ISSN en trámite

Memorias del Congreso Internacional de Energía de la Academia Mexicana de Energía

No. 6
Enero-Diciembre 2023
Publicación anual

La energía y el cambio climático

Academia Mexicana de Energía, A.C.

Editores de la publicación:

José Antonio Colín Luna
Margarita M. González Brambila
Rubén Dorantes Rodríguez
Alfonso Talavera López
Carlos Omar Castillo Araiza

MEMORIAS DEL CONGRESO INTERNACIONAL DE ENERGÍA DE LA ACADEMIA MEXICANA DE ENERGÍA. Núm. 6, enero-diciembre 2023, es una publicación anual de la Academia Mexicana de Energía, A.C. Calle Tehuantepec No. 39, Col. Roma Sur, Alcaldía Cuauhtémoc, C.P. 06760 Ciudad de México, México. Página electrónica de la revista: https://www.amexen.org/memorias.html y dirección electrónica: jacl@azc.uam.mx Editor responsable: Dr. José Antonio Colín Luna. Certificado de Reserva de Derechos al Uso Exclusivo del Título 04-2024-011914253400-102, ISSN en trámite, ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número: Dr. José Antonio Colín Luna. Calle Tehuantepec No. 39, Col. Roma Sur, Alcaldía Cuauhtémoc, C.P. 06760 Ciudad de México, México. Fecha de última modificación: 23 de mayo de 2024. Tamaño del archivo: 35 MB.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación.

Queda estrictamente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la Academia Mexicana de Energía, A.C.

Programa General

Congreso Internacional de Energía 2023

Modalidad Presencial
18 – 22 - septiembre 2023

"La Energía y el cambio climático"

Instituciones Organizadoras

ACADEMIA MEXICANA DE ENERGÍA, A. C.

PRESIDENTE
José Antonio Colín Luna
Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco

VICEPRESIDENTE
Leo Alvarado Perea
Universidad Autónoma de Zacatecas

SECRETARIO
Gonzalo Alonso Ramos López
CICATA-QRO.

TESORERO
Héctor Hugo León Santiesteban
Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco

VOCAL DE COMISIONES DE ESPECIALIDAD
Carlos Omar Castillo Araiza
Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa

VOCAL DE COMUNICACIÓN
Camilo Arancibia Bulnes
Instituto de Energías Renovables -UNAM

VOCAL DE DELEGACIONES Y REPRESENTACIONES REGIONALES
Sara Núñez Correa
Universidad Veracruzana

VOCAL DE EVENTOS TÉCNICOS
Héctor Puebla Núñez
Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco

VOCAL DE RELACIONES INSTITUCIONALES
Alfonso Talavera López
Universidad Autónoma de Zacatecas

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

RECTOR GENERAL
José Antonio de los Reyes Heredia

SECRETARIO GENERAL
Norma Rondero López

UNIDAD AZCAPOTZALCO
Rector
Oscar Lozano Carrillo
Secretaria
Yadira Zavala Osorio

UNIDAD CUAJIMALPA
Rector
Octavio Mercado González
Secretario
Gerardo Francisco Kloss Fernández del Castillo

UNIDAD IZTAPALAPA
Rector
Verónica Medina Bañuelos
Secretario
Javier Rodríguez Lagunas

UNIDAD LERMA
Rector
Gabriel Soto Cortés
Secretario
Alma Patricia de León Calderón

UNIDAD XOCHIMILCO
Rector
Francisco Javier Soria López
Secretario
Angélica Buendía Espinosa

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS

RECTOR
Rubén Ibarra Reyes

SECRETARIO GENERAL
Ángel Román Gutiérrez

SECRETARIO ACADÉMICO
Hans Hiram Pacheco García

COORDINADORA DEL CONSEJO ACADÉMICO DEL ÁREA DE INGENIERÍAS Y TECNOLOGÍA
María de Lourdes Oliván Tiscareño

COORDINADOR DEL CONSEJO ACADÉMICO DEL ÁREA DE CIENCIAS DE LA SALUD
Juan Armando Flores de la Torre

DIRECTORA UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS
María Argelia López Luna

DIRECTOR UNIDAD ACADÉMICA DE INGENIERÍA ELÉCTRICA
Jorge Issac Galván Tejada

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

DIRECTOR GENERAL
Arturo Reyes Sandoval

SECRETARIA GENERAL
Carlos Ruíz Cárdenas

SECRETARIO ACADÉMICO

Igor Jasso Zaranda

SECRETARIO DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
Ana Lilia Coria Páez

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLIADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA UNIDAD QUERÉTARO
Director
Juan Bautista Hurtado Ramos

Subdirectora Académica
Marlenne Gómez Ramírez

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

DIRECTORA
Marina Elizabeth Rincón González

SECRETARIO ACADÉMICO
Miguel Robles Pérez

SECRETARIA ADMINISTRATIVA
Beatriz Olvera Rodríguez

SECRETARIO TÉCNICO
Francisco Javier Rojas Menéndez

SECRETARIA DE GESTIÓN TECNOLÓGICA
Karla G. Cedano Villavicencio

UNIVERSIDAD VERACRUZANA

RECTOR
Martín Gerardo Aguilar Sánchez

SECRETARIO ACADÉMICO
Juan Ortiz Escamilla

VICERRECTORÍA COATZACOALCOS-MINATITLÁN
Georgina Hernández Ríos

Palabras de Bienvenida

"La Energía y el cambio climático"

