quad (4.17)$$

Sustituyendo datos.

$$CO_2: 0.3000 * 48,168.33 + 0.3000 * 7,225.24 = Y_{CO_2} * 55,393.53$$

$$N_2: 0.6483 * 48,168.33 + 0.6483 * 7,225.24 = Y_{CO_2} * 55,393.53$$

$$O_2: 0.05157 * 48,168.33 + 0.05157 * 7,225.24 = Y_{CO_2} * 55,393.53$$

Resolviendo el sistema.

$$CO_2: 16,621.76 = Y_{CO_2} * 55,393.53 \quad Y_{CO_2} = \frac{16,621.76}{55,393.53} = 0.2999$$

$$N_2: 35,914.89 = Y_{N_2} * 54,393.53 \quad Y_{N_2} = \frac{35,914.89}{55,393.53} = 0.648299$$

$$O_2: 2,856.86 = Y_{O_2} * 55,393.53 \quad Y_{O_2} = \frac{2,856.86}{55,393.53} = 0.05157$$

Teniendo las fracciones másicas, se puede calcular el Cp de mezcla para cada corriente. Sustituyendo en la Ecuación 4.13 los valores calculados se obtienen:

Para la corriente 56.

$$Y_{CO_2} * Cp_{CO_2} + Y_{N_2} * Cp_{N_2} + Y_{O_2} * Cp_{O_2}$$

$$(0.30006679) * (42.1482) + (0.64835) * (29.3871) + (0.05157) * (30.5826) = 33.27 \frac{Kj}{Kgmol * K}$$

Para la corriente 54.

$$Y_{CO_2} * C_p CO_2 + Y_{N_2} * C_p N_2 + Y_{O_2} * C_p O_2$$

$$(0.30006679) * (47.9682) + (0.64835) * (30.3367) + (0.05157) * (32.275) = 35.727 \frac{Kj}{Kgmol * K}$$

Empleando las Ecuaciones 4.8 y 4.9 y resolviendo para T<sub>2</sub> (Temperatura de salida)

$$Q_{56} = m_{56} C_p 56 \Delta T_{56}$$

$$Q_{54} = m_{54} C_p 54 \Delta T_{54}$$

$$m_{56} * C_p 56 * (T_2 - T_{56}) = m_{54} * C_p 54 * (T_{54} - T_2)$$

$$m_{56} * C_p 56 * T_2 - m_{56} * C_p 56 * T_{56} = m_{54} * C_p 54 * T_{54} - m_{54} * C_p 54 * T_2$$

$$\begin{aligned} & [m_{56} * C_p 56 * T_2 - m_{56} * C_p 56 * T_{56} + m_{56} * C_p 56 * T_{56}] \\ & = [m_{54} * C_p 54 * T_{54} - m_{54} * C_p 54 * T_2 + m_{56} * C_p 56 * T_{56}] \end{aligned}$$

$$m_{56} * C_p 56 * T_2 = m_{54} * C_p 54 * T_{54} - m_{54} * C_p 54 * T_2 + m_{56} * C_p 56 * T_{56}$$

$$\begin{aligned} m_{56} * C_p 56 * T_2 + m_{54} * C_p 54 * T_2 \\ = m_{54} * C_p 54 * T_{54} - m_{54} * C_p 54 * T_2 + m_{56} * C_p 56 * T_{56} + m_{54} * C_p 54 * T_2 \end{aligned}$$

$$m_{56} * C_p 56 * T_2 + m_{54} * C_p 54 * T_2 = m_{54} * C_p 54 * T_{54} + m_{56} * C_p 56 * T_{56}$$

$$T_2 * [m_{56} * C_p 56 + m_{54} * C_p 54] = m_{54} * C_p 54 * T_{54} + m_{56} * C_p 56 * T_{56}$$

$$T_2 * \left[ \frac{m_{56} * Cp_{56} + m_{54} * Cp_{54}}{m_{56} * Cp_{56} + m_{54} * Cp_{54}} \right] = \frac{m_{54} * Cp_{54} * T_{54}}{m_{56} * Cp_{56} + m_{54} * Cp_{54}} + \frac{m_{56} * Cp_{56} * T_{56}}{m_{56} * Cp_{56} + m_{54} * Cp_{54}}$$

$$T_2 = \frac{m_{54} * Cp_{54} * T_{54} + m_{56} * Cp_{56} * T_{56}}{m_{56} * Cp_{56} + m_{54} * Cp_{54}} \quad (4.18)$$

Sustituyendo valores en la ecuación 4.18. se obtiene:

$$T_2 = \frac{6,502.72 \frac{Kg}{h} * 35.72 \frac{KJ}{Kmol * K} * 603.15 K + 48,168.33 \frac{Kg}{h} * 33.27 \frac{KJ}{Kmol * K} * 383.15 K}{48,168.33 \frac{Kg}{h} * 33.27 \frac{KJ}{Kmol * K} + 6,502.72 \frac{Kg}{h} * 35.72 \frac{KJ}{Kmol * K}}$$

$$T_2 = 413.66 K = 140 \text{ } ^\circ C$$

Una vez conocida la temperatura de los gases a la salida del tanque se procede a realizar el cálculo de la altura de la torre de adsorción y parámetros de regeneración. (cantidad de vapor y agua de enfriamiento).

Es necesario obtener una concentración de CO<sub>2</sub> al 98 % mol a 110 bar para aplicaciones específicas, sin embargo, para este trabajo, es deseable obtener una concentración fijada de CO<sub>2</sub> al 95 % (mol).



## **CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA PARA EL DISEÑO DEL SISTEMA DE ADSORCIÓN-REGENERACIÓN.**

- 5.1 Mecanismos de transferencia en el proceso de adsorción.**
- 5.2 Proceso de adsorción.**
- 5.3 Procedimiento del cálculo de la altura de la torre de adsorción.**
- 5.4 Cálculos para la regeneración de la torre de adsorción.**

## 5.1 Mecanismos de transferencia masa en el proceso de adsorción.

La adsorción es considerada como un proceso heterogéneo debido a la interacción entre el adsorbente y las moléculas a tratar. Las moléculas de  $\text{CO}_2$  son atraídas y atrapadas en los poros del material adsorbente en un proceso que consta de 3 etapas. En la primera etapa ocurre la difusión del soluto desde el seno del fluido hasta la superficie externa del material adsorbente. En la segunda etapa se da la difusión de las moléculas del adsorbato hasta el interior de los poros para alcanzar la superficie libre de los mismos, y finalmente la tercera etapa se debe a fuerzas de tipo físico (fuerzas de Van der Waals) o químico en la superficie del sólido. El éxito de este proceso depende del equilibrio fluido sólido o de la velocidad de transferencia de masa del componente deseado, desde la fase fluida hasta la fase sólida. (Merchan & Castro, 2009)

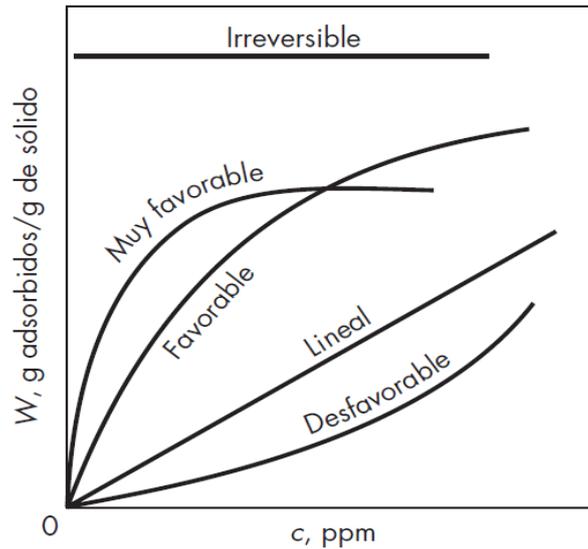
Los gases de combustión suelen contener  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$ , cuando entran a la columna de adsorción con concentraciones variables. Esto no representa problema debido a que muchos adsorbentes sintéticos responden mejor a los requerimientos de la industria y tienen la capacidad de adsorber selectivamente el  $\text{CO}_2$  bajo condiciones específicas de temperatura y presión, sea en un método PSA o TSA. Esto quiere decir que, la tasa de adsorción estará en función de la presión parcial del  $\text{CO}_2$ , la temperatura y energía de interacción entre el adsorbente y el  $\text{CO}_2$  y el tamaño de los poros (Aroon, 2011).

### 5.1.2 Isotermas de adsorción.

Es la relación que existe entre una cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente y la presión de equilibrio a una temperatura dada, reflejan la cantidad adsorbida en función de la concentración de adsorbato.

Existen varios tipos de isotermas. Para el caso de gases, la concentración está dada como porcentaje en moles o como presión parcial. La Figura, 5.1 muestra unas formas típicas de isotermas. Las isotermas que son convexas hacia arriba se denominan favorables debido a que se obtienen cargas elevadas de sólido para una baja concentración en el fluido. (Warren & Julian, 2007)

Figura 5.1 Isotermas de adsorción



Fuente: (Warren & Julian, 2007)

Las isotermas de equilibrio han sido empleadas para representar el equilibrio del proceso, ya que representan la dispersión del material adsorbido entre fase sólida y fase fluida en el equilibrio a una temperatura determinada. Las isotermas más representativas han sido las isotermas de Langmuir y Freundlich.

### 5.1.2.1 Isoterma de Freundlich.

Esta isoterma representa la variación a temperatura constante (variación isotérmica) de adsorción de un gas adsorbido por unidad de masa de adsorbente sólido:

$$\frac{X}{m} = kP^{\frac{1}{n}} \quad (5.1)$$

Donde  $X/m$  es la adsorción por gramo de adsorbente que se obtiene dividiendo la cantidad de adsorbato  $X$  por el peso del adsorbente  $m$ .  $P$ ,  $k$  y  $n$ , son constantes cuyos valores dependen del adsorbente y cantidad del gas a una temperatura en particular.

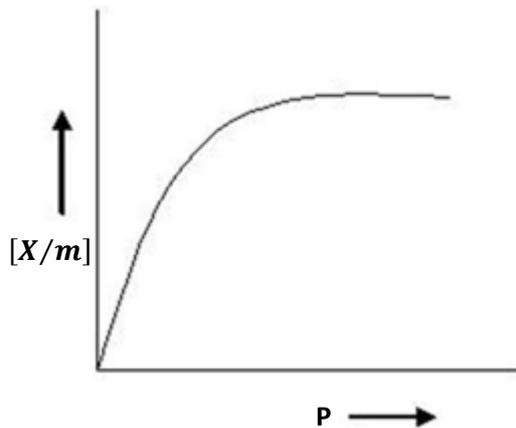
Freundlich introdujo la relación de adsorción con la presión a valores más bajos, sin embargo, no pudo establecer el valor de la adsorción a una presión más alta.

Como se ve en la Figura 5.2-1, el valor de  $X/m$  aumenta con el aumento de  $P$ , pero como  $n > 1$ , no aumenta repentinamente. Tomando los logaritmos de la primera ecuación:

$$\frac{\log(X)}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log P \quad (5.2)$$

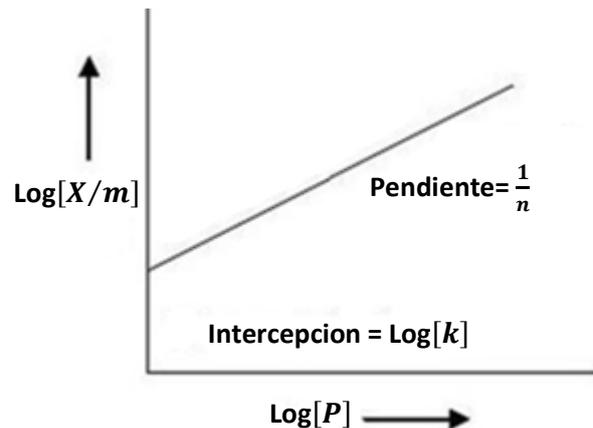
Si se grafican  $\log[X/m]$  contra  $\log[P]$ , se obtiene una línea recta.

Figura 5.2-1 Curva isotérmica de Freundlich.



Fuente: Chapter 3: Principles of Adsorption s.f

Figura 5.2-2 Isoterma de Freundlich.



Fuente: Chapter 3: Principles of adsorption s.f

De la Figura 5.2-2 se puede obtener el valor de la pendiente igual a  $1/n$  y el valor de la intersección igual al logaritmo de  $k$ .

### 5.1.2.2 Isoterma de Languimir.

Esta isoterma semi-empírica que se deriva de un mecanismo cinético, se basa en diferentes supuestos (Chapter 3: Principles of adsorption s.f):

- Asume que existe un equilibrio dinámico entre las moléculas gaseosas libres y las moléculas adsorbidas.
- La superficie del adsorbente es uniforme.
- Las moléculas adsorbidas no interactúan.
- La adsorción se produce a través del mismo mecanismo.
- En la máxima adsorción solo se forma una monocapa: las moléculas de adsorbato no se depositan en otras moléculas ya adsorbidas, solo en la superficie libre de adsorbente.

La adsorción de acuerdo a Languimir ocurre a través del siguiente mecanismo:

Implementación de Zeolitas para la captura de  $\text{CO}_2$  en el proceso de elaboración de cemento.



En donde  $A(g)$  es la molécula de gas no adsorbida,  $B(s)$ , es la superficie desocupada y  $AB$ , es la molécula gaseosa adsorbida. Las constantes de velocidad directa e inversa son  $k$  y  $k^{-1}$ .

La siguiente ecuación (ecuación de Langmuir) explica la relación que hay entre el número de sitios activos de la superficie sometidos a adsorción y presión.

$$\theta = \frac{kP}{1 + kP} \quad (5.4)$$

En donde  $\theta$ , es el número de sitios de la superficie que están cubiertos con una molécula gaseosa,  $P$  es la presión y  $k$  es la constante de equilibrio para la distribución de adsorbato entre la superficie y la fase gaseosa. Esta ecuación es válida a presiones bajas, a presiones más bajas el término " $1+kP$ " es tan pequeño que se puede ignorar, de esta forma la ecuación de Langmuir se reduce a:

$$\theta = kP \quad (5.5)$$

### 5.1.3 Onda de adsorción y curva de ruptura.

Estos parámetros permiten ver cómo se va desarrollando el proceso de adsorción. A medida que va transcurriendo el proceso, el adsorbente se va a ir desgastando debido a que se satura de  $CO_2$ , este parámetro puede ser monitoreado por la onda de adsorción.