Estimados participantes, la Academia Mexicana de Energía Asociación Civil, les da la más cordial bienvenida al 5º Congreso Internacional de Energía 2023 (CIE 2023), un evento bianual cada vez más reconocido como un espacio para el encuentro e intercambio de ideas entre los protagonistas de los avances en fuentes de energía sustentables y también de nuevos procesos energéticos. El lema de esta edición: "La Energía y el cambio climático", nos exige a continuar preparando el camino hacia una transición energética libre de carbono cada vez más limpia y eficiente.

Cabe recordar que el 22 de abril del 2014 nuestro país se comprometió, a través de la agenda 2030 los acuerdos de París, a reducir en un 25% sus emisiones de efecto invernadero, así como a la disminución de las del sector industrial por medio del aumento en un 35% de la generación de energía limpia en el 2024 y en un 43% al 2030. También se comprometió a la seguridad alimentaria sobre todo de municipios vulnerables, a la nula desforestación y garantizar el tratamiento de aguas residuales. Retos por demás importantes para alcanzar el compromiso de no aumentar en más allá de 2 °C el calentamiento del planeta. El cual, como tal vez se señalará en este evento ha quedado lejos de alcanzar.

Por lo anterior, se vuelve más relevante la participación de toda la sociedad: Académicos, Profesionistas, empresarios e industriales en estos foros, para llegar a acuerdos y prepararnos hacia una transición energética basada en carbono a una alternativa libre de gases de efecto invernadero. En la AMEXEN estamos convencidos, más que nunca, que es necesario propiciar la discusión e intercambio de ideas para emplear energía más limpia y sustentable en beneficio de la sociedad.

En esta edición del Congreso Internacional de Energía, hemos preparado un programa muy vasto para propiciar la reflexión hacia nuevas fuentes de energía, nuevos procesos tecnológicos y al empleo de nuevas fuentes de energía limpias, seguras y eficientes. Para lo cual contaremos con la participación de reconocidos investigadores a nivel internacional como el Dr. Rafiqul Gani, Chief executive officer for Speed Company, a nivel nacional con el Dr. José Antonio de los Reyes Heredia, Rector General de la UAM, la Dra. Ilse Cervantes Camacho de CICATA-Qro., el Dr. Ysuhiro Matsumoto Kubahara, del CINVESTAV, el Dr. Gilberto Espinosa Paredes, de la UAM-Izt; y los Dres. Antonio del Río y Diego Esparza procedentes de la institución anfitriona, la Universidad Autónoma de Zacatecas. Por tanto, el programa incluye 6 Talleres, 7 Conferencias Magistrales de prestigiosos investigadores nacionales e internacionales y poco más de 100 ponencias en modalidad oral y poster. Adicionalmente, el programa incluye actividades culturales como la callejoneada y, en la ceremonia de

inauguración, contaremos con la Banda de Música del Estado de Zacatecas. Finalmente, como una nueva propuesta dentro del programa del congreso, y para contribuir al acceso social del conocimiento, organizamos el primer Foro de divulgación y difusión social del conocimiento.

Por si todo esto fuera poco, adicionalmente a las Memorias del Congreso, la AMEXEN gestionó un número especial con el *International Journal of Chemical Reactor Engineering* y con la revista *Energy. Science, Technology, and Management* de circulación libre, concebida desde esta Academia y gracias al auspicio de la UAM. El proceso de selección y arbitraje de trabajos estará a cargo del Comité Científico del CIE2023 y se llevará a cabo a partir de una cordial invitación a los autores, por lo que recomendamos estar atentos a nuestros avisos.

Así pues, esperamos que el CIE 2023 sea una experiencia agradable y provechosa para todos, y sea un espacio de discusión que cumpla con el objetivo de seguir promoviendo los avances en las temáticas de la energía, fundamental para el desarrollo económico de nuestro y tal vez cada vez más cercana suficiencia energética de nuestro país.

¡Sean todos Bienvenidos!

Dr. José Antonio Colín Luna
Presidente de la Academia Mexicana de Energía A.C.

Dr. Leo Alvarado Perea
Vicepresidente de la Academia Mexicana de Energía A.C.

Comité Organizador

JOSÉ ANTONIO COLÍN LUNA
Coordinador General
Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco.
México

MARGARITA M. GONZÁLEZ BRAMBILA
Coordinadora Honoraria
Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco.
México

LEO ALVARADO PEREA
Coordinador Ejecutivo
Universidad Autónoma de Zacatecas.
México

GONZALO ALONSO RAMOS LÓPEZ
Secretario de la Conferencia
Instituto Politécnico Nacional
CICATA-QRO
México

HÉCTOR HUGO LEÓN SANTIESTEBAN
Tesorero de la Conferencia
Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco.
México

CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA
Coordinador del Comité Científico
Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa.
México

LEO ALVARADO PEREA
Coordinador del Comité Técnico
Universidad Autónoma de Zacatecas.
México

PATRICIO VALADÉS PELAYO
Coordinador de Comité Técnico
Instituto de Energías Renovables, UNAM.
México

ALFONSO TALAVERA LÓPEZ
Coordinador de Arreglos locales Técnico
Universidad Autónoma de Zacatecas.
México

RUBÉN DORANTES RODRÍGUEZ
Coordinador de Relaciones Públicas
Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco.
México

Comité Científico

Coordinadores Generales

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza
Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa.

Dr. José Antonio Colín Luna
Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco.

Comité Científico Nacional

Dr. Héctor Puebla Núñez
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco

Dr. Patricio Javier Valadés Pelayo
Universidad Nacional Autónoma de México

Dra. Margarita González Brambila
Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco

Dr. Ruben Dorantes Rodríguez
Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco

Dr. Rafael Maya Yescas
Universidad Michoacan de San Nicolas de Hidalgo

Dra. Gladys Jiménez García
Instituto Tecnológico Superior de Pátzcuaro

Dr. Benito Serrano Rosales
Profesor Jubilado
Universidad Autonoma de Zacatecas.

Dr. Guadalupe Ramos Sánchez
Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa

Dr. Gregorio Guzmán González
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Dra. Ariadna Alicia Morales Pérez
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Dr. Lázaro Canizalez Dávalos
Universidad Autónoma de Zacatecas

Dra. Ana Karina Medina Mendoza
Universidad Autónoma Metropolitana

Dr. Rubén Vázquez Medina
Instituto Politécnico Nacional

Dr. Alfonso Talavera López
Universidad Autónoma de Zacatecas

Comité Científico Internacional

Dr. Claudio Zaror Z.
Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción, Chile.

Dr. P. R. Naren
School of Chemical & Biotechnology
SASTRA Deemed to be University, India.

Dr. Abhishek Dutta
Department of Chemical Engineering
Izmir Institute of Technology, Turquia.

Dr. Edgar Mauricio Morales Valencia
Centro de Investigaciones en Catálisis
Instituto Universitario de la Paz-UNIPAZ, Colombia.

Dr. Hugo de Lasa
Department of Chemical and Biochemical Engineering, Western University, Canadá.

Edwing Alexander Velasco Rozo
Universidad Industrial de Santander-UIS
Instituto Universitario de la Paz-UNIPAZ

Dr. Luis Alberto Ricárdez Sandoval
Chemical Engineering Department
University of Waterloo. Canadá.

Dra. Ilda O. Santos Mendoza
Centre R&D – ACC Automotive Cell Company

Comité Revisor

Dr. Sergio Antonio Gómez Torres
Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa

Dr. Israel Rangel Vázquez
Universidad de Guanajuato

Dra. Sandra Yazmín Arzate Salgado
Instituto de Ingeniería
Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. Carlos E. Arreola Ramos
Instituto de Energías Renovables,
Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. Víctor Sánchez Vázquez
Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa

Dr. Jhon Harrison Sierra Uribe
Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza
Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa.

Dr. José Antonio Colín Luna
Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco.

Dr. Héctor Puebla Núñez
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco

Dr. Patricio Javier Valadés Pelayo
Universidad Nacional Autónoma de México

Dra. Margarita González Brambila
Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco

Dr. Ruben Dorantes Rodríguez
Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco

Dr. Benito Serrano Rosales
Profesor Jubilado
Universidad Autonoma de Zacatecas.

Dr. Guadalupe Ramos Sánchez
Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa

Dr. Gregorio Guzmán González
Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa

Dr. Rafael Maya Yescas
Universidad Michoacan de San Nicolas de Hidalgo

Dra. Gladys Jiménez García
Instituto Tecnológico Superior de Pátzcuaro

Dra. Ariadna Alicia Morales Pérez
Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa

Dr. Lázaro Canizalez Dávalos
Universidad Autónoma de Zacatecas

Dra. Ana Karina Medina Mendoza
Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco

Dr. Rubén Vázquez Medina
Instituto Politécnico Nacional

Dr. Alfonso Talavera López
Universidad Autónoma de Zacatecas

Dra. Heidi Isabel Villafán Vidales
Instituto de Energías Renovables, UNAM

Dr. Miguel Gutierrez Limón
Instituto de Energías Renovables, UNAM

Dr. Jesús Isidro González Trejo
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco

Dr. Isaías Hernández Pérez
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco

Dr. Leopoldo Martínez Manuel
Instituto de Energías Renovables, UNAM

Dr. Gonzálo Alonso Ramos López
CICATA - QUERETARO, IPN

Dr. Miguel M. Aguilera Flores
Instituto Politécnico Nacional

Acerca del CIE-2023

El CIE2023 tiene como objetivo analizar, discutir y proponer proyectos de investigación básica y aplicada, desarrollo tecnológico y políticas en materia de energía.