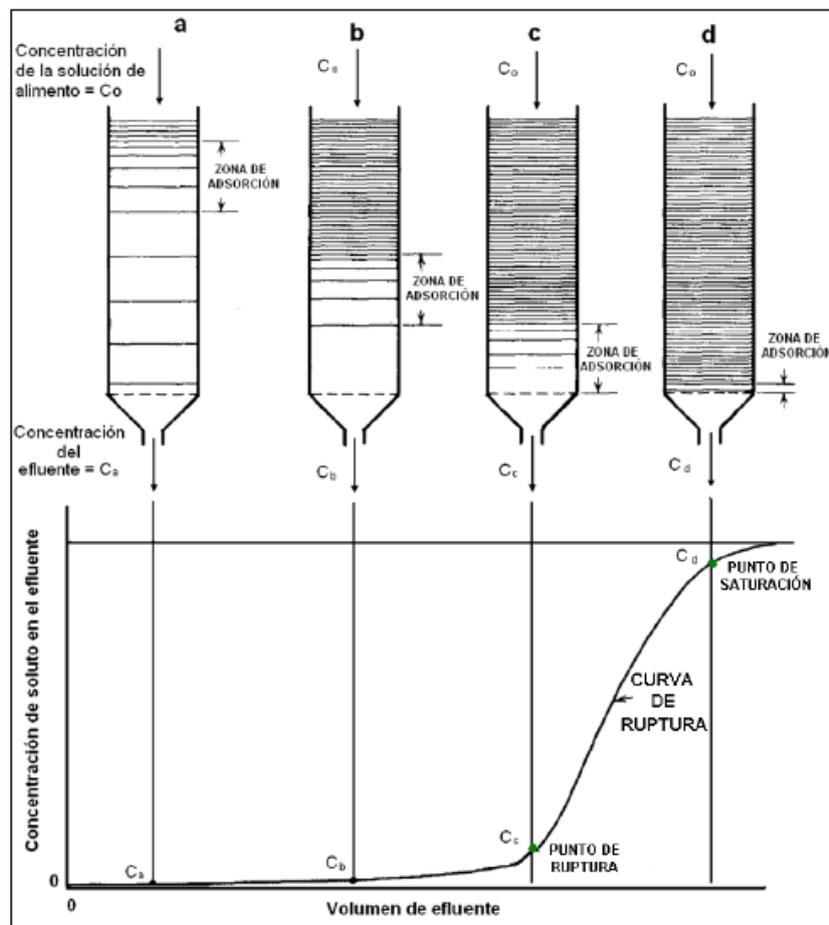
La curva de ruptura indica el perfil de concentración del adsorbato frente al tiempo que tarda el fluido en abandonar el lecho. Cuando la concentración alcanza el valor límite (punto de ruptura) el flujo se interrumpe. Usualmente el punto de ruptura se toma arbitrariamente como el 5 % de la concentración de soluto en el alimento y el punto de saturación como el 95 % (Zona de transferencia de masa) (Warren & Julian, 2007) (Geankoplis, 1998).

### 5.1.4 Punto de saturación.

El punto de saturación como se aprecia en la Figura 5.3, tiene lugar cuando el contaminante presente en la corriente (adsorbato) pasa a través del lecho.

Al inicio la transferencia de masa se da a la entrada del lecho, por lo que la mayor concentración de adsorbato se presentará a la entrada de la torre. Después de un tiempo, el lecho a la entrada de la torre estará saturado de adsorbato, por lo que ahora la transferencia de masa se dará lejos de la entrada del lecho, y se irá moviendo hacia la parte final del lecho. De esta forma, a un determinado tiempo el lecho estará totalmente saturado, por lo cual se dice que el sistema ha alcanzado el punto de saturación.

Figura 5.3 Representación de la onda de adsorción y la curva de ruptura.



Fuente: (Treybal, 1980)

### 5.2 Proceso de adsorción.

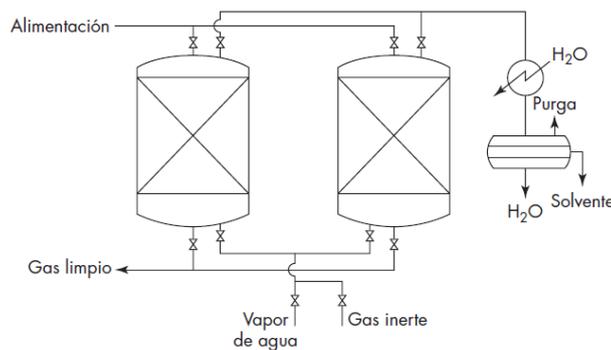
En la adsorción, el adsorbente por lo general se mantiene sobre un lecho fijo mientras que un flujo pasa continuamente a través del sólido hasta que este

Implementación de Zeolitas para la captura de  $\text{CO}_2$  en el proceso de elaboración de cemento.

saturado, posteriormente, el flujo se desvía hacia un segundo lecho mientras que el primer lecho es regenerado.

En el ciclo TSA se usa un flujo de gas de purga a contracorriente para regenerar el adsorbente, el paso de alimentación del gas a tratar puede hacerse de forma ascendente o descendente, en este caso, debido a que el gas de alimentación fluye en forma continua, se pueden operar dos unidades en forma paralela. (Phillip, 2008)

Figura 5.4 Sistema de adsorción en fase de vapor.



Fuente: (Warren & Julian, 2007)

La utilización más eficiente del adsorbente es posible con flujo en contracorriente continuo de adsorbente y fluidos. El flujo del gas de alimentación se recomienda que sea descendente debido a que en el flujo ascendente a velocidades altas puede llegar a producir la fluidización de las partículas provocando colisiones. (Warren & Julian, 2007)

Para la regeneración del adsorbente (zeolita), se puede emplear vapor de agua directamente sobre este, ya que no afecta su composición al ser de carácter hidrófoba (no presenta afinidad con el agua). El vapor fluye a contracorriente en forma ascendente, transfiere calor al lecho aumentando la temperatura de este y suministra energía para la desorción. Posteriormente el lecho es enfriado sin necesidad de llegar a temperatura ambiente para repetir el ciclo (Warren & Julian, 2007).

La Figura 5.5 muestra el esquema para el cálculo de la altura de la torre de adsorción. El modo de operación consiste de tres pasos:

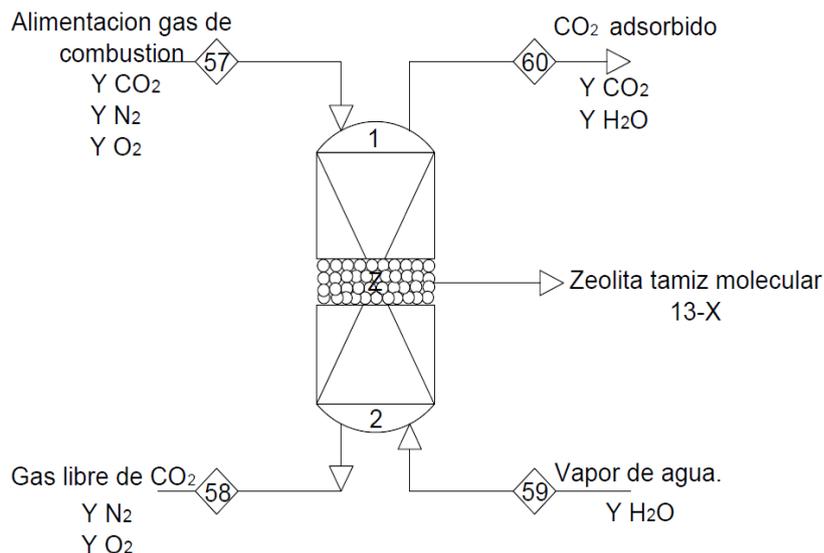
1: hacer pasar la corriente de gas a tratar a través de la torre (proceso de adsorción) hasta llegar a la saturación del lecho y dirigir el flujo de gases al siguiente lecho.

2: Hacer pasar la corriente de vapor para incrementar la temperatura del lecho y promover la desorción (proceso de regeneración TSA).

3. Enfriar el lecho a la temperatura inicial de operación para comenzar otro ciclo de adsorción (enfriamiento del lecho).

A diferencia de las columnas por etapas, los lechos de relleno operan de tal forma que hay contacto continuo, es decir no hay etapas físicamente distinguibles, una columna de relleno que opera en contracorriente es considerada como el sistema más frecuente a usar. En este sistema, las corrientes están principalmente no mezcladas y predominan condiciones de flujo de tapón. Como se indicó anteriormente el flujo de gases de escape en forma descendente es más deseable debido a que no se forma fluidización en el lecho causado por la velocidad del flujo ni canalización de la partícula.

Figura 5.5 Esquema básico de la torre de adsorción.



Fuente: Elaboración propia.

### 5.3 Procedimiento cálculo de la altura del lecho.

Para realizar el cálculo de la altura de la torre, el sistema de adsorción puede ser considerado como un sistema de absorción, debido a que se basa en el mismo

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.

principio. Por lo tanto, vamos a considerar el sistema representado en la Figura 5.4 como un sistema de absorción.

Realizando un balance macroscópico sobre la columna.

Balance Global

$$E = S \quad (5.6)$$

$$G1 + L1 = G2 + L2 \quad (5.7)$$

Balance por componente.

$$\text{CO}_2: G1 * Y_{G1\text{CO}_2} + L1 * Y_{L1\text{CO}_2} = G2 * Y_{G2\text{CO}_2} + L2 * Y_{L2\text{CO}_2} \quad (5.8)$$

$$\text{N}_2: G1 * Y_{G1\text{N}_2} + L1 * Y_{L1\text{N}_2} = G2 * Y_{G2\text{N}_2} + L2 * Y_{L2\text{N}_2} \quad (5.9)$$

$$\text{O}_2: G1 * Y_{G1\text{O}_2} + L1 * Y_{L1\text{O}_2} = G2 * Y_{G2\text{O}_2} + L2 * Y_{L2\text{O}_2} \quad (5.10)$$

Realizando un análisis en base al componente deseado ( $\text{CO}_2$ )

$$G1 * Y_{G1\text{CO}_2} + L1 * Y_{L1\text{CO}_2} = G2 * Y_{G2\text{CO}_2} + L2 * Y_{L2\text{CO}_2} \quad (5.11)$$

$$G1 * Y_{G1\text{CO}_2} - G2 * Y_{G2\text{CO}_2} = L2 * Y_{L2\text{CO}_2} - L1 * Y_{L1\text{CO}_2} \quad (5.12)$$

Si Entradas es igual a salidas  $E = S \dots$

$$G1 = G2 = G \quad y \quad L1 = L2 = L \quad (5.13)$$

$$G(Y_{G1}CO_2 - Y_{G2}CO_2) = V(L * Y_{L2}CO_2 - L * Y_{L1}CO_2) \quad (5.14)$$

$$\frac{G}{V} = \frac{Y_{L2}CO_2 - Y_{L1}CO_2}{Y_{G1}CO_2 - Y_{G2}CO_2} \quad (5.15)$$

La Ecuación 5.15 representa las condiciones de operación dentro del adsorbedor llamada línea de operación, que es la relación entre las fracciones líquidas y gaseosas en cualquier punto de la columna. Esta línea de operación debe estar por arriba de la línea de equilibrio para que la adsorción tenga lugar (Warren & Julian, 2007)

Al efectuar un balance de masa sobre el soluto en un elemento diferencial de valor  $z$  y  $z+\Delta z$ , y desarrollando se obtiene la altura del lecho.

$$\frac{1}{AST\Delta z} [AST NAz | z + \Delta z - AST NAz | z - NA, ia AST\Delta z = 0] \quad (5.16)$$

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{NA|z + \Delta z - NAz|z}{\Delta z} - NA, ia = 0 \quad (5.17)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} NAz - NA, ia = 0 \dots (a) \quad a = \frac{Ap}{Vlecho} \quad (5.18)$$

$$NAz = Jaz + \vec{v} \vec{c} Xa \quad (5.19)$$

$$NA, z = \vec{v} CA$$

$$NA, z = K_G (CA, i - CA) \quad (5.20)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} (\vec{v} CA) - K_G a (CA, i - CA) = 0$$

$$\vec{v} = G$$

$$G \frac{\partial}{\partial z} CA - K_G a (CA, i - CA) = 0 \quad (5.21)$$



$$\frac{\partial}{\partial z} CA - \frac{K_G a}{G} (CA_i - CA) = 0 \quad (5.22)$$

$$\int_{CA_o}^{CA_i} \frac{\partial CA}{(CA^* - CA)} = \frac{K_G a}{G} \int_0^{LE} dz \quad (5.23)$$

$$-\ln \left[ \frac{CA^* - CA_m}{CA^* - CA_o} \right] = \frac{K_G a}{G} * LE \quad (5.24)$$

$$LE = \ln \left[ \frac{CA^* - CA_m}{CA^* - CA_o} \right] \frac{-G}{K_G a} \quad (5.25)$$

La Ecuación (5.25) representa la expresión matemática para calcular la altura del lecho, en donde:

$CA^*$  Capacidad máxima de adsorción a ciertas condiciones de presión y temperatura.  $\frac{\text{mol de } CO_2}{\text{kg de zeolita}}$

$CA_o$  Concentración de soluto a la entrada de la torre.

$CA_m$  Cambio de la concentración a la salida de la torre.

$G$  Moles totales de flujo de gases a la entrada de la torre.

$K_G a$  Coeficiente volumétrico de transferencia de masa de soluto en zeolita.

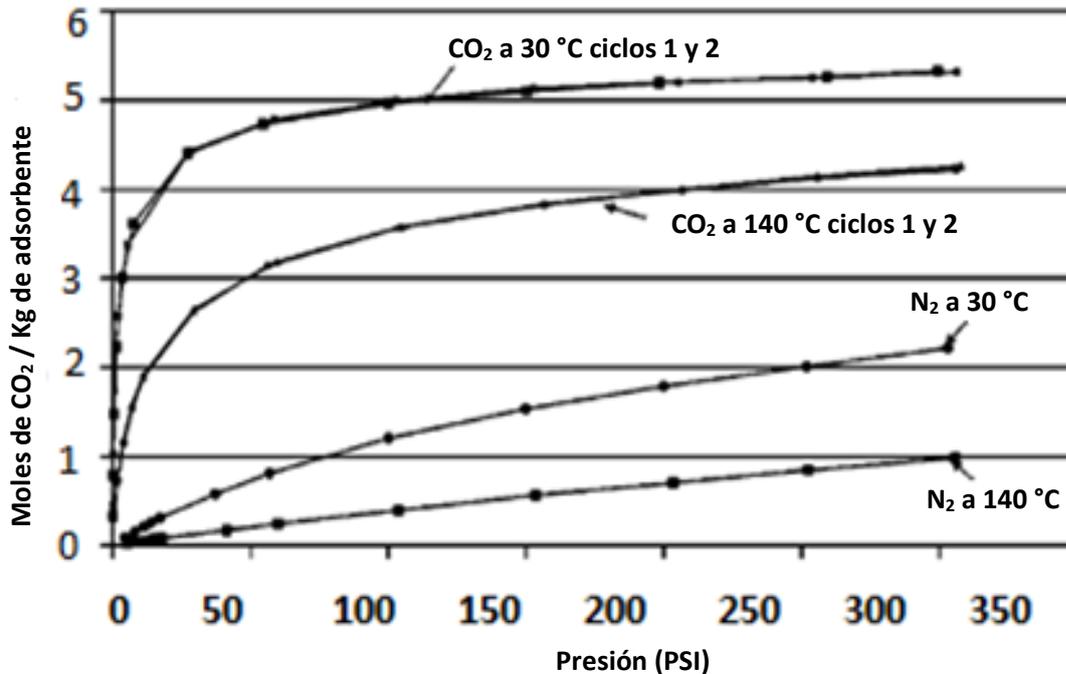
Las propiedades de la zeolita (Tabla 5.1) junto con los valores de la concentración en el equilibrio de CO<sub>2</sub> en zeolita 13-X fueron reportadas en (Siriwardane, Shen, & Fisher, 2005), en donde se realizaron pruebas de adsorción-desorción en un reactor de flujo atmosférico a diferentes temperaturas

y con diferentes zeolitas en una mezcla de gases que representan una corriente de gas en un proceso de combustión. Las tasas de adsorción se midieron mediante un análisis termo gravimétrico, demostrando que el proceso de adsorción es eficiente a temperaturas elevadas. Esto se corroboró en (Dantas, Luna, Silvia, & B, 2011), en donde se determinó experimentalmente la curva de equilibrio de la adsorción de una mezcla de gases de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> a diferentes temperaturas. La cinética de la adsorción de CO<sub>2</sub> y las curvas de ruptura fueron favorables para diferentes ciclos de adsorción. Otro estudio de adsorción en zeolita 13-X a elevada temperatura también fue demostrado en (Penny, Simon, & Gongkui, 2009), en donde se propusieron dos nuevas configuraciones de adsorción que operan en un rango de 250 °C a 500 °C, se simularon, y el resultado fue favorable para adaptarse a un proceso IGCC.