Las temáticas que abarcará el Congreso son las siguientes:

- Fuentes convencionales de energía
- Fuentes renovables de energía
- Energía Eléctrica
- Uso eficiente de la energía
- Sustentabilidad
- Políticas públicas
- Cultura y Educación

Este congreso reúne a personalidades de los ámbitos industrial, académico y político del sector energético público y privado, con el objetivo de crear un espacio en que se logre la difusión del conocimiento, pero esencialmente la cooperación y vinculación de todos estos sectores. Esta vinculación pretende generar proyectos de gran envergadura que impactarán en el sector energético.

Información de la Sede

Zacatecas
seguro es para ti…

por su tierra llena de historia, sus olores a campo, su cielo más azul que ninguno, su sabor a tradición, su diversidad territorial que hace de este estado un lugar único, su cantera rosa que embellece cada uno de los rincones, por su plata que hace a este destino el más deslumbrante, por sus atractivos que van de lo cultural a la aventura y que destacan por su profesionalismo y gran variedad, por la calidez y generosidad de su gente y, sobre todo, por el amor que los zacatecanos le tenemos a nuestra tierra y a quienes nos visitan. Por eso y muchas cosas más, sabemos que Zacatecas seguro es para ti. ¡Bienvenido!

En este 2023 se lleva a cabo el 5to Congreso Internacional de Energía y la sede es la hermosa Ciudad de Zacatecas. En el corazón de esta hermosa Ciudad se encuentra el Teatro Fernando Calderón que pertenece a la Universidad Autónoma de Zacatecas. Este recinto, junto con el Centro Cultural Ciudadela del Arte albergan el evento académico más destacado de la Academia Mexicana de Energía A. C.

La Universidad Autónoma de Zacatecas es la Institución más importante y noble del Estado de Zacatecas. Su población está

constituida por alrededor de 50 mil personas entre, estudiantes, administrativos y académicos. Es el espacio artístico, cultural, científico y tecnológico del Estado de Zacatecas y sin duda resulta la Institución que más contribuye al desarrollo de la Entidad.

Por esto y por la vida académica que día a día se lleva a cabo en esta noble institución, Zacatecas les da la más cordial bienvenida esperando que su estancia sea de lo más placentero posible. Bienvenidos a la Universidad Autónoma de Zacatecas y a la hermosa Ciudad de Zacatecas, Patrimonio Cultural de la Humanidad.

Edificio de Rectoría de la Universidad Autónoma de Zacatecas

Índice

CIE2023-004	Diseño de un prototipo de humedal profundo como equilibrante ecológico para el tratamiento de aguas residuales en las zonas rurales
CIE2023-005	Al_2O_3 effect on NiWS/Al_2O_3-ZrO_2 catalysts used in the hydrodesulfurization of 4,6- dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization: preparation, characterization and evaluation
CIE2023-007	Study of carbon dioxide breakthrough curves in a fixed bed adsorption: isotherm and temperature effect
CIE2023-013	Estudio experimental comparativo del rendimiento térmico de colectores usando un banco de pruebas de calentadores solares planos construido en la UAM
CIE2023-015	Un enfoque basado en alianzas para el diseño óptimo de un sistema de cogeneración
CIE2023-017	Análisis hidrodinámico del proceso de decarburización en la fabricación de acero inoxidable
CIE2023-018	Digestión anaerobia mejorada por el efecto del pretratamiento químico al lirio acuático para la producción de energía
CIE2023-019	Influence of ph and promoter on the stability of Ni catalysts for H_2 production by biomass gasification
CIE2023-022	Implementación de control difuso para la optimización del crecimiento microalgal en un fotobiorreactor airlift
CIE2023-023	Optimización de un reactor solarfenton de la remoción de contaminantes en agua residual textil: efecto de la radiación
CIE2023-024	Método para la evaluación de riesgos en instalaciones industriales
CIE2023-026	Evaluación del efecto capacitivo en redes subterráneas de media tensión
CIE2023-031	Síntesis solvotermal de VS_2 para la reacción de evolución de hidrógeno en medio ácido
CIE2023-032	Análisis de ciclo de vida del tratamiento de aguas residuales domésticas en un reactor UASB y un SBR
CIE2023-033	Producción de bioetanol a partir de glucosa: modelado matemático

CIE2023-034	Momento de inercia en la fisura triangular diagonal cordal de un rotor
CIE2023-035	Producción de etanol a partir de residuos agroindustriales por células inmovilizadas de *Saccharomyces cerevisiae*
CIE2023-037	Efecto de la temperatura en la sorción de sulfametoxazol pon biomasa inactiva de *Rhizopus oryzae* CDBB-H-1877
CIE2023-038	Diseño e implementación de un banco de pruebas de un sistema de aerogeneración para túnel de viento
CIE2023-040	Análisis exergoeconómico al ciclo linde-hampson para la licuefacción de metano
CIE2023-041	La energía solar en el tratamiento de aguas residuales
CIE2023-042	Cultivo microalgal y análisis de la producción de metabolitos de alto valor bajo el concepto de biorrefinería.
CIE2023-046	Análisis de factibilidad de la implementación de un generador eléctrico en un extractor eólico.
CIE2023-049	Design of solar radiation educational material for measurement and analysis
CIE2023-051	Análisis de un sistema fotovoltaico mediante el rendimiento energético diario
CIE2023-052	Solar fuels production from CO_2 photoreduction
CIE2023-053	Licuefacción hidrotérmica solar de diferentes residuos lignocelulósicos
CIE2023-056	Estudio electroquímico y evaluación del desempeño energético de electrolitos redox a partir de compuestos orgánicos/iones metálicos para baterías de flujo ácido-base.
CIE2023-057	Generación de hidrógeno en la lixiviación de concentrado de calcopirita
CIE2023-061	Producción de biodiesel a partir de la transesterificación de aceites vegetales usados de cocina por medio del desarrollo de catalizadores ácidos heterogéneos
CIE2023-064	Cinéticas de crecimiento de *Rhyzopus oryzae* para la producción de etanol en una columna de burbujeo