Tabla 5.1 Propiedades de la zeolita tamiz molecular 13-X

Propiedad	Zeolita 13 X
Densidad aparente Kg/m <sup>3</sup>	689
Área de superficie m <sup>2</sup> /g	726
área de micro poros m <sup>2</sup> /g	678
Volumen de micro poro cm <sup>3</sup> /g	0.25
BJH Diámetro de poro promedio de desorción mm	28
diámetro medio de poro por BET / nm	23
Porosidad de la partícula.	0.37
Tortuosidad	2.2
Diámetro de poro nm	0.8
Rango de tamaño mm	0.6
<b>Composición química (% peso)</b>	
Sodio	11.7
Aluminio	14.2
Silicio	18.2
Calcio	0.5
Potasio	0.2
Magnesio	1.2

Fuente: (Siriwardane, Shen, & Fisher, 2005)

Figura 5.6 Isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  en zeolita 13-X

Fuente: (Siriwardane, Shen, & Fisher, 2005)

La capacidad máxima de adsorción o punto en equilibrio de la zeolita, se obtuvo de la Figura 5.6, la cual muestra las isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  a 30 °C y 140 °C en zeolita 13-X. Para determinar el equilibrio de adsorción, midieron la concentración de soluto a 140 °C y a una presión de hasta 300 psi.

Para fines de este estudio, se tomaron los valores de concentración a una presión de 200 psi usando mezclas de gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , y  $\text{O}_2$ ) que simulan la corriente de gas de combustión de carbón. Se elige una presión superior, para lograr que la corriente de gases de escape que va en flujo descendente toque todo el lecho de zeolita y porque, en un proceso PSA la adsorción se realiza a presiones elevadas. Por lo tanto, trazando una línea a 200 psi de presión (Presión deseada en el sistema) e interceptando sobre la isoterma de  $\text{CO}_2$  se encuentra el valor para la capacidad máxima de adsorción a esa presión y temperatura. El valor obtenido resulta ser de 3.8 mol de  $\text{CO}_2$ / Kg de adsorbente.

Sustituyendo datos.

$$CA^* \left[ \frac{\text{mol de } CO_2}{\text{Kg de Zeolita}} \right] = 3.8$$

$$CA_0 \left[ \frac{\text{kmol de } CO_2}{h} \right] = 503.57$$

$$CA_n \left[ \frac{\text{kmol de } CO_2}{h} \right] = \frac{503.57 \text{ kmol de } CO_2 * 5\%}{100} = 25.1783 \frac{\text{kmol de } CO_2}{h}$$

$$G \left[ \frac{\text{kmol de alimentacion}}{h} \right] = 1678.21$$

$$K_G a \left[ \frac{1}{s} \right] = 2.23 * 10^3$$

Poniendo todo en mismos términos.

$$CA_0 = 503.57 \frac{\text{kmol de } CO_2}{h} * \left[ 44 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right] * [1m^3] * [1 h] = 22,157.1 m^3$$

$$G = 1,678.21 \frac{\text{Kmol}}{h} * \left[ \frac{30.5 \text{kg}}{\text{kmol}} \right] * \left[ \frac{m^3}{\text{kg}} \right] = 25,592.7 \frac{m^3}{h}$$

$$\frac{G}{K_{GA}} = \frac{25,592.7 \frac{m^3}{h} * \left[ \frac{1 h}{60 \text{ min}} \right] * \left[ \frac{1 \text{ min}}{60 s} \right]}{2.23 * 10^3 s^{-1}} = \frac{\frac{m^3}{s}}{\frac{1}{s}} = m^3$$

$$CA^* = 3.8 \frac{\text{mol de } CO_2}{\text{kg de zeolita}} * \left[ \frac{1 \text{ kmol}}{1000 \text{ mol}} \right] = 0.0038 \frac{\text{kmol}}{\text{kg}} * \left[ 44 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right] * \left[ \frac{m^3}{\text{kg}} \right]$$

$$= 0.1672 \frac{m^3}{\text{Kg zeolita}} * [\text{kg de zeolita}] = 0.1672 m^3 \text{ de } CO_2$$

$$CA_n = 25.1783 \frac{\text{kmol de } CO_2}{h} * \left[ 44 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right] * \left[ \frac{m^3}{1 \text{ kg}} \right] * [1h] = 1,107.85 m^3 \text{ de } CO_2$$

Implementación de Zeolitas para la captura de  $CO_2$  en el proceso de elaboración de cemento.

Primer término de la ecuación

$$-\frac{G}{K_{GA}} = -\frac{25,592.7}{2.23 * 10^3} = -11.4765$$

Segundo término de la ecuación

$$\ln \left[ \frac{0.1672 - 1,107.85}{0.1672 - 22,157.1} \right] = -2.9981$$

Multiplicando el primer término por el segundo se obtiene la altura del lecho.

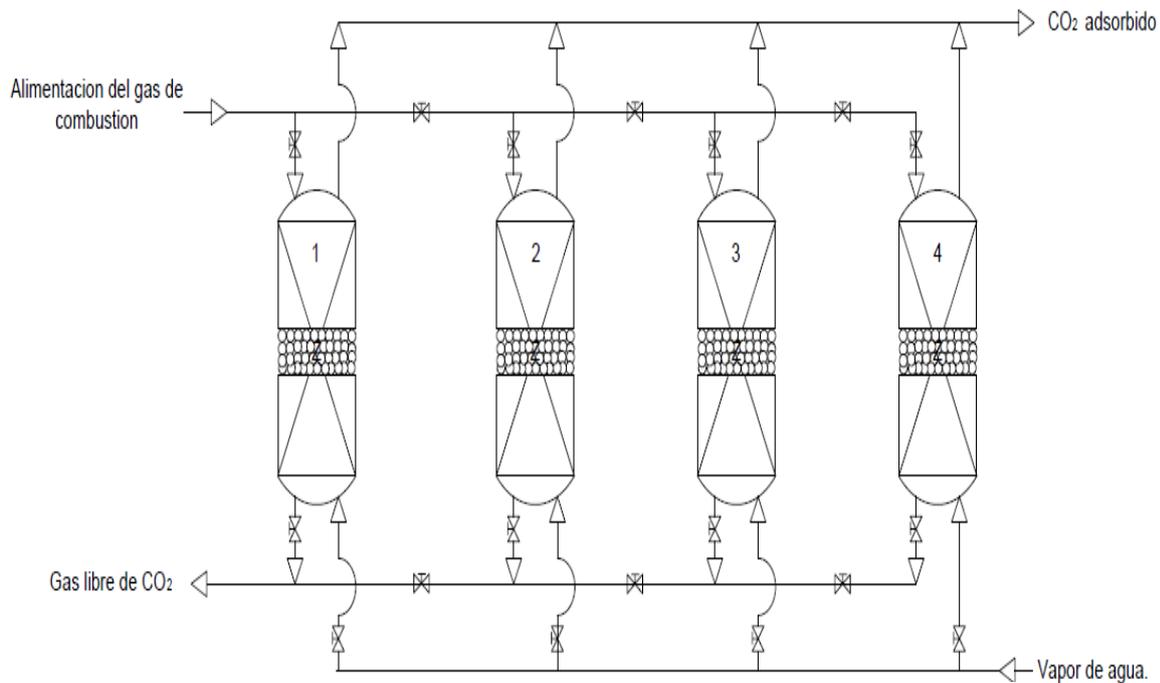
$$LE = -11.4765 * -2.9981 \approx 35 \text{ m}$$

Con esta altura de 35 metros es posible obtener torres ineficientes debido a los altos costos de mantenimiento que implican realizar a torres de estas alturas, por esta razón, se puede proponer seccionar la altura de la torre para obtener un tren de separación, y, por lo tanto, tener torres más eficientes. Se propone hacer un tren de separación de 4 torres.

$$\frac{LE}{\text{Número de torres.}} = \frac{35}{4} = 8.75 \text{ metros}$$

Si esta altura le damos un 15 % de sobre diseño tanto en la parte superior e inferior, se obtienen 4 torres de 10 metros.

Figura 5.7 Propuesta de un sistema de adsorción-desorción (tren de separación)



Fuente: Elaboración propia.

En las unidades de adsorción-desorción mostradas en la Figura 5.7, el primer tanque estará adsorbiendo hasta llegar al punto de saturación, posteriormente el flujo de gases de combustión se pasará a la segunda torre mientras la zeolita de la primera torre es regenerada con vapor.

Entre los principales factores que afectan en el diseño de torres empacadas es la canalización, esto refiere a un problema de distribución no uniforme del flujo. Para evitar la canalización sobre la torre, el diámetro mínimo, de la columna debe ser al menos 50 veces el tamaño efectivo de la partícula, por lo general, los lechos tienen una profundidad de uno a diez metros y un diámetro de 0.3 a cuatro metros.

Para el cálculo del diámetro de la torre se parte de la velocidad superficial y el volumen de CO<sub>2</sub> a tratar.

Velocidad superficial  $0.75 \frac{m}{s}$

Volumen de CO<sub>2</sub> a tratar.  $23,021.55 \frac{m^3}{h} * \left[ \frac{1 h}{3600 s} \right] = 6.3948 \frac{m^3}{s}$

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.

Se requiere el área de sección transversal el cual se calcula a partir de:

$$A = \frac{\dot{v}}{V_s} \quad (5.26)$$

En donde  $A$  es el área de sección transversal,  $\dot{v}$ , es el volumen de gas a tratar y  $V_s$  es la velocidad superficial definida como la velocidad media del fluido, la cual es calculada experimentalmente a partir de (Fatin & Penny, 2013). Sustituyendo datos tenemos:

$$A = \frac{6.3948 \frac{m^3}{s}}{0.75 \frac{m}{s}} = 8.5264 m^2$$

Por lo tanto, el diámetro de la torre se calcula como:

$$D = \sqrt{\frac{4 * A}{\pi}} \quad (5.27)$$

En donde  $D$  es el diámetro de la torre y  $A$  es el área de sección transversal. Sustituyendo tenemos:

$$D = \sqrt{\frac{4 * 8.5264 m^2}{\pi}} = 3.3064 m$$

Para calcular la cantidad de adsorbato en kg que se entrega a la columna por ciclo se puede proponer un tiempo de operación, para este caso se propone un tiempo de operación de 24 h, que se multiplica por el volumen de  $CO_2$  a tratar y por su densidad a la temperatura de operación. por lo tanto:

$$24 h * 23,021.55 \frac{m^3}{h} * 1.1853 \frac{Kg}{m^3} = 654,898.63 kg$$

Finalmente, para determinar la cantidad de adsorbente que se requiere, usamos la densidad a granel, esta se define como la relación entre la masa y el volumen total, y el empleo de la capacidad máxima de adsorción en

kilogramos que se tomó de la isoterma de adsorción a la presión y temperatura de operación, es decir  $3.8 \frac{mol}{kg}$

$$\text{Densidad a granel } 13X = 0.72 \frac{g}{cm^3} * \left[ \frac{kg}{1000gr} \right] * \left[ \frac{1cm^3}{1 * 10^{-6}m^3} \right] = 720 \frac{kg}{m^3}$$

$$\frac{654,898.63 kg}{167.2 kg \text{ de } CO_2 / Kg \text{ de adsorbente}} * \frac{1m^3}{720 Kg} = 5.44 m^3 \text{ de zeolita.}$$

Cantidad de zeolita requerida en kilogramos:

$$5.44 m^3 * 720 \frac{kg}{m^3} = 3916.8 Kg \text{ de zeolita.}$$

Los kilogramos de zeolita requeridos para las 4 torres son:

$$3,916.8 * 4 \text{ torres} = 15,667.6 \text{ kilogramos totales de zeolita a emplear.}$$

#### 5.4 Cálculos para la regeneración de la torre de adsorción.

Como se mencionó anteriormente se propuso dejar una corriente (corriente 53) de gases de combustión procedentes del pre-calentador para la generación de vapor. El caudal disponible y la temperatura para generar vapor para la regeneración de la zeolita 13-X se muestran en la Tabla 5.2.

La regeneración de la zeolita se lleva a cabo mediante el incremento de temperatura en el lecho (Proceso TSA). La regeneración se puede lograr mediante calentamiento indirecto (uso de serpentines dentro del lecho) o típicamente por calentamiento directo con un gas de purga. La principal condición es que el gas de regeneración no debe dañar al adsorbente.



Al aumentar más la temperatura, la capacidad de adsorción de la zeolita en CO<sub>2</sub> disminuye. A temperaturas superiores a 300 °C la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> es nula, esto quiere decir que, a elevadas temperaturas, la isoterma de adsorción se vuelve desfavorable y más favorable para la desorción. (Douglas, 1984). Por lo que esta temperatura es favorable para romper el equilibrio de adsorción de CO<sub>2</sub>.

La regeneración del lecho inicia cuando la concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente que sale es igual a la concentración inicial, a partir de ese momento, la alimentación se dirige a otro lecho y así empezar la secuencia de regeneración. Como se mencionó, el vapor de agua se condensa en el lecho aumentando la temperatura del adsorbente para que adquiera la energía necesaria para la desorción. El lecho entonces se puede enfriar mediante un servicio auxiliar.

No es necesario disminuir la temperatura del lecho a temperatura ambiente.

La regeneración se detiene cuando el perfil de temperatura alcanza la parte superior del lecho y el consumo de vapor disminuye. Se decide ingresar vapor a mayor temperatura, porque se aprovecha la corriente de gases disponible y porque el lecho se puede regenerar con mayor éxito usando vapor a temperatura más elevada. (Warren & Julian, 2007)

Mientras que para el enfriamiento se requiere calcular la masa de agua para poder enfriar el adsorbente a 140 °C, para poder realizar otro ciclo de operación.

#### 5.4.1 Cálculos para el calentamiento con vapor

Como se mencionó anteriormente, una de las principales ventajas de la zeolita 13-X es que, al ser un material sintetizado, adquiere nuevas propiedades y por lo tanto más ventajas que una zeolita natural. Una de estas propiedades encontradas, es que es un material que no se descompone con el agua, es un material hidrófobo, por lo tanto, se puede emplear sin ningún problema el uso de vapor para regenerar este adsorbente.

Para calcular cuánto vapor se tiene disponible para la regeneración, se parte del balance de energía, usada con frecuencia para sistemas de flujo estacionario.

$$Q = \dot{m} * Cp * \Delta T = m * \Delta H \quad (5.28)$$

Tabla 5.2 Parámetros de la corriente 53 para la regeneración con vapor.

Parámetros de la corriente 53	Gases de combustión
Flujo de gases	65.0 t/h
Temperatura	330 °C
Presión	101.32 kPa
Entalpía	363 kJ/kg

Fuente: Elaboración propia.

La Tabla 5.2 muestra los parámetros de la corriente del proceso de elaboración de cemento que será usada para generar vapor con las características deseadas que se muestran en la Tabla 5.3, cuya temperatura sea superior a la temperatura de adsorción de CO<sub>2</sub> (140.51 °C), con el objetivo de romper el equilibrio de adsorción y lograr la regeneración (ver Figura 4.6).

El adsorbato es arrastrado por el vapor y el equilibrio en la isoterma se desplazará hasta cierto punto en P<sub>1</sub> que no necesariamente tiene que ser la presión de la alimentación. La temperatura del adsorbente disminuirá a su valor inicial al final de la etapa de enfriamiento.

Tabla 5.3 Parámetros deseados de vapor para la desorción de CO<sub>2</sub>.

Parámetros deseados	Vapor
Temperatura	300 °C
Presión	300°KPa

Fuente: Elaboración propia.

Mediante el uso de tablas de entalpía de combustión podemos encontrar el valor de la entalpía de la mezcla de gases de combustión a la temperatura de entrada (330 °C) y a la salida (140 °C).

$$\text{Entalpía de gas de combustión a } 330 \text{ °C} \quad 363 \frac{\text{KJ}}{\text{kg}}$$

$$\text{Entalpía de gas de combustión a } 140 \text{ °C} \quad 154 \frac{\text{KJ}}{\text{kg}}$$

Utilizando la Ecuación 5.28 y sustituyendo valores, se determina el calor que se puede suministrar al agua para generar vapor a la temperatura deseada.

$$Q = 65,000 \frac{\text{Kg}}{\text{h}} * \left[ 363 \frac{\text{KJ}}{\text{kg}} - 154 \frac{\text{KJ}}{\text{kg}} \right] = 13,585.0 \frac{\text{KJ}}{\text{h}}$$



Sabiendo que el calor que recibe el agua es igual al calor que cede el gas de combustión.

$$Q_{\text{agua}} = -Q_{\text{gases de combustion}}$$

$$Q_{\text{agua}} = \dot{m} * \Delta h \tag{5.29}$$

Como se desea vapor a 300 °C con una calidad de uno y a una presión menor a la de adsorción obtenemos una temperatura de salida de vapor de 133 °C.

Entalpia de vapor de agua a 300 °C	$3,069.28 \frac{KJ}{kg}$
------------------------------------	--------------------------

Entalpia de vapor de agua a 133 °C	$561.59 \frac{KJ}{K}$
------------------------------------	-----------------------

Despejando  $\dot{m}$  de la ecuación 5.29 y sustituyendo valores, se obtiene el flujo de vapor disponible .

$$\dot{m} = \frac{-Q_{\text{gases}}}{\Delta h} = \frac{-13,585 \frac{KJ}{h}}{[561.59 - 3,069] \frac{KJ}{kg}} = 5.417 \frac{kg}{h}$$

Se requieren calentar para una torre:

Cantidad de adsorbente	3,916.8 kg
------------------------	------------

Cp.	$0.437 \frac{KJ}{Kg \text{ } ^\circ C}$
-----	---

T inicial	140 °C
-----------	--------

T final	300 °C
---------	--------

Para determinar cuál es el calor necesario para calentar la zeolita de 140 °C a 300 °C volvemos a emplear la Ecuación 5.28. Sustituyendo valores:

$$Q = 3,916.8 \text{ Kg} * 437 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} * \left[ \frac{\text{KJ}}{1000 \text{ J}} \right] * [573.15 \text{ K} - 413.15 \text{ K}] = 273,862.6 \text{ KJ}$$

El calor generado para el vapor a partir de los gases de combustión es de 13,585 KJ/h, esto quiere decir que no es el suficiente para cubrir el requerimiento de energía para elevar la temperatura de 140 °C a 300 °C del sistema, por lo que se puede proponer un servicio de calentamiento adicional con un calor requerido de 273,862.6 KJ, con la finalidad de incrementar la eficiencia de calentamiento.

Para calcular cuánto tiempo tardaría en calentarse el adsorbente con el vapor disponible simplemente se puede deducir, sabiendo que si el vapor disponible genera un flujo de calor de 13,585 KJ/h y el requerido para llegar de 140 °C a 300 °C es de 273,862.6 KJ, dividimos el requerido entre el disponible y se obtienen las horas de calentamiento necesario.

$$\text{Tiempo de calentamiento} = \frac{Q \text{ requerido}}{Q \text{ disponible}} = \frac{273,862.6 \text{ KJ}}{13,585 \frac{\text{KJ}}{\text{h}}} = 20.15 \text{ h}$$

#### 5.4.2 Enfriamiento del lecho.

Por otra parte, se requiere una masa de agua para poder bajar la temperatura del lecho de 300 °C a 140 °C para realizar otro ciclo de adsorción, recordemos que 140 °C es la temperatura de operación de la torre, porque a esta temperatura ingresan los gases. La masa de agua se calcula mediante el balance de energía, usando la misma ecuación:

$$Q = m * cp * \Delta T$$

Para el cálculo se tienen los siguientes datos:

Temperatura de entrada del agua.	25 °C
Calor que se requiere extraer.	273,862.6 KJ
Masa de adsorbente a enfriar.	3,916.8 Kg de adsorbente.

Cp del adsorbente.	$0.437 \frac{KJ}{Kg \text{ } ^\circ C}$
Temperatura inicial de adsorbente.	300 °C
Temperatura final del adsorbente.	140 °C

Partiendo de la Ecuación 5.28 y planteando el balance.

$$-Q_1 = Q_2$$

$$m_1 * Cp_1 * (T_2 - T_1) = m_2 * Cp_2 * (T_1 - T_3)$$

Despejando la masa 2 obtenemos.

$$m_2 = \frac{m_1 * Cp_1 * (T_2 - T_1)}{Cp_2 * (T_1 - T_3)} \quad (5.30)$$

Sustituyendo y resolviendo.

$$m_2 = \frac{3,916.8 \text{ Kg} * 0.437 \frac{KJ}{Kg \text{ } ^\circ C} * (300 \text{ } ^\circ C - 140 \text{ } ^\circ C)}{1.89 \frac{KJ}{Kg \text{ } ^\circ C} * (140 \text{ } ^\circ C - 25 \text{ } ^\circ C)} = 1,260 \text{ kg}$$

De la ecuación 5.28 se puede despejar la temperatura de salida

$$Q = m * cp * (Ts - Te)$$

$$\frac{Q}{m * Cp} = (Ts - Te)$$

$$\frac{Q}{m * Cp} + Te = Ts$$

Sustituyendo datos:

$$\frac{273,862.6 \text{ kJ}}{1,260 \text{ Kg} * 1.89 \frac{\text{KJ}}{\text{Kg} \text{ } ^\circ\text{C}}} + 25^\circ\text{C} = 140 \text{ } ^\circ\text{C}$$

#### 5.4.3 Tiempo de enfriamiento.

El tiempo de enfriamiento es calculado mediante la ley de enfriamiento de Newton.

$$\frac{dT}{dt} = k (T - TA) \quad (5,31)$$

La cual se define como el cambio de la temperatura con respecto al tiempo es igual a una constante por la diferencia de temperaturas, expresada como una ecuación diferencial de primer grado.

Realizando separación de variables:

$$\frac{dT}{T - TA} = k dt \quad (5,32)$$

Integrando

$$\int \frac{dT}{T - TA} = k \int dt \quad (5,33)$$

Desarrollando la integral.

$$\ln|T - TA| + C1 = k t + C2$$

$$\ln|T - TA| = K * t + C2 - C1$$

$$e^{T-TA} = e^{k*t+A}$$

$$e^{T-TA} = e^{kt} * e^A$$

$$T - TA = e^{kt} * e^A$$

$$T - TA = Z * e^{kt}$$



Despejando T

$$T = Z * e^{kt} + TA$$

Siendo TA = 25 °C (temperatura de entrada del agua)

$$T = Z * e^{kt} + 25$$

Estableciendo las condiciones iniciales.

$$t = 0 \quad T = 300 \text{ °C}$$

Sustituyendo las condiciones y calculando Z

$$300 = Z * e^{k(0)} + 25$$

$$300 = Z (1) + 25$$

$$Z = 300 - 25$$

$$Z = 275 \text{ °C}$$

Sustituyendo el valor de Z

$$T = Z * e^{kt} + 25$$

$$T = 275 * e^{kt} + 25$$

Estableciendo segunda condición. Suponiendo que:

$$t = 180 \text{ min} \quad T = 260 \text{ °C}$$

Procedemos a calcular el valor de k

$$260 = 275 * e^{k*(180)} + 25$$

$$260 - 25 = 275 * e^{180 k}$$

$$235 = 275 * e^{180 k}$$

$$\frac{235}{275} = e^{180 k}$$

$$0.8545 = e^{180 k}$$

$$\ln|0.8545| = \ln|e^{180 k}|$$

$$\ln|0.8545| = 180 * k$$

$$k = \frac{\ln|0.8545|}{180} = -8,7354E^{-4}$$

Encontrados los valores de k y de Z, se puede sustituir en la ecuación

$$T = 275 * e^{-8.73548E^{-4} t} + 25$$

$$T = 275 e^{-8.75548E^{-4} (180)} + 25 = 259.98 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Como la T calculada es muy cercana a la condición establecida se cumple el modelo. Finalmente calculamos el tiempo t, que tarda en llegar a 140 °C

$$140 = 275 e^{-8,73548E^{-4} t} + 25$$

$$140 - 25 = 275 e^{-8,73548E^{-4} t}$$

$$115 = 275 e^{-8,73548E^{-4} t}$$

$$\frac{115}{275} = e^{-8,73548E^{-4} t}$$

$$\ln \left| \frac{115}{275} \right| = \ln |e^{-8,73548E^{-4} t}|$$



$$-0.871838 = -8.73548E^{-4} t$$

$$t = \frac{-0.871838}{-8.73548 E^{-4}} = 998.04 \text{ min}$$

$$998.04 \text{ min} * \left[ \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} \right] = 16 \text{ h}$$

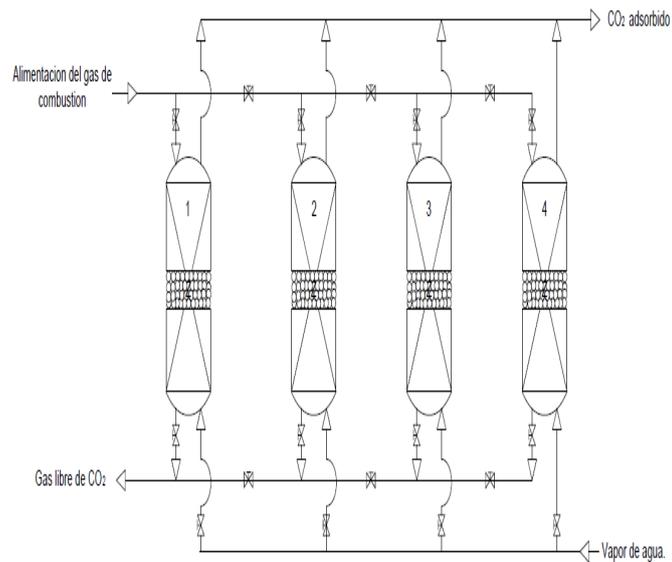
## Análisis de resultados.

### Sistema de 4 torres de adsorción empelando zeolita 13-X

	Gases de combustión		
	Corriente 57	Corriente 53	Corriente 48
Temperatura	140 °C	330°C	330°C
Caudal másico de gas a tratar	22,157.41 Kg/h de CO <sub>2</sub>	65,027.19 $\frac{kg}{h}$ de gases de combustion	133,800.8 $\frac{Kg}{h}$ de gases de combustión

### Sistema de adsorción.

Altura de total de la torre	35 m
Altura calculada por cada torre	10 m
Numero de torres	4
Tiempo de operación	24 h
Cantidad de gases que se trataran a la torre	654,898 Kg
Cantidad de adsorbente requerido por torre	3918.6 Kg de zeolita 13-X
Cantidad total de adsorbente para las 4 torres.	15,667.6 Kg de zeolita 13-X



### Servicios auxiliares.

Calor disponible de los gases de combustión	13,585 KJ/h
Temperatura de los gases de combustión	330 °C
Entalpia de los gases a 330°C	363 KJ/Kg
Entalpia de los gases a 140 °C	154 KJ/Kg
Vapor disponible	5.417 Kg/h
Temperatura del vapor	300°C
Temperatura de salida del vapor	133 °C
Entalpia de entrada del vapor	3,069.28 KJ/Kg
Entalpia de salida del vapor	561.59 KJ/Kg
Tiempo de calentamiento.	20.15 h
Calor requerido para el calentamiento.	273,862.6 KJ
Masa de agua para enfriamiento	1260 Kg
Temperatura del agua de enfriamiento	25 °C
Temperatura de salida del agua	140°C
Tiempo de enfriamiento.	16 h

Como se puede observar en la tabla de resultados, al ser las plantas cementeras grandes focos emisores de CO<sub>2</sub>, como resultado de la producción del Clinker, se generan grandes retos para implementar un sistema de captura:

1. El principal reto fue determinar la temperatura a la cual abandonan los gases de escape el tanque limpiador (TG-04), este dato es importante, porque se utiliza en la isoterma de adsorción para determinar la capacidad máxima de adsorción de la zeolita 13-X, siendo esta de 3.8 mol/ Kg de adsorbente a una temperatura calculada de 140°C. Por otra parte, se selecciona la técnica de adsorción en post-combustión, porque es la configuración que menos modificaciones requiere hacer al proceso de producción de cemento y porqué los adsorbentes sintéticos tienen la ventaja de no degradarse con las altas temperaturas que se manejan en dicho proceso.
2. La altura de la torre que se obtiene resulta ser ineficiente debido a los altos costos de mantenimiento, además el tiempo de residencia y la diferencia entre el tiempo de avance y el equilibrio dependerá de la altura de esta. Finalmente debido que el proceso de adsorción es exotérmico, la regeneración del adsorbente necesita hacerse a elevada temperatura, lo cual interrumpe el ciclo de adsorción y dejaría escapar las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmosfera, es por eso que se requiere un sistema en paralelo.
3. Se propone un método de regeneración PSA/TSA ya que durante la adsorción se eleva la presión del sistema y durante la regeneración se eleva la temperatura del sistema, además, se cuenta con la disponibilidad de una fuente de calor residual que favorece la operación de oscilación térmica sobre otras alternativas.

Incrementando la temperatura del adsorbente de 140 °C a 300 °C (temperatura deseada para la regeneración) se logra incrementar la presión parcial en el equilibrio con una concentración de n<sub>1</sub> a una presión P<sub>2</sub>, creando de esta forma un diferencial de presión, generando

una fuerza motriz que promueva la desorción óptima del  $\text{CO}_2$  hacia el vapor.

4. La cantidad de gases que se tratan por torre son calculados a partir del tiempo de operación que se desea que trabaje la torre y de la capacidad máxima de adsorción utilizada para la altura de la torre, que se estableció a una presión y temperatura dada. Estos parámetros calculados, finalmente nos dan la cantidad de adsorbente que se tiene que emplear por torre, requiriendo un total de adsorbente de 15,667.5 Kg totales. El precio aproximadamente de un kilogramo de zeolita está en \$ 40.97 MXN. Dependiendo del fabricante y de la cantidad de zeolita a comprar, el precio fue cotizado y esta baja conforme aumenta la cantidad a comprar, por lo tanto, el costo total sería de \$ 641,897.48 MXN.
5. Se calcularon los parámetros termodinámicos de las corrientes de gases de combustión y vapor (entalpías) para poder calcular el vapor disponible para la regeneración. Pese a que se cuenta con alto caudal de gases de combustión disponible para generar vapor, este resulta ser insuficiente para poder satisfacer la demanda de calor que se requiere para poder calentar el empaque de zeolitas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Por lo que se espera que el tiempo para calentar a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  el lecho sea largo. Entonces se puede proponer un servicio auxiliar de calentamiento que proporcione la diferencia de calor que se requiere. Sin embargo, esto contradice el objetivo de este trabajo. Aunque se pueden mandar los gases generados en la caldera a la torre de adsorción.