CIE2023-067	Generación de hidrógeno durante el tratamiento de aguas residuales ganaderas por medio de un proceso fotocatalítico
CIE2023-070	Cogeneración para desalinización nuclear en el Perú con reactores nucleares pequeños (SMR)
CIE2023-071	Design and instrumentation of a furnace for high-temperature thermochemical processes
CIE2023-073	Nanopapel de celulosa bacteriana con potencial aplicación en ingeniería energética
CIE2023-074	Thermochemical energy storage for concentrating solar power plants and effects on the kinetics reaction using different inert gas
CIE2023-077	Analysis and evaluation of reactivity of carbonate and metal oxide composites for thermochemical energy storage
CIE2023-078	Thermal evaluation of sustainable materials based on fibre reinforced composites
CIE2023-079	Modelado de la cinética reactor de gasificación de biomasa
CIE2023-081	A generalized pseudo-continuous model for single-phase flow in a packed bed reactor with a low dt/dp
CIE2023-082	Derivation of an effective medium model for the xylitol production with immobilized microorganisms
CIE2023-085	Evaluación del impacto ambiental, energético y económico en proyectos de generación distribuida de tipo eléctrico y calentamiento solar en Tulancingo, Hidalgo y San Miguel de Allende, Guanajuato
CIE2023-094	Diseño óptimo de ciclo Rankine orgánico considerando operaciones fuera de la red
CIE2023-095	Caracterización e hidrólisis de bagazo de agave para la producción de azúcares
CIE2023-098	The prospective of the market of electric vehicles in Mexico: update 2023
CIE2023-099	Un sistema de calidad para la innovación en el área de energías

CIE2023-101	External reactivity with two-phase flow effects in molten salt reactors
CIE2023-102	Comparación de modelos de turbulencia para el cálculo del k_{la} en un biorreactor airlift mediante CFD
CIE2023-103	Evaluación del impacto ambiental de la lixiviación in-situ en el ciclo del uranio
CIE2023-104	Análisis energético de una central térmica ultra supercrítica de 1000 MW
CIE2023-106	Análisis comparativo de dos metodologías para determinar la relación de presiones del compresor de baja presión de la turbina gas aeroderivada GE-LMS100
CIE2023-107	Análisis termodinámico de un eyector con vapor de agua como fluido de trabajo
CIE2023-108	Efecto de la velocidad del aire y recirculación en un secador solar
CIE2023-109	Producción de estireno a partir de residuos de poliestireno expandido mediante un proceso de pirólisis catalítica
CIE2023-111	Análisis termodinámico del proceso linde para licuar hidrógeno
CIE2023-112	Effective model for two-dimensional flow in the saturated zone of an aquifer
CIE2023-126	Estudio de fenómeno de histéresis en celdas solares de perovskita 2d/3d
CIE2023-129	Unprotected transient analysis in lead-cooled fast reactor
CIE2023-132	Pequeñas turbinas eólicas de eje vertical para aplicaciones urbanas
CIE2023-134	Multi-scale modelling of a packed bed reactor for the oxidative dehydrogenation of ethane
CIE2023-135	Estudio de los dispositivos eléctricos utilizados en autos eléctricos: estado del arte.
CIE2023-136	Subestaciones eléctricas para parques marítimos
CIE2023-138	Multiscale analysis of fluid dynamics for development of pseudocontinouos models in packed bed for different packed geometry with low dt/dp apply to solid-gas biorreactions