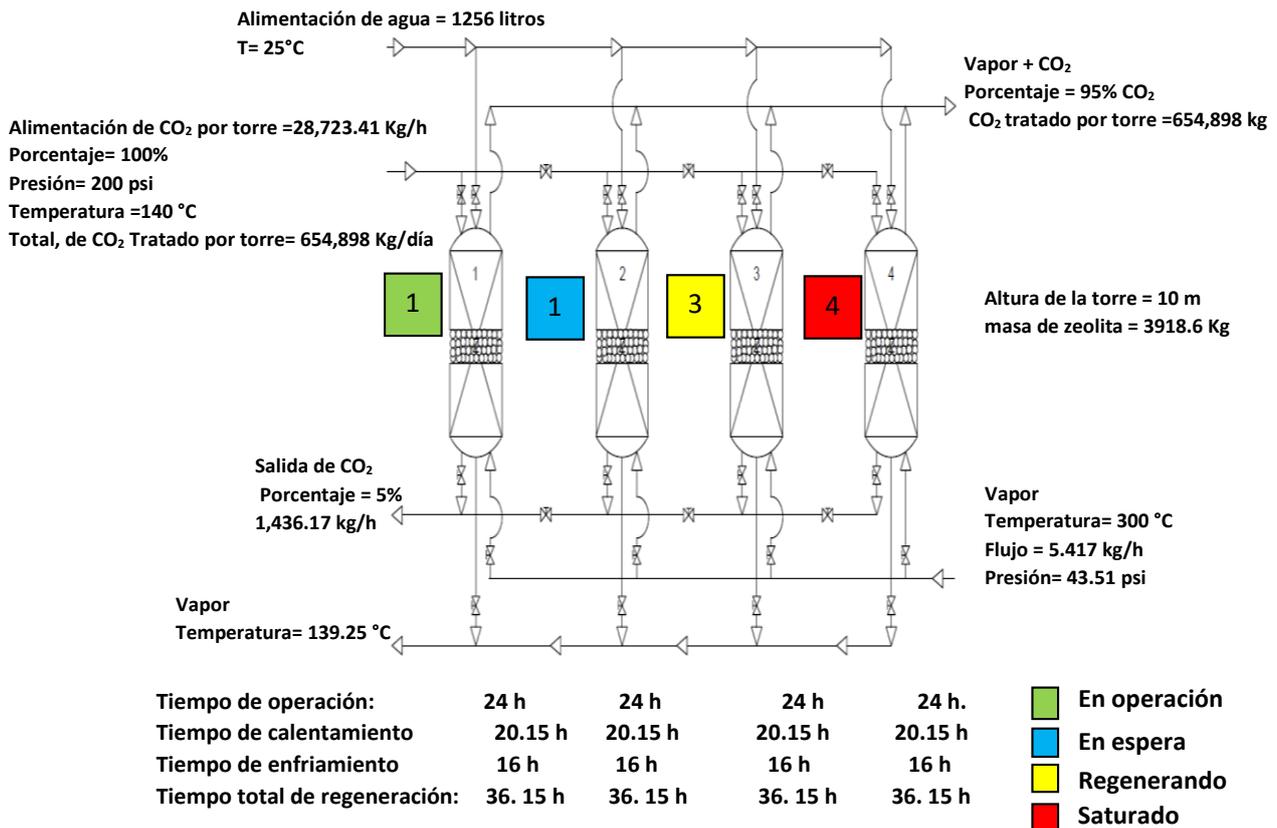
Se requieren 20.15 horas para poder suministrar 273,862.6 KJ necesarios para calentar el lecho de  $140\text{ }^\circ\text{C}$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . si consideramos que un ciclo de operación dura 24 horas, el tiempo de regeneración resulta ser adecuado para poder realizar otro ciclo de adsorción. Se puede dar un intervalo de calentamiento de 24 horas si consideramos que hay pérdidas de calor que tengan que amortiguarse. La ventaja de no usar un servicio auxiliar de calentamiento, es que se aprovecha la corriente de gases como fuente de calor residual que favorece la regeneración térmica.

6. Se calcula la masa de agua de enfriamiento para enfriar el lecho de 300 °C a 140 °C, esta masa de agua se propone a 25 °C y no a temperatura más baja para evitar otro servicio de enfriamiento que pudiera aumentar los costos operativos.

Como se conoce el calor requerido para calentar el sistema de 140 °C a 300°C este será el mismo que se tendrá que extraer, Despejando del balance de energía la temperatura de salida, obtenemos un valor de 139.15 °C. lo que quiere decir que la masa de agua satisface la demanda de calor que se requiere extraer.

Se calcula el tiempo que se requiere para enfriar el lecho, siendo este de 16 horas. Este tiempo resulta ser muy largo debido a que no se propuso una temperatura de agua de enfriamiento más baja sin embargo se puede proponer una temperatura más baja para disminuir el tiempo de enfriamiento.

*Parámetros de operación*



Fuente: Elaboración propia.

## Conclusiones.

Este trabajo consistió en proponer un sistema de remoción de CO<sub>2</sub> para la industria cementera a partir del análisis de proceso general de producción de cemento y de un análisis de las emisiones que se generan en dicho proceso de producción, las plantas de cemento son grandes emisoras de CO<sub>2</sub> sin embargo, la fabricación del clinker supone la mayor parte de emisiones de CO<sub>2</sub> de la producción de cemento atribuyéndole el 60% de las emisiones totales. Este proceso se da en tres etapas que están formadas por el precalentador, precalcinador y el horno rotatorio. Solamente en estas 3 etapas se producen 860 Kg de CO<sub>2</sub> por tonelada de clinker, esto sin considerar las emisiones que se generan por el uso de electricidad y otras operaciones de la planta.

Se producen 135 toneladas de Clinker en una hora, esto genera 185,458 m<sup>3</sup> de gases de escape liberados del precalentador, los cuales son aprovechados en otras operaciones de la planta debido a la temperatura a la que salen y finalmente, después de un proceso de limpieza son liberados a la atmosfera, esto representó una oportunidad para implementar un sistema de remoción de CO<sub>2</sub> debido a la disponibilidad de estos gases de escape, ya que no se les da más seguimiento.

Se concluyó que adsorción puede ser una posible opción para capturar este compuesto, y que la pre-combustión y oxi-combustión no pueden ser rentables para emplearse en el proceso de producción de cemento, ya que en la primera solo sería posible capturar el CO<sub>2</sub> producido por la combustión del combustible que se emplee, y no las grandes cantidades de CO<sub>2</sub> que se emiten durante el proceso de calcinación.

En la segunda se requiere sustituir el aire por oxígeno puro, lo cual implica un costo extra al tener que añadir unidades de proceso como la unidad ASU. Además, como esta tecnología se basa en excluir los componentes inertes del aire, se tienen que alcanzar temperaturas de flama superiores a los 3,500 °C lo cual es demasiado alto, ya que estas temperaturas no se alcanzan en una planta de cemento, y hasta podrían perjudicar las paredes del horno. Por lo tanto, se

tendría que elegir entre tener que cambiar el revestimiento del horno o alcanzar dicha temperatura para la dilución.

La tecnología de postcombustión ha sido la más empleada junto con el uso de solventes químicos, sin embargo, su uso está limitado para ser implementada en una planta de cemento debido a la sensibilidad de estos solventes, por lo que se requiere la instalación de equipos adicionales. Por tal motivo la absorción fue descartada de este trabajo.

Se encontró que las zeolitas sintéticas son posibles candidatos para capturar el  $\text{CO}_2$ , ya que han sido diseñadas para presentar fuertes propiedades de adsorción. Existen arriba de 300 tipos de zeolitas sintéticas que presentan una composición más uniforme que las zeolitas naturales y que son desarrolladas para realizar una tarea específica. El uso de la zeolita 13-X para este estudio, se basó en la investigación de sus propiedades como adsorbente. Se observó de datos reportados en literaturas consultadas que presentan buena estabilidad térmica debido a su alta cristalinidad, es decir, una mayor proporción de  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  les confiere alta resistencia a las temperaturas altas. Sin embargo, el éxito de este material como adsorbente depende de las características del sistema al cual vaya a emplearse, por esto fue importante calcular la temperatura a la cual los gases de escape entran al sistema de adsorción, ya que este valor se ocupa en las isotermas de adsorción como base de partida para calcular la altura de la torre, debido a que las isotermas indican de forma experimental que cantidad de  $\text{CO}_2$  podrá capturarse por unidad de adsorbente a una temperatura y presión establecida.

Se observó de dichos datos reportados que a  $140^\circ\text{C}$  y 200 psi (condiciones del proceso de adsorción), este material captura una considerable cantidad de  $\text{CO}_2$  y no se degrada a esa temperatura. Otra ventaja que presentó esta zeolita es que su densidad al ser alta permite alcanzar una buena capacidad de captura de  $\text{CO}_2$ , empleando el mínimo volumen del lecho, por esto es que se requirió poco adsorbente. Su capacidad máxima de adsorción fue 3.8 moles de  $\text{CO}_2$  por Kg de zeolita 13-X. Adicionalmente, se propuso capturar el 95 % de  $\text{CO}_2$ , estos parámetros arrojaron una altura de la torre excesivamente alta, no obstante, se considera una altura congruente debido a los grandes volúmenes de gases de

**Implementación de Zeolitas para la captura de  $\text{CO}_2$  en el proceso de elaboración de cemento.**

escape a la salida del proceso de producción de cemento. Sin embargo, hay que considerar que las plantas de cemento cuentan con más de una línea de producción, entonces, se tendrían que instalar 4 torres de adsorción por cada línea de producción, esto deja como incógnita evaluar que sería más factible, si instalar una torre por cada línea de producción, o cuatro torres por cada línea.

Finalmente, se puede concluir que, pese a que la industria cementera ha hecho esfuerzos significantes para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero, existen muchas limitaciones a estos esfuerzos debido a factores como las normatividades en cuanto al uso de combustibles alternos, o al poco interés por parte de las constructoras por los cementos más sostenibles debido a su alto precio. Por ende, esta tarea por mantener a raya los gases de efecto invernadero en esta industria se ha complicado. La introducción del proceso en vía seca por sí solo no es eficiente, debido a que el problema principal deriva en que la huella de carbono se encuentra en el propio proceso de clinkerización, generando una paradoja en esta industria, esto motiva a ver a las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> como una opción para implementarse a escala en la producción de cemento, considerando los aspectos técnicos y económicos mencionados.

Aún queda mucha tarea por completar y anqué las tecnologías de captura no suponen una solución definitiva si permiten disminuir la huella de carbono en esta industria, aun así, se necesitan integrar todos los esfuerzos mencionados para que se reflejen los resultados de mitigación de gases nocivos en esta industria.

### **Recomendaciones.**

Existen estrategias modernas para reducir la cantidad de CO<sub>2</sub> en las industrias de cemento, el uso de zeolitas es un poco remoto, sin embargo, nos permite visualizar el tamaño de este problema. Pese a que este sector ha hecho grandes esfuerzos para reducir su huella de carbono, existe aún un gran nicho de oportunidades que se pueden emprender. Estas oportunidades se pueden dar y abordar en el uso de combustibles, energía eléctrica, uso de materiales, uso de residuos, integración de calor residual, incluso se puede recomendar el estudio

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

de diferentes configuraciones para el proceso de adsorción. En su defecto, se puede dar seguimiento y evaluar el potencial de esta industria para suministrar  $\text{CO}_2$  a las industrias de urea y metanol, industrias que usan  $\text{CO}_2$  entre tantos.

Como sugerencia, dado que las zeolitas son conocidas por sus diversas aplicaciones debido a su carácter como intercambiador iónico, pueden ser aplicadas en diferentes campos que abarcan desde la salud, agroindustria, nanotecnología entre otros. Un tema que suena interesante y que podría desarrollarse a futuro, es implementar este material dentro de la industria de la construcción, como componente para incrementar las propiedades mecánicas de cementos y hormigones. Se puede emplear la zeolita desgastada en el proceso de adsorción, para agregarla como puzolana en la elaboración de cemento, ya que al quedar como un material deshidratado y al combinarse con el cemento, se produce un material con una estructura porosa y con una alta resistencia química, sobre todo en ambientes con agua salada.

Empleando la zeolita desgastada en la elaboración del cemento, se puede generar una relación costo beneficio. Además, este material puede ser implementado como un rompeolas que además de proteger zonas costeras, puede ayudar a capturar una buena proporción de  $\text{CO}_2$  y de esta forma reducir los niveles de acidificación del mar.

Construcción del Rompeolas Poniente de la Ampliación Natural del Puerto de Veracruz.



Fuente: PuertodeVeracruz.com.mx

## Bibliografía.

- 1) Ali, Saidur, & Hossain. (2011). A review on emission analysis in cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2252-2261.
- 2) Aroon, D. (2011). *Separation of CO<sub>2</sub> from flue gas: A review*. University of Virginia, Charlottesville, Charlottesville, Virginia.
- 3) Baldazo, G. N. (Junio. de 2002). *Coleccion Digital UANL*. Obtenido de Desarrollo integral de una organizacion. El caso de la industria del cemento.: <https://cd.dgb.uanl.mx/handle/201504211/4202>
- 4) Barker, Turner, & Clark, M. (2009). CO<sub>2</sub> Capture in the Cement Industry. *Energy Procedia*, 87-94.
- 5) Boldyryev, S., Mikulcic, H., Mohorovic, Z., Vujanovic, M., Krajacic, G., & Duic, N. (2016). The improved heat integration of cement production under limited process conditions: A case study for Croatia. *Applied Thermal Engineering*, 1-10.
- 6) Bosoaga, A., & Masek, O. (2009). CO<sub>2</sub> Capture Technologies for Cement Industry. *Energy Procedia*, 134-140.
- 7) Bardisa, F. J. (12 de Marzo de 2011). *Personales UPV*. Obtenido de Composicion del cemento Portland: <http://personales.upv.es/fbardisa/Pdf/Composic%C3%B3n%20Cementos.PDF>
- 8) Blanco, f. S. (2012). *Universidad de Oviedo*. (F. Blanco, Ed.) Obtenido de Leccion 7. Hidratacion del cemento.
- 9) Bhagwanjee, J., & Devendra, N. (2012). A Review on Synthesis, Characterization and Industrial Applications of Flyash Zeolites. (*trabajo de investigación*). Indian Institute of Tecnoogy Bombay., Mumbai, India.
- 10) Bogdanov, B., & Markovska, I. (2013). A study on the synthesis and structure of Zeolite Na-X. *Researchgate*, 168-173.
- 11) Campos, A, C., Lora, E., & Meriño. (s.f.). Ahorro de energia en la industria del cemento. *Sistema de Información de Eficiencia Energetica y Energia Altrnativas*. Universidad Autonoma de Occidente, Sinaloa. Obtenido de Ahorro de energia en la industria del cemento: <http://www.si3ea.gov.co/Portals/0/Gie/Procesos/cemento.pdf>
- 12) Chen, H. (2015). Technical benefit and risk analysis on cement clinkering process with compact internal burning of carbon. *Appl. Therm. Eng.* 75, 239-247.
- 13) Chapel, D. G. (1999). *Recovery of CO<sub>2</sub> from Flue Gases: Commercial Trends*. Saskatoon, Saskatchewan, Canada: Granada Hills.
- 14) CNN EXPANSIÓN. (14 de Enero de 2013). *Estrategia y Negocios*. Obtenido de Cementos Fortaleza, la nueva gran apuesta de Carlos Slim: <http://www.estrategiaynegocios.net/empresasmanagement/empresas/460498-330/cementos-fortaleza-la-nueva-gran-apuesta-de-carlos-slim>