CIE2023-139	Deshidrogenación oxidativa de propano con catalizadores de silicatos mesoporosos dopados con vanadio utilizando CO_2 como agente oxidante: efecto del contenido de vanadio
CIE2023-140	Deshidrogenación de propano hacia propileno con catalizadores de Pt-Sn soportados en titanosilicatos mesoporosos: efecto del contenido de titanio
CIE2023-141	Forecasting model for electrical demand in wholesale electricity market in Mexico
CIE2023-142	Análisis termodinámico del hidrotratamiento de moléculas modelo de bioaceite para la obtención de biocombustible de aviación
CIE2023-143	Hidrotratamiento de eugenol a bioturbosina mediante catalizadores bifuncionales bimetálicos base Ni:efecto de la relación Si/Zr
CIE2023-144	Obtención de biocombustibles a partir del hidrotratamiento de la mezcla aceite vegetal residual-bioaceite
CIE2023-145	Modelamiento de la captura de CO_2 empleando adsorbentes micro y mesoporosos
CIE2023-146	Hidrodesoxigenación de un bioaceite mediante catalizadores base ni en SBA-15 modificada con titania
CIE2023-147	Adsorción de compuestos azufrados presentes en diésel empleando SBA-15 modificada con Zr y Cu
CIE2023-148	Adsorción de CO_2 en SBA-15 modificada con tierras raras y alcalinotérreos
CIE2023-149	Adsorción de CO_2 sobre zeolita 13X: una metodología para la estimación de parámetros de los modelos Langmuir y Toth
CIE2023-151	Evaluación de biocarbones en cátodo de una celda de combustible microbiana en la producción de bioenergía
CIE2023-154	Síntesis de perovskitas La-Mn-Ni con microondas para las reacciones electroquímicas del oxígeno
CIE2023-155	Control robusto de hidrógeno por cianobacterias
CIE2023-157	Ahorro de energía en la manufactura de productos
CIE2023-159	Diseño de un proceso continuo de producción de biodisel a partir de lipidos residuales animales y vegetales residuales

CIE2023-160	Producción de espirulina a partir de la biomasa *de Arthrospira platenesis*
CIE2023-161	Producción de hidrógeno a partir de boro hidruro de sodio
CIE2023-162	Aprovechamiento del biogás crudo obtenido del proceso biológico del tratamiento de aguas residuales en una planta de concentrados de bebidas
CIE2023-163	Caracterización experimental y numérica del consumo de potencia de un reactor electroquímico de cilindros rotatorios
CIE2023-164	*Degradación de Atrazina por Pycnoporus* cinnabarinus utilizando O. ficus indica como cosustrato
CIE2023-166	Hidrodesulfuración de fracciones de gasóleo primario utilizando NiMoW/G−Al_2O_3 como catalizador
CIE2023-167	Biodiesel production by transesterification of canola oil using Sr-K doped CaO catalysts derived from calcined eggshell
CIE2023-168	Análisis técnico económico de un generador de hidrógeno activado por energía solar fotovoltaica
CIE2023-170	Estudio cinético de la hidrodesoxigenación de fenol sobre catalizadores de CoMoS soportados en óxidos mixtos
CIE2023-191	Outlook for electric cars in Mexico to 2050
CIE2023-193	Producción de energéticos Alternativos a partir de gas de síntesis
CIE2023-194	Diseño y construcción de celdas fotovoltaicas (DSSC) con materiales alternativos al vidrio conductor, y sensibilizadas con colorante de tuna roja
CIE2023-220	Nexo agua-energía-carbón en el diseño de sistemas energéticos a nivel regional
CIE2023-224	Impacto ambiental de la inteligencia artificial: el caso del CHATGPT-3

CIE2023-235	Parametric estimation of a dynamic model for optimization and control of a generator-condenser integrated to absorption heat transformer
CIE2023-236	Diseño e implementación de un modelo de predicción para las tasas de deforestación en la península de Yucatán mediante minería de datos
CIE2023-238	Thermodynamic analysis for the production of propene using two reactors in series
CIE2023-239	Simulación matemática del combustor de un proceso de combustión en ciclos químicos
CIE2023-240	Producción de hidrógeno por reformado de etanol en una planta piloto evaluando el catalizador Ni-Co/HDT WOx
CIE2023-402	Diseño de una turbina eólica vertical de proporciones aueras y su evaluación por simulación CFD
CIE2023-403	Remoción de CO_2 de un gas de combustión mediante la tecnología de absorción por secado por aspersión
CIE2023-501	Optical design of secondary mirrors for homogenizing the concentrated solar flux on tubular solar receivers

Septiembre,2023

ID: CIE2023-004

Diseño de un prototipo de humedal profundo como equilibrante ecológico para el tratamiento de aguas residuales en las zonas rurales

DAGOBERTO RUIZ ROSAS [1], LAURA ALICIA PANIAGUA SOLAR [1], ENRIQUE DE LA FUENTE MORALES [1], CELIA RAMÍREZ RAMOS [1], NALLELY TÉLLEZ MÉNDEZ [1] Y MARÍA TERESA ZAYAS PÉREZ [2]

[1]Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias de la Electrónica, Av. San Claudio s/n, Puebla, Puebla, 72000, México
[2]Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Centro de Química ICUAP, Av. San Claudio s/n, Puebla, Puebla, 72000, México

Autor de Correspondencia: Dagoberto Ruiz Rosas (e-mail: dagoberto.ruizr@alumno.buap.mx).

RESUMEN A nivel nacional el 60% de las aguas provenientes de los sistemas de drenaje reciben un tratamiento, en muchos casos las plantas de tratamiento no operan de forma correcta o se encuentran en estado de abandono, debido principalmente a los altos costes de mantenimiento. Esto provoca un grave impacto a nivel ambiental, en la salud de las personas y en el abastecimiento de agua potable al no poder reutilizar el agua tratada. Una tecnología que puede ayudar a resolver esta problemática son los humedales artificiales, los cuales son sistemas que permiten la remoción de contaminantes gracias a los procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren en un humedal. Su bajo coste de construcción y mantenimiento los hace una alternativa viable para comunidades rurales donde no haya una planta de tratamiento convencional. En el presente trabajo se diseña un prototipo de humedal profundo para comunidades rurales usando y complementando metodologías de diseño, partiendo de datos recolectados de un municipio del sur del estado de Puebla.

PALABRAS CLAVE: Humedales, plantas de tratamiento, sustentabilidad, prototipo, equilibrio ecológico.

1. INTRODUCCIÓN

Los humedales artificiales son sistemas que emulan el funcionamiento de un humedal natural, los cuales son ecosistemas de transición entre un medio terrestre y un medio acuático, que han sido definidos como los filtros de la naturaleza, al encargarse de la filtración de sedimentos y fijación de nutrientes.

Los primeros estudios realizados a sistemas artificiales provienen de la década de 1950 en Alemania, donde se pusieron a prueba diversas metodologías para aumentar la eficiencia de remoción de contaminantes de un humedal natural. Pronto estos diseños se empezaron a aplicar en toda Europa, para luego ser utilizados en Estados Unidos, donde resultaron ser una alternativa a una planta de tratamiento convencional [1].

Los mecanismos de remoción de contaminantes en un humedal artificial son principalmente mediante métodos físicos, químicos y biológicos. Los métodos físicos son la remoción de sustancias solidas suspendidas mediante el uso de gravas y arenas de diferentes tamaños, así como la sedimentación de estos sólidos. Los métodos químicos son las reacciones que ocurren para la eliminación de nutrientes como nitrógeno o fosforo, las cuales comúnmente son procesos de oxidación que permiten la destrucción de virus y bacterias patógenas. Finalmente, los métodos biológicos incluyen aquellos procesos donde se ven implicados seres vivos, como bacterias, algas y plantas, las cuales se encargan de absorber nutrientes y de ayudar a la sedimentación y precipitación de contaminantes [2].

Los humedales artificiales se pueden clasificar de acuerdo con el flujo del agua dentro de ellos, así tenemos humedales de flujo superficial y humedales de flujo subsuperficial o profundos. En los humedales de flujo superficial, el agua fluye en la superficie y está en contacto con la atmosfera, la

vegetación usada en este tipo de humedales es del tipo flotante, como lirios. Mientras que los humedales profundos son aquellos donde el agua fluye por debajo de la superficie del sustrato y está en contacto con las raíces de la vegetación, como carrizos o juncos [3]. Además de estas diferencias en el flujo del agua, los humedales de flujo superficial y los humedales profundos tienen diferencias en cuanto a la eficiencia en la remoción de contaminantes, siendo que los de flujo superficial son mejores para la remoción de fosfatos y los profundos son mejores en la remoción de nitrógeno [4].

Para diseñar un humedal artificial se necesitan conocer datos como caudal de entrada, temperatura media, concentración de contaminantes de entrada y de salida [5], estos datos nos ayudan a crear un diseño adaptado a las condiciones específicas del sitio de construcción. Existen diferentes metodologías de diseño, las cuales permiten obtener las dimensiones necesarias para la remoción de contaminantes deseada. Para este trabajo se tomaron en cuenta dos metodologías diferentes, la planteada por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) y la planteada por los investigadores Kadlec y Knight. La metodología de la EPA se basa en un modelo de cinética de primer orden, considera a los humedales como un reactor de flujo a pistón y plantea principalmente la remoción de la DBO_5. Con esta metodología se puede obtener diversas características físicas del humedal como profundidad, ancho, largo, área de tratamiento y tiempo de residencia, pero tiene como desventaja el no contemplar la remoción de otros contaminantes, la ecuación principal de este modelo es la Ecuación (1).

$$A_s = \frac{Q(\ln C_0 - \ln C_e)}{K_{v,T} D_M} \quad (1)$$

Donde

- A_S = Área superficial del humedal m^2
- Q = Caudal de entrada, m^3/d
- C_0 = Concentración de DBO en afluente mg/L
- C_e = Concentración de DBO en efluente mg/L
- $K_{v,T}$ = Constante cinética de primer orden, d^{-1}
- D_m = Propuesta de profundidad del lecho, m
- n = Porosidad del medio

El modelo propuesto por Kadlec y Knight por su parte considera a los humedales artificiales como un sistema biológico donde la actividad de los microorganismos produce materia orgánica nueva, que empeora el rendimiento de los humedales con el tiempo. Este modelo solo permite obtener el área de tratamiento, para diversos contaminantes, teniendo un área diferente de acuerdo con el contaminante a remover. La Ecuación (2) permite obtener el área de tratamiento para un determinado contaminante.

$$A_s = \frac{365 * Q}{K_T} * \ln\left(\frac{C_0 - C^*}{C_e - C^*}\right) \quad (2)$$

Donde:

- A_S = Área superficial del humedal m^2
- Q = Caudal de entrada, m^3/d
- C_e = Concentración del efluente deseada, mg/L
- C_0 = Concentración del afluente, mg/L
- C^* = Concentración de fondos, mg/L
- K_T = Constante de primer orden dependiente de la temperatura, m/año

2. METODOS Y MATERIALES

Para diseñar el prototipo se usaron datos obtenidos a través de análisis fisicoquímicos y consulta de documentación del sistema de agua potable del municipio de Tehuitzingo, Puebla. Este municipio al contar con una planta de tratamiento de agua residual en abandono es un ejemplo de otras comunidades similares donde la descarga de aguas residuales en cuerpos de agua superficiales ha conllevado a la contaminación de estos y a un impacto negativo en la salud de las personas.