- 15) Dantas, P., Luna, T., Silvia, J., & B, T. (2011). *Modeling of the fixed-bed adsorption of carbon dioxide and carbon dioxide-nitrogen mixture on Zeolite 13X*. Universidad Federal de Santa Catarina., Departamento de química e ingeniería en alimentos. Florianópolis, Brazil: Brazilian Journal of Chemical Engineering.
- 16) Douglas, M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. United States of America: John Wiley, Inc .
- 17) Delegacion Topografia. (31 de Marzo de 2016). *Delegación de alumnos de topografía*. Obtenido de Tema 7: materiales para voladuras: <http://delegacion.topografia.upm.es/?s=MATERIALES+PARA+VOLADURAS+>
- 18) Douglas M, R. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes. *Publicacion de interciencia*. University of New Brunswick Fredericton, New York.
- 19) European Commission. (2001). *Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries*.
- 20) Estrella, C. Y. (2017). *Moelamiento termodinamico del proceso de clinkerizacion en una planta de produccion de cemento a partir de un analisis basado en balances de masa y energia*. Tesis , Universidad Federal de Integracion Latino-Americana , Ingeniería en Energía.
- 21) Enseñat, A. (s.f.). *La industria del cemento dentro de la problemática de la contaminación atmosférica*.
- 22) Forbes Staff. (15 de Julio de 2015). *Forbes*. Obtenido de Lafarge y Holcim se fusionan para crear LafargeHolcim: <https://www.forbes.com.mx/lafarge-y-holcim-se-fusionan-para-crear-lafargeholcim/>
- 23) Fengsheng, S., & Chungsyng, L. (2012). *CO<sub>2</sub> capture from gas stream by zeolite 13X using a dual-column temperature/vacuum swing adsorption*.
- 24) Fogler, S. (2008). *Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas*. Michigan, Estados Unidos: Pearson Educacion de México. S.A. de C.V.
- 25) Geo México. (03 de Noviembre. de 2012). *Geo-México*. Obtenido de Cement production in México: <http://geo-mexico.com/?p=8080>
- 26) GeoMéxico. (Noviembre de 2012). *Geo-México*. Obtenido de Sector-based Approaches Case Study: Mexico : <http://geo-mexico.com/wp-content/uploads/2013/01/Sector-based-Cement.pdf>
- 27) Gutiérrez Álvarez, N. (2016). *Procesos de adsorción para la captura de CO<sub>2</sub> en corrientes de biogás (Tesis de grado)*. Tesis de grado., Universidad de Oviedo, España.
- 28) Gee, A. (S.f). *CPTECHCENTER*. Obtenido de Cement Manufacturing: <http://www.cptechcenter.org/ncc/TTCC-NCC-documents/F2008-F2011/3aGee-CementManufacturingOverview.pdf>
- 29) Grupo,C,Materiales. (4 de Noviembre de 2012). *Cemento y Hormigon*. Obtenido de Que es el Clinker. Fses del Clinker: <https://sites.google.com/site/grupocmateriales/home/introduccion/que-es-el-clinker-fases-del-clinker>



- 30) Geankoplis, C. J. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. Minnesota: Continental S.A de C.V.
- 31) Hasanbeigi, A., & Prince, L. (2012). Emerging energy-efficiency and CO<sub>2</sub> emission-reduction technologies for cement and concrete production: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6220-6238.
- 32) Hasanbeigi, A., Menke, C., & Price, L. (2010). The CO<sub>2</sub> abatement cost curve for Thailand cement industry. *J.Clean. Prod.*18, 1509-1518.
- 33) Hegerland, G. (2006). Capture of CO<sub>2</sub> from a Cement Plant-Technical Possibilities and Economic Estimates in Greenhouse Gas, Control Technologies. *Elsevier*(8).
- 34) Holcim. (Marzo de 2008). *LafagerHolcim*. Obtenido de Annual and interim reports.
- 35) IEA GHG. (2008). *CO<sub>2</sub> Capture in the Cement Industry*. Technical Study, Orchard, Inglaterra.
- 36) IEA; GHG. (2004). *Energy Technology Analysis: Prospects for CO<sub>2</sub> Capture and Storage*. Paris, France.
- 37) IEA;GHG. (9 de Julio de 2005). *Oxy Combustion Processes for CO<sub>2</sub> Capture from Power Plant*.
- 38) Jha, B., & Singh, D. N. (2012). ChemInform Abstract: A Review on Synthesis, Characterization and Industrial Applications of Flyash Zeolites. *ResearchGate*, 65-132.
- 39) KEMA. (2005). *Industrial Case Study: The Cement Industry*. Reporte final , KEMA laboratories, Pacific gas and electric company, San Fransisco, California.
- 40) Krüger, I. (2014). *Identifying demand market participation opportunities available in cement plants*. Tesis de licenciatura., North-West University , Potchefstroom.
- 41) Kozak, M., & Wawrzynczak, D. (2016). SEPARATION AND RECOVERY OF CO<sub>2</sub> FROM FLUE GAS DERIVED FROM THE CEMENT INDUSTRY DECTOR: VACUUM PRESS. *ResearchGate*, 91-102.
- 42) LaFargeHolcim. (27 de Abril de 2006). *LaFarge*. Obtenido de LAFARGE INAUGURATES A STATE-OF-THE-ART CEMENT PLANT IN MEXICO: <https://www.lafargeholcim.com/lafarge-inaugurate-a-state-art-cement-plant-mexico>
- 43) Lasserre, & Philippe. (2007). *FLIPHTML5*. Obtenido de The Global Cement Industry: <http://fliphtml5.com/axdz/vrij/basic>
- 44) Magnussen Skinnemoen, M. (2014). *Process Simulation of Oxy-combustion CO<sub>2</sub> capture in cement plant*. Tesis de maestria, Norwegian University of Science and Technology , Department of Energy and Process Engineering, Noruega.
- 45) Mian, A., Bendig, M., Piazzesi, G., Manente, G., Lazzaretto, A., & Marechal, F. (2013). Energy Integration in the cement industry. *SCAPE*, 349-354.
- 46) Mikulcic, H., Cabezaas, H., Vujanovic´, M., & Duic´, N. (2016). Environmental assessment of diferent cement manufacturing processes based on Emergy and Ecological footprint analysis. *Clean*.



- 47) Mathisen, A., & Skinnemoen, M. (2014). Evaluating CO<sub>2</sub> capture technologies for retrofit in cement plant. *Energy Procedia*, 6484-6491.
- 48) Morales, H., & Torres, C. (2008). *Tecnologías de captura y secuestro de CO<sub>2</sub>*(Tesis de grado). Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago de Chile.
- 49) Michael, B., & Yunus, C. (2013). *Termodinamica*. New York: McGraw-Hill.
- 50) Merchan, C. D., & Castro, S. (2009). *Elaboración de un modelo computacional de diseño y simulación de columnas de adsorción para aspen hysys*. Tesis de grado para obtener el título de Ingeniero Químico, Universidad Industrial de Santander., Facultad de ingenierías físicoquímicas., Bucaramanga, Colombia.
- 51) Moshoeshoe, M., Silas, M., Tabbiruka, N., & Obuseng, V. (2017). A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *American Journal of Materials Science*, 197-221.
- 52) Nazmul, H. (2005). *Techno-Economic Study of CO<sub>2</sub> Capture Process for Cement Plants* (Tesis). University of Waterloo , Waterloo, Canada.
- 53) Orta. (2005). *Buyusa.México*. Obtenido de México's cement industry market overview.
- 54) Pardo, N., & Mercier, A. (2011). Prospective on the energy efficiency and CO<sub>2</sub> emissions in the EU Cement industry. *Energy* 36, 3244-3254.
- 55) Penny, X., Simon, W., & Gongkui. (2009). *Novel Adsorption processes for carbon dioxide capture within an IGCC process*. Universidad de Monash, Departamento de Ingeniería Química . Wellington Road, Australia: Energy Procedia.
- 56) Phillip, C. W. (2008). *Ingeniería de Procesos de Separación*. Pearson Educación.
- 57) Ramayo, R. (2008). *Dimensionamiento de un horno rotatorio para la producción de clínker de cemento portland*. Proyecto de fin de carrera, Universidad de Cádiz , Ciencias, Cadiz.
- 58) Sacarias, R. (25 de Febrero de 2010). *EXPANSION CNN*. Obtenido de Cruz Azul hace empresas las Cooperativas: <https://expansion.mx/expansion/2010/02/09/menos-cooperativa-y-mas-empresa>
- 59) Selene Vera, P. (Diciembre de 2013). La industria del cemento entre la sustentabilidad: CEMEX, HOLCIM y LAFARGE. Ciudad de México, México.
- 60) Sheinbaum, C., & Ozawa, L. (1998). Energy use and CO<sub>2</sub> emissions for Mexico's cement industry. *Energy* 23 (9), 725-732.
- 61) Skarstrom, C. (1958). *United States Patente nº US2944627A*.
- 62) *Statista*. (Enero de 2016.). Obtenido de Países líderes en producción de cemento a nivel mundial en 2015 (en millones de toneladas métricas): <https://es.statista.com/estadisticas/600158/paises-lideres-en-produccion-de-cemento-a-nivel-mundial-2010/>
- 63) Stefanovic', G., Vuckovic', G., Stojiljkovic', M., & Trifunovic', M. (2010). CO<sub>2</sub> reduction options in cement industry, The Novi Popovac case. *Therm.Sci.* 4, 671-679.

- 64) Santalla, L. (15 de mayo de 2012). *Teoría de la construcción*. Obtenido de blog sobre construcción, teoría y aplicación: materiales, normativa de edificación, sistemas constructivos: <http://teoriadeconstruccion.net/blog/metacaolin-definicion-y-ensayos/>
- 65) Semarnat. (2013). *Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero 1990-2010*. Ciudad de México: INEEC.
- 66) Sheinaum, C., & Rodriguez, L. (1997). *Recent Trends in Mexican industrial energy use and their impact on carbon dioxide emissions*. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México.
- 67) Santamaría, S. E. (2014). *Separación de dióxido de carbono utilizando membranas soportadas con líquidos iónicos (Tesis doctoral)*. Universidad de Cantabria, Santander, España.
- 68) Sheinbaum, C., & Ozawa, L. (1998). Energy use and CO<sub>2</sub> emissions for Mexico's cement industry. *Energy* 23 (9), 725-732.
- 69) Silvestre, J., & Silvestre, A. (2014.). Rectos actuales para la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>. *Química y Medio Ambiente.*, 30-35.
- 70) Skarstrom, C. (1958). *United States Patente nº US2944627A*.
- 71) Shaleen, K., Rangan, B., & Uday, G. (2001). Energy balance and cogeneration for a cement plant. *Artículo*. Indian Institute of Technology, Mumbai, India.
- 72) Siriwardane, R., Shen, M., & Fisher, P. (2005). Adsorption of CO<sub>2</sub> on Zeolites at Moderate Temperatures. *Energy & Fuels*, 1153-1159.
- 73) Smith, M., & Van Ness, H. (2014). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. McGRAW-HILL.
- 74) Thambimuthu, K. (2003). CO<sub>2</sub> capture technologies and opportunities in Canada : "Strawman document for CO<sub>2</sub> capture and storage (CC&S) technology roadmap". 1st Canadian CC& S Technology Roadmap Workshop, 18-19 September 2003, Calgary, Alberta, Canada. *Group Science*.
- 75) Tianming, G., Lei, S., Ming, S., Litao, L., & Fengnan, C. (2015). Analysis of Material Flow and Consumption in Cement Production Process. *Journal of Cleaner Production*. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, P.R China.
- 76) Treybal, R. (1980). *Mass Transfer Operations*. New York: Mac Graw-Hill.
- 77) Vatopoulos, K., & Evangelos, T. (2012). Assessment of CO<sub>2</sub> capture technologies in cement manufacturing process. *Journal of Cleaner Production*, 251-261.
- 78) Villanueva, E. . (2011). *Escalamiento de un proceso de adsorción para hidrocarburos pesados y regeneración del adsorbente*. Tesis de Grdo, Universidad Simón Bolívar, Cordinación de Ingeniería Química, Sartenejas, Venezuela.
- 79) Warren, L. M., & Julian, C. S. (2007). *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*. McGraw-Hill.
- 80) Xu, G., Liang, F., & Yang, Y. (2014). An Improved CO<sub>2</sub> Separation and Purification System Based on Cryogenic Separation And Distillation Theory. *energies*, 3486-3502.



- 81) Yu, C.-H., & Huang, C.-H. (2012). A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption . *Taiwan Association for Aerosol Research*, 746-768.

## **Anexos.**

# **Anexo I**

## **Glosario.**

### **Absorción.**

La absorción se define como aquel proceso físico o químico en el que las moléculas o iones de un compuesto penetran físicamente de una fase a otra. En otras palabras, es una operación de transferencia de masa en el cual se intercambia masa entre dos fases. La absorción puede ser un proceso físico o químico. Como proceso químico la absorción es un proceso que separa los componentes de un gas a partir de la inclusión de un solvente en estado líquido con el que crea una solución.

### **Adsorción.**

Se puede definir a la adsorción como aquel proceso físico o químico en el cual las moléculas o iones de un compuesto líquido o gaseoso son adheridos o retenidos a la superficie de un material poroso, este fenómeno es totalmente superficial, es decir que solo hay transferencia superficial de masa y calor. Por lo tanto, solo se produce una capa fina en la superficie del material sólido sin que penetre en su interior. En este caso el sólido que es permeado de moléculas de la fase líquida o gaseosa se llama adsorbente, mientras que el componente que se adsorbe en el recibe el nombre de adsorbato.

Cuando es un fenómeno físico se le denomina fisisorción en el cual las moléculas del fluido son adsorbidas en el sólido a través de fuerzas débiles mejor conocidas como fuerzas de Van Der Waals.

Cuando es un fenómeno químico se le denomina Quimisorción en el cual se lleva a cabo una reacción química entre el adsorbato y el adsorbente por lo que la unión entre ambos es mucho más fuerte.

### **Adsorbente.**

Es la superficie sobre la que sucede el proceso de adsorción, en otras palabras, es un material capaz de fijar sobre su superficie un componente presente en una corriente líquida o gaseosa.

### **Adsorción por Oscilación de presión.**

Es una técnica de adsorción para la captura de CO<sub>2</sub> de corrientes gaseosas. Este proceso se fundamenta en adsorción de un gas empleando un adsorbente poroso a alta presión y su desorción a baja presión. De acuerdo a Skarstrom, C.

W el proceso por (PSA) ha ganado interés, debido a los bajos requerimientos de energía y al bajo costo de inversión de capital (United States Patente n° US2944627A, 1958). Además, informo que el proceso PSA presenta una limitante debido a la baja tasa de recuperación de CO<sub>2</sub> para solucionar este problema es necesario emplear sorbentes que tengan alta selectividad.

### **Adsorción por oscilación de temperatura.**

Es una técnica de adsorción para la captura de CO<sub>2</sub> de corrientes gaseosas. En comparación con la adsorción por oscilación de presión (PSA) la adsorción por oscilación de temperatura (TSA) consiste en la adsorción del gas a baja temperatura y la desorción a alta temperatura

### **Calor.**

Energía que se transfiere entre un sistema y sus alrededores como consecuencia de una diferencia de temperatura. El calor siempre fluye de la temperatura mas alta hacia la más baja.

### **Calor de Adsorción.**

Es una magnitud termodinámica que describe de manera cuantitativa las interacciones entre un adsorbente y el adsorbato correspondiente, su valor se puede deducir de las isotermas de adsorción adsorbato-adsorbente.

### **Capacidad de adsorción.**

Es la máxima cantidad de adsorbato que se adsorbe por unidad de volumen de masa de adsorbente dada una velocidad de proceso.

### **Cemento**

El cemento es un material altamente aglutinante usado para la construcción, consiste de un polvo finamente molido que se obtiene de la calcinación a 1450° C de una mezcla de arcilla, piedra caliza y minerales de hierro.

**Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.**

## **Clinkerización**

Se entiende por clinkerización como a la parte crítica del proceso de producción de cemento en la que la materia prima llamada “crudo o harina” sufre un proceso de transformación dentro de un horno el cual se encuentra a alta temperatura, la cual favorece la fusión de los componentes para finalmente producir una roca llamada Clinker.

### **Clinker.**

Se define al Clinker como un compuesto formado por varios minerales sometido a altas temperaturas. Los materiales principales que lo conforman son:

- Calizas. Son rocas compuestas principalmente por minerales de carbonato de calcio y carbonato de magnesio. Los minerales más importantes de las calizas son la calcita y la aragonita.
- Pizarra. Se considera una roca metamórfica compuesta principalmente de ceniza volcánica, óxido de silicio y óxido de aluminio, que representa aproximadamente el 12 % de la formación del Clinker.
- Arcilla. Es una roca sedimentaria compuesta principalmente por silicatos de aluminio hidratados con pequeñas proporciones de hierro y aluminio, los cuales fortalecen la composición química de las materias primas.

## **CO<sub>2</sub>**

El bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es uno de los principales gases de efecto invernadero (GEI), también se le conoce como anhídrido carbónico, es un compuesto que existe en gran cantidad en la naturaleza y se ha llegado a utilizar en varias industrias como en la alimenticia, también se emplea para el tratamiento de aguas residuales y potables. El CO<sub>2</sub> por sí solo no se considera un gas perjudicial, aunque se asocia con el cambio climático ya que es de vital ayuda para el ciclo biológico de muchas especies en el planeta (ciclo del CO<sub>2</sub>).

Se relaciona al CO<sub>2</sub> con el cambio climático debido a que las concentraciones de este gas han aumentado considerablemente en los últimos años. Las principales fuentes de generación de CO<sub>2</sub> han sido las actividades humanas como la deforestación, combustión de combustibles para satisfacer las demandas energéticas en las industrias. Los tres principales combustibles empleados en

las industrias son el carbón, gas natural y petróleo, al provocar la combustión de estos se lleva a cabo la formación de  $\text{CO}_2$ .

### **Combustión.**

Se define a la combustión como una reacción del tipo exotérmica en la cual implica la presencia de un combustible que es el elemento que se oxida, un comburente que es el elemento oxidante y la consecuente liberación de energía térmica.

### **Desorción.**

Es la etapa posterior al proceso de adsorción en donde se elimina la materia deseada desde un adsorbente es decir se obtiene un producto denominado extracto, en otras palabras, es el proceso inverso a la adsorción, usualmente la desorción es un proceso que se favorece a temperaturas altas caso contrario a la adsorción física que es favorecida a bajas o temperaturas moderadas.

### **Descarbonatación**

Es la fase del proceso de fabricación de cemento en donde la harina cruda es descarbonatada o calcinada, esta fase está relacionada con la generación de emisiones de  $\text{CO}_2$ , ya que se desprende  $\text{CO}_2$  como parte de la reacción química. esta reacción ocurre ya que hay una transferencia de calor entre la piedra caliza y gases de combustión a aproximadamente a  $850^\circ\text{C}$  liberándose el  $\text{CO}_2$  de la piedra caliza.

### **Equilibrio de adsorción.**

Es la relación entre la cantidad de gas adsorbido por un sólido a temperatura constante como función de la presión del gas, es decir en el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción son iguales.

### **Eficiencia energética.**

Se puede definir como el uso eficiente de la energía con el objetivo de reducir la cantidad de energía requerida para proporcionar productos y servicios, para proteger el medio ambiente. La eficiencia energética busca proteger el medio ambiente mediante la reducción de la intensidad de energía consumiendo lo necesario

**Implementación de Zeolitas para la captura de  $\text{CO}_2$  en el proceso de elaboración de cemento.**

## **Entalpia.**

Propiedad de un sistema que se define como  $H=U+PV$ , donde  $U$ = energía interna,  $P$ =presión absoluta y  $V$ = volumen del sistema. Es la cantidad de energía de un sistema termodinámico que este puede intercambiar con su entorno.

## **GEI.**

Los gases de efecto invernadero son definidos como a aquellos gases que se encuentran en la atmósfera y son los principales responsables del cambio climático, en realidad los GEI no son malos, ya que son necesarios para mantener una temperatura estable en el planeta. Son sustancias gaseosas capaces de atrapar el calor en la atmósfera. Algunos de estos gases pueden ser encontrados en la atmósfera de manera natural, pero actualmente sus concentraciones se han venido alterando debido a la actividad humana como la industrialización con el uso intensivo de combustibles como carbón petróleo y gas, el transporte, la agricultura y ganadería por mencionar algunos. Algunos de estos gases son:

- $\text{CO}_2$  Bióxido de carbono.
- $\text{CH}_4$  Metano.
- $\text{NO}_x$  Óxidos de nitrógeno.
- Clorofluorocarbonos.
- $\text{H}_2\text{O}$  (vap). Vapor de agua.
- $\text{O}_3$  Ozono.

Los gases de efecto invernadero desempeñan un papel como absorbedores de la radiación, ya que atrapan todo el calor emitido en la tierra, esto es lo que se conoce como efecto invernadero. El aumento de la concentración de los (GEI) ocasiona una alteración del ambiente, también provoca que en la atmósfera haya un incremento brusco de temperatura.

## **Gases de combustión.**

Son aquellas corrientes gaseosas generadas durante un proceso de combustión, generalmente se producen por la quema de combustibles como carbón, gas y petróleo. Al hablar de combustión se hace referencia a quemar algo y por

consecuencia se genera energía térmica, generalmente los gases de combustión se componen de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

### **Integración energética.**

Básicamente es un análisis para el rediseño de un proceso con el objetivo de minimizar el consumo de energía, maximizar la recuperación de calor y reducir las cargas de un servicio auxiliar en una planta. También es posible disminuir los costos de operación ya que proporciona beneficios económicos al disminuir el uso de servicios auxiliares. Por lo tanto, la recuperación e integración de calor puede ser empleada para reducir la energía necesaria para capturar CO<sub>2</sub>

### **Intercambiador de calor**

Unidad de proceso a través de la cual corren dos corrientes fluidas a distintas temperaturas en los extremos de una barrera metálica. El vapor que se encuentra a temperatura más alta transfiere calor de manera directa o indirecta de la barrera hacia la otra corriente

### **MEA.**

Es un absorbente o solvente típicamente empleado para captura de compuestos presentes en corrientes gaseosas o líquidas. Su nombre completo es Monoetanolamina (MEA) y pertenece a la familia de las aminas, es empleado principalmente en sistemas de absorción química. es considerablemente utilizada como un absorbente para la captura de CO<sub>2</sub> debido a su velocidad de reacción, bajo costo y gran capacidad de captura,

### **Porcentaje por volumen.**

Para mezclas líquidas, el porcentaje del volumen total que ocupa un componente dado; para gases ideales, es igual al porcentaje molar.

### **Presión Crítica *PC*.**

La presión más alta a la cual pueden coexistir las fases de vapor y líquida de una especie.

**Presión de vapor.**

Presión a la cual un líquido A puro puede coexistir con su vapor a una temperatura dada.

**Temperatura crítica  $T_c$ .**

Temperatura más alta a la cual pueden coexistir las fases de vapor y líquida de una especie. La temperatura y la presión crítica en su conjunto se llaman constantes críticas de diversas especies.

**Zeolita.**

Las zeolitas son materiales aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos, pueden obtenerse de fuentes naturales como en rocas sedimentarias como en volcánicas o metamórficas o prepararse sintéticamente. Son usados para procesos de intercambio iónico ya que poseen grandes áreas superficiales internas y externas, también presentan grandes capacidades de intercambio catiónico lo cual las hace convenientes para procesos de remoción de metales pesados y recientemente se han probado experimentalmente dando resultados prometedores para capturar y separar de manera efectiva el  $\text{CO}_2$  de mezclas de gases a temperaturas moderadas o altas.

## **Anexo II**

### **Lista de Tablas, Gráficos, Diagramas y Figuras.**

## Índice de tablas

### Capítulo 1

• Tabla 1.1	Parámetros disponibles de fabricantes de cemento en México	19
• Tabla 1.2	Estimaciones de producción de cemento en México hasta el año 2015	21
• Tabla 1.3	Emisiones de CO <sub>2</sub> en grandes fuentes estacionarias	22

### Capítulo 2

• Tabla 2.1	Consumos específicos de energía para cada vía de fabricación de cemento	31
• Tabla 2.2	Temperaturas de reacción en el proceso de clinkerización	39
• Tabla 2.3	Emisiones por consumo de combustibles fósiles generados en 2014 por la industria del cemento	47
• Tabla 2.4	Porcentaje de gases emitidos por tonelada de cemento producido	50

### Capítulo 3

• Tabla 3.1	Técnicas de separación de CO <sub>2</sub> . Cantidad de gas a tratar y presión parcial	60
• Tabla 3.2	Principales desventajas asociadas a las tecnologías de Oxi-combustión y Post combustión	80
• Tabla 3.3	Indicadores de rendimiento por tecnología de captura de CO <sub>2</sub>	81
• Tabla 3.4	Resumen de comparación de tecnologías de captura de CO <sub>2</sub> para la industria cementera	82

### Capítulo 4

• Tabla 4.1	Grados de zeolitas	87
-------------	--------------------	----

• Tabla 4.2	Propiedades físicas y químicas de 5 zeolitas. ND (no determinado)	88
• Tabla 4.3	Capacidades y calores de adsorción para las zeolitas estudiadas	89
• Tabla 4.4	Temperaturas de entrada y salida de materias primas y gases de escape	94
• Tabla 4.5	Datos estimados de producción y energía consumida en una planta cementera	96
• Tabla 4.6	Porcentaje de emisiones emitidas durante la producción de cemento	97
• Tabla 4.7	Principales fuentes emisoras de CO <sub>2</sub> en la producción de cemento	97
• Tabla 4.8	Flujos volumétricos a la salida del horno y del pre calentador	97
• Tabla 4.9	Composición de gases de escape en el pre calentador	98
• Tabla 4.10	Pesos moleculares y propiedades críticas de los gases de escape	99
• Tabla 4.11	Datos calculados para cada componente	100
• Tabla 4.12	Datos estimados de producción y energía consumida en una planta cementera	100
• Tabla 4.13	Densidad calculada de gases exhaustos presentes en la corriente a tratar	101
• Tabla 4.14	Masa molar de gases exhaustos presentes en la corriente a tratar	101
• Tabla 4.15	Datos de la corriente de gases exhaustos a la salida del pre calentador	101
• Tabla 4.16	Flujos por componente a la salida del pre calentador	102
• Tabla 4.17	Balance de materia del proceso de producción de cemento T (° C) Flujo (ton/h), no disponible (N/D)	104
• Tabla 4.18-1	Lista de equipos de proceso	105
• Tabla 4.18-2	Lista de equipos de proceso. Continuación	105
• Tabla 4.19	Flujos por componentes en la corriente 57 (corriente que ingresa a la torre de adsorción)	106
• Tabla 4.20	Constantes características de la sustancia en particular	107

## Capítulo 5

• Tabla 5.1	Propiedades de zeolita tamiz molecular 13-X	126
• Tabla 5.2	Parámetros de la corriente 53 para la regeneración de vapor	134
• Tabla 5.3	Parámetros deseados de vapor para la desorción de CO <sub>2</sub>	134

## Índice de gráficos.

### Capítulo 1

• Grafico 1.1	Participación de las cementeras en el mercado nacional hasta el 2010	18
• Grafico 1.2	Participación de las cementeras en el mercado nacional hasta el 2015	18
• Grafico 1.3	Producción de cemento hasta el 2011	19
• Grafico 1.4	Producción de cemento en América latina	20

### Capítulo 2

• Grafico 2.1	Generación de emisiones de CO <sub>2</sub> en la industria cementera producidos a partir de diferentes combustibles dentro del periodo 1982-1994	44
• Grafico 2.2	Contribución a la generación de emisiones de CO <sub>2</sub> por parte del sector de manufactura y construcción	45
• Grafico 2.3	Emisiones de CO <sub>2</sub> equivalentes, consumo de combustibles en el sector de la industria y manufactura	45
• Grafico 2.4	Contribución a la generación de emisiones de CO <sub>2</sub> por rama industrial en el año 2010	46
• Grafico 2.5	Emisiones generadas de GEI en Gg de CO <sub>2</sub> por el uso de combustibles en la industria del cemento	48
• Grafico 2.6	Porcentaje de emisiones generadas por la quema de combustibles en la industria cementera	48

• Grafico 2.7	Porcentaje de CO <sub>2</sub> emitido de diferentes fuentes en el proceso de producción de cemento	49
• Grafico 2.8	Kilogramos de CO <sub>2</sub> generados por tonelada de cemento producido	49

### Índice de Diagramas.

#### Capítulo 2

• Diagrama 2.1	Proceso de producción de cemento vía seca	38
• Diagrama 2.2	Estimaciones de emisiones de CO <sub>2</sub> generadas en algunas operaciones del proceso de producción de cemento	50

#### Capítulo 3

• Diagrama 3.1	Proceso de absorción química	56
• Diagrama 3.2	Técnicas de captura y separación de CO <sub>2</sub>	61
• Diagrama 3.3	Captura de CO <sub>2</sub> mediante la tecnología de Pre-combustión	62
• Diagrama 3.4	Captura de CO <sub>2</sub> mediante la tecnología de Oxi-combustión	64
• Diagrama 3.5	Captura de CO <sub>2</sub> mediante la tecnología de Post-combustión	65

#### Capítulo 4

• Diagrama 4.1	Temperaturas de entrada y salida de gases de combustión y materia prima en la molienda inicial	94
• Diagrama 4.2	Temperaturas de entrada y salida de gases de combustión y materia prima en el pre-calentador	94
• Diagrama 4.3	Temperaturas de entrada y salida de gases de combustión y materia prima en el pre-calcinador.	94
• Diagrama 4.4	Temperaturas de entrada y salida de gases de combustión y materia prima en el horno rotatorio	94

• Diagrama 4.5	Temperaturas de entrada y salida de gases de combustión y materia prima en los enfriadores	95
• Diagrama 4.6	Temperaturas de salida de gases de combustión en la molienda inicial y en el pre-calentador	95
• Diagrama 4.7	Componentes de entrada y salida en el sistema de calcinación y enfriamiento	97
• Diagrama 4.8	Diagrama de flujo de proceso de producción de cemento. Configuración típica	103
• Diagrama 4.9	Caudales disponibles para emplearse en el sistema de adsorción desorción	105
• Diagrama 4.10	Flujos que ingresan al tanque limpiador de gases	106

### Índice de figuras.

#### Capítulo 2

• Figura 2.1	Emisiones de GEI (gr de CO <sub>2</sub> ) de la categoría “procesos industriales” por subcategoría de fuente de emisión	46
--------------	---	----

#### Capítulo 3

• Figura 3.1	Esquema de una planta de cemento sin captura de CO <sub>2</sub>	67
• Figura 3.2	Tecnología de Post-combustión, configuración para una planta de producción de cemento	68
• Figura 3.3	Esquema de flujo de proceso de una planta típica de cemento adaptada a el sistema de captura de CO <sub>2</sub> posterior a la combustión empleando MEA	69
• Figura 3.4	Diagrama de proceso de un sistema de captura de CO <sub>2</sub> en Oxi-combustión configurado para una planta cementera	75
• Figura 3.5	Esquema de una planta de cemento con captura de CO <sub>2</sub> en Oxi-combustión	76

#### Capítulo 4

Implementación de Zeolitas para la captura de CO<sub>2</sub> en el proceso de elaboración de cemento.

•Figura 4.1	Bloques unitarios de una zeolita formados por disposición tetraédrica de las moléculas de $\text{SiO}_4$ y $\text{AlO}_4$	85
•Figura 4.2	Disposición tetraédrica de los enlaces Si-O y Al-O que forman un bloque unitario de una zeolita	85
•Figura 4.3	Representación Bidimensional de la estructura de marco de las zeolitas. $\text{Me}^{n+}$ significan cationes adicionales	85
•Figura 4.4	Adsorción de $\text{CO}_2$ en zeolita WE-G 592 a $102\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm y regeneración a $350\text{ }^\circ\text{C}$	89
•Figura 4.5	Ciclo ideal de oscilación de presión	90
•Figura 4.6	Ciclo ideal con oscilación de temperatura	92
•Figura 4.7	Ciclos de regeneración en TSA y PSA	93

## Capítulo 5

•Figura 5.1	Isotermas de adsorción	117
•Figura 5.2-1	Curva isotérmica de Freundlich	118
•Figura 5.2-2	Isoterma de Freundlich	118
•Figura 5.3	Representación de la onda de adsorción y la curva de ruptura	120
•Figura 5.4	Sistema de adsorción en fase de vapor	121
•Figura 5.5	Esquema básico de la torre de adsorción	122
•Figura 5.6	Isotermas de adsorción de $\text{CO}_2$ y $\text{N}_2$ en zeolita 13X	127
•Figura 5.7	Propuesta de un sistema de adsorción-desorción (tren de separación)	130

## **Anexo III**

### **Lista de ecuaciones representativas.**

**Ecuación 4.2** 
$$\rho = \frac{P * MM}{R * T} \quad (92)$$

**Ecuación 4.4** 
$$\left[ P + \frac{a}{V^2} \right] * [v - b] = RgT \quad (99)$$

**Ecuación 4.6** 
$$a = \frac{27}{64} * \frac{Rg^2 * Tc^2}{Pc} \quad b = \frac{1}{8} * \frac{Rg * Tc}{Pc} \quad (99)$$

**Ecuación 4.7** 
$$Q = m * Cp * \Delta T \quad (107)$$

**Ecuación 4.11** 
$$\frac{Cp}{R} = a + b * T + c * T^2 \quad (107)$$

**Ecuación 4.13** 
$$Cp^{gi} \text{ mezcla} = yA * CpA^{gi} + yB * CpB^{gi} + yC * CpC^{gi} \quad (109)$$

**Ecuación 4.18** 
$$T_2 = \frac{m_{54} * Cp_{54} * T_{54} + m_{56} * Cp_{56} * T_{56}}{m_{56} * Cp_{56} + m_{54} * Cp_{54}} \quad (114)$$

**Ecuación 5.15** 
$$\frac{G}{V} = \frac{Y_{L2}CO_2 - Y_{L1}CO_2}{Y_{G1}CO_2 - Y_{G2}CO_2} \quad (124)$$

**Ecuación 5.16** 
$$\frac{1}{AsT\Delta z} [AST \text{ NAZ } z + \Delta z - AST \text{ NAz } |z - NA, i a \text{ AST}\Delta z = 0] \quad (124)$$

**Ecuación 5.25** 
$$LE = \ln \left[ \frac{CA^* - CA_m}{CA^* - CA_o} \right]^{\frac{-G}{K_{GA}}} \quad (125)$$

**Ecuación 5.26** 
$$A = \frac{\dot{v}}{V_S} \quad (131)$$

**Ecuación 5.27** 
$$D = \sqrt{\frac{4 * A}{\pi}} \quad (131)$$

**Ecuación 5.29** 
$$Q_{agua} = \dot{m} * \Delta h \quad (135)$$

**Ecuación 5.30** 
$$m_2 = \frac{m_1 * Cp_1 * (T_2 - T_1)}{Cp_2 * (T_1 - T_3)} \quad (137)$$

**Ecuación 5.31** 
$$T_s = \frac{Q}{m * Cp} + T_e \quad (137)$$

**Ecuación 5.32** 
$$\frac{dT}{dt} = k(T - TA) \quad (138)$$

**Ecuación 5.33** 
$$T = Z * e^{k*t} + TA \quad (139)$$

## **Anexo IV**

### **Nomenclatura.**

### Símbolos químicos y unidades físicas.

A	Constante experimental.
A	Constante característica de la sustancia.
Ar	Argón.
Al	Aluminio.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxido de aluminio.
AlO <sub>4</sub>	Tetraóxido de aluminio.
Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	Caolinita.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2SiO <sub>2</sub>	Metalcaolinita.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3CaO	Aluminato tricálcico o Celita.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4CaO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ferrito aluminato tricálcico o Felita.
a	Constante experimental.
B	Constante experimental.
B	Constante característica de la sustancia.
b	Constante experimental.
bar	Unidad de presión.
Ba <sup>+2</sup>	Bario.
°C	Grados centígrados.
C1	Constante 1
C2	Constante 2
C	Carbono.
Ca <sup>+2</sup>	Calcio.
Cl	Cloro.
CN	Carbono negro.
CA	Aluminato de calcio.
C <sub>3</sub> A	Aluminato tricálcico o celita.
CA*	Capacidad máxima de adsorción.
C	Constante característica de la sustancia.
CA <sub>0</sub>	Concentración de soluto a la entrada de la torre.
CA <sub>n</sub>	Cambio de la concentración a la salida de la torre.
CaO	Oxido de calcio.
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de calcio.
CaSO <sub>4</sub>	Sulfato de Calcio.
CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Sulfato de calcio hemi-hidratado.
C <sub>2</sub> F	Ferrito Bicalcico.
C <sub>2</sub> S	Silicato dicálcico.
C <sub>3</sub> S	Silicato tricálcico.
CS <sub>3</sub>	Silicato tricálcico.
C <sub>3</sub> A	Aluminato tricálcico.
C <sub>4</sub> AF	Ferrito aluminato tetra cálcico o Felita.
2CaO-SiO <sub>2</sub>	Silicato bicalcico velita.
3CaO-SiO <sub>2</sub>	Silicato Tricálcico o alita.
4CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ferro-Aluminato Tetracálcico o felita.
Cv	Calor específico a volumen constante.
Cp	Calor específico a presión constante.
CpA <sup>gi</sup>	Capacidad calorífica del componente A.
CpB <sup>gi</sup>	Capacidad calorífica del componente B.
CpC <sup>gi</sup>	Capacidad calorífica del componente C.
CO <sub>2</sub>	Bióxido de carbono.
CO	Monóxido de carbono.

CH <sub>4</sub>	Metano.
D	Constante característica de la sustancia.
DEA	Dietanolamina.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2CaO	Ferrito Dicálcico.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de hierro III.
G	Moles totales de flujo de gases a la entrada de la torre.
GJ	Giga joule.
Ge	Germanio.
Gg	Giga gramo.
Gg de CO <sub>2</sub> e	Giga gramo de bióxido de carbono equivalente.
g de CO <sub>2</sub>	Gramos de bióxido de carbono.
H h	Entalpia.
<i>h</i>	Altura.
H <sub>2</sub>	Hidrogeno.
H <sub>2</sub> O	Agua
HF	Ácido Fluorhídrico.
HFC	Hidrofluorocarbonos.
HF6	Hexafluoruro de uranio
HFC 23	Fluoroformo.
HFC 32	Difluorometano.
HFC-43-10mee	1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentano.
HFC-125	Pentafluoroetano.
J	Joule.
K	Unidad de temperatura Kelvin.
<b><i>k</i></b>	Constante de equilibrio para la distribución de adsorbato.
K <sup>+</sup>	Potasio.
kJ	Kilojoule.
kg	Kilogramo.
Kcal	Kilo caloría.
KPa	Kilopascal.
Kmol	Kilo-mol.
kWh	Kilovatio hora.
Kmol/h	Tasa de flujo molar.
Kg/h	Tasa de flujo másico.
<i>K<sub>G</sub>A</i>	Coeficiente volumétrico de transferencia de masa de soluto en zeolita.
<i>LE</i>	Altura del lecho.
Li	Litio.
m	metro.
<i>m</i>	masa
mg	Miligramo.
min	Minuto.
mm	Milímetro.
mol	Cantidad de sustancia.
m <sup>3</sup>	Metro cubico.
m <sup>3</sup> /h	Tasa de flujo volumétrico.
<i>m<sub>agua</sub></i>	Masa de agua.
Mg <sup>+2</sup>	Magnesio.
Mt	Miles de toneladas.
MMt	Millones de toneladas.
MEA	Monoetanolamina.

Me <sup>n+</sup>	Cationes adicionales.
MgO	Oxido de Magnesio.
MDEA	Metildietanolamina.
N <sub>2</sub>	Nitrogeno
Na <sup>+</sup>	Sodio.
Na <sub>2</sub> O	Oxido de sodio.
n	Numero de moles.
n <sub>1</sub>	Concentración inicial.
n <sub>2</sub>	Concentración final.
nm	Nanometro.
NO <sub>2</sub>	Dióxido de Nitrógeno.
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno.
Na <sup>+</sup>	Sodio.
NO	Óxido de nitrógeno.
NH <sub>3</sub>	Amoniaco.
Nm <sup>3</sup>	Normal metro cubico.
N/A	No aplica.
ND	No determinado.
N <sub>2</sub> O	Óxido nitroso.
O <sub>2</sub>	Oxigeno.
P	Presión.
p <sub>1</sub>	Presión parcial o inicial del gas.
P <sub>1</sub>	Presión a condiciones iniciales.
P <sub>2</sub>	Presión a condiciones finales.
P <sub>3</sub>	Presión en el sistema en el nuevo equilibrio.
Pc	Presión critica.
PH	Potencial de Hidrogeno.
MM	Masa molecular.
psi	Libra por pulgada cuadrada.
ppmv	Partes por millón por volumen.
PCDF	Polychlorinated dibenzofurans
PCDD	Polychlorinated dibenzodioxins
Q	Cantidad de calor transferido.
R	Constante universal de gases ideales.
r <sup>2</sup>	Radio al cuadrado.
Rg	Constante especifica de gases.
rpm	Revoluciones por minuto.
Si	Silicio.
Si <sup>4+</sup>	Silicio.
Sr <sup>+2</sup>	Estroncio.
SF <sub>6</sub>	Hexafluoruro de azufre.
SiO <sub>2</sub>	óxido de silicio
SO <sub>2</sub>	Dióxido de Azufre.
SO <sub>x</sub>	Óxidos de Azufre.
SO <sub>3</sub>	Trióxido de azufre.
SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Ortosilicáto.
SiO <sub>2</sub> -3CaO	Silicato tricálcico o alita
SiO <sub>2</sub> -2CaO	Silicato Dicálcico o Belita.
Tc	Temperatura critica (K)
T <sub>1</sub>	Temperatura inicial o de adsorción.
T <sub>2</sub>	Temperatura final o de desorción.

T.e	Temperatura de entrada.
T.s	Temperatura de salida.
TA	Temperatura ambiente del agua.
t/día	Tonelada por día.
t/año	Tonelada por año.
t/Clinker	Tonelada por Clinker.
t/cemento	Tonelada por cemento.
t	Tonelada.
V	Volumen molar.
$V_{Agua}$	Volumen de agua.
$V_{cilindro}$	Volumen del cilindro.
Vs	Versus.
X	Cantidad de adsorbato.
$Y_1$	Fracción molar inicial
$Y_3$	Fracción molar a condiciones de $P_2$
$Y_2$	Fracción molar en el nuevo equilibrio
COV	Compuestos orgánicos volátiles.
Z	Constante Z de ley de enfriamiento de Newton.

#### Otros Símbolos

%	Porcentaje.
$\rho$	Densidad.
$\theta$	Número de sitios que están cubiertos con una molécula gaseosa.
% (p/p)	Porcentaje peso-peso.
% (v/v)	Porcentaje volumen-volumen.
>	Mayor que
<	Menor que
$\Delta H$	Cambio de entalpia.
$\Delta T$	Diferencia de temperaturas.
$\alpha$	Constante experimental.
$\beta$	Constante experimental.
$\gamma$	Constante experimental.
$\Pi$	Numero Pi.
$\dot{m}$	Tasa de cambio.
$\tau$	Espacio-Tiempo.
A	Area de sección transversal
$\dot{v}$	Volumen de gas a tratar
$V_s$	Velocidad superficial
D	Diámetro de la torre.

#### Símbolos del balance macroscópico.

E	Entradas
S	Salidas
$G_1$	Flujo total de gas que ingresa a la torre.
$L_1$	Flujo total de vapor que ingresa a la torre.
$G_2$	Flujo total de gas que sale de la torre.
$L_2$	Flujo total de vapor que sale de la torre.
$Y_{G1}$	Fracción de $CO_2$ que ingresa a la torre.
$Y_{L1}$	Fracción de vapor que ingresa a la torre.
$Y_{G2}$	Fracción de $CO_2$ que sale de la torre.

$Y_{L2}$	Fracción de vapor que sale de la torre.
$L$	Líquido.
$G$	Gas.
$G/V$	Relación entre las fracciones líquidas y gaseosas (línea de operación).
$AsT$	Área de sección transversal.
$NAZ$	Flux molar de la especie $a$ sobre el eje $z$ .
$\Delta z$	Elemento diferencial $z$ de la torre.
$Z$	Altura.
$NA_{,i a}$	Flux molar total de la especie relativo a ejes fijos.
$a$	Área superficial por unidad de volumen.
$Ap$	Área del poro.
$V_{lecho}$	Volumen del lecho.
$J$	Vector de flux másico difusivo relativo a la velocidad másica promedio.
$J_{az}$	Transporte difusivo.
$\vec{v}\vec{c}Xa$	Transporte de masa convectivo.
$\vec{v}$	Valor promedio en el tiempo de la velocidad.
$\vec{c}$	Valor promedio en el tiempo de la concentración de la especie $i$ .
$K_{Ga}$	Coefficiente volumétrico de transferencia de masa del lado del gas.
$CA_{,i}$	Concentración en el punto de saturación.
$CA$	Concentración molar de la especie $a$ .