2.1. Toma de muestras

La obtención de agua residual, tanto para la caracterización inicial del agua, así como para alimentar el prototipo, se realizaron en una barranca del municipio de Tehuitzingo, donde una tubería en malas condiciones descarga el agua residual sin tratar, como se muestra en la Figura 1.

FIGURA 1. Sitio de toma de muestra para análisis fisicoquímicos y alimentación de prototipo.

2.2. Análisis fisicoquímicos

Las muestras obtenidas tanto del agua residual, como del agua de salida del humedal fueron trasladadas del sitio de estudio al Laboratorio de Química Ambiental del ICUAP, en Ciudad

Universitaria en la ciudad de Puebla, siguiendo las recomendaciones para el traslado de muestras de mantenerlas a una temperatura de 20 °C.

Una vez en el laboratorio, se llevaron a cabo los siguientes análisis fisicoquímicos:

- Demanda Bioquímica de Oxigeno (DBO_5)
- Demanda Química de Oxigeno (DQO)
- Concentración de Nitrógeno total
- Concentración de Fosfatos
- Concentración de Sustancias Solidas en Suspensión
- pH
- Conductividad eléctrica
- Concentración de Oxígeno Disuelto

Para el control de rendimiento del prototipo solo se tomaron en cuenta los parámetros de DBO_5, DQO, nitrógeno total, fosfatos y sustancias solidas en suspensión. La caracterización completa del agua se realizará solo al inicio y final del periodo de funcionamiento del humedal.

3. RESULTADOS

3.1. Construcción del prototipo

La construcción del prototipo se llevó a cabo *in situ*, para tener un comportamiento lo más cercano a las condiciones reales de temperatura y humedad, así como para un fácil acceso al agua residual para alimentar el prototipo.

Lo primero que se realizo fue una toma de muestra del agua residual a tratar, con el fin de definir las concentraciones de contaminantes presentes y poder compararlas con las concentraciones máximas permitidas por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, los resultados de estos análisis se muestran a continuación en la Tabla 1.

TABLA 1. Comparación con la Norma NOM 001 SEMARNAT 2023 y los indicadores de calidad de agua de la SEMARNAT

Parámetro	Concentración agua residual	Concentración máxima permitida	Clasificación
DQO	1055 mg/l	210 mg/l	Fuertemente contaminada
DBO_5	750 mg/l	DBO < 3	Fuertemente contaminada
SST	457 mg/l	84 mg/l	Fuertemente contaminada
Nt	127 mg/l	35 mg/l	Fuertemente contaminada
Fosforo	57.3 mg/l	21 mg/l	Fuertemente contaminada
pH	6.9	6 - 9	Dentro del rango
Oxígeno disuelto	0 %	OD >70 % y OD <110%	Fuertemente contaminada

El caudal de entrada se obtuvo mediante una consulta con el gobierno municipal, que facilito un permiso de descarga de agua residual, el cual es de 715000 l/d. La temperatura media se obtuvo revisando datos de estaciones meteorológicas del estado. Con estos datos se procedió a realizar los dimensionamientos para el prototipo, usando la metodología de Kadlec y Knight para obtener el área de tratamiento, mientras que la metodología de la EPA se usó para obtener las dimensiones del humedal. El área de tratamiento para los principales contaminantes, tomando en cuenta los resultados obtenidos en la caracterización inicial, se muestra en la Tabla 2.

TABLA 2. Área de tratamiento por contaminante

Contaminante	Área de tratamiento necesaria
Nitrógeno total	13471 m^2
Fosforo total	30823 m^2
DBO_5	4738 m^2

Se eligió el área correspondiente al parámetro de nitrógeno, debido a que cubre el área necesaria para el tratamiento de la DBO_5.

Posteriormente se calculó una escala con los resultados anteriores para construir el prototipo. Para esto se modificó el caudal de entrada en función de la escala elegida para el caso del área de tratamiento y para las dimensiones se modificó la profundidad del medio. De esta forma se tienen los resultados de la Tabla 3.

TABLA 3. Escalas aplicadas en el caudal de entrada y su relación con el área de tratamiento

Escala	Caudal de entrada	Área de tratamiento
1:1	715000 l/d	13,471 m^2
1:100	7150 l/d	134.71 m^2
1:1000	715 l/d	13.471 m^2
1:10000	71.5 l/d	1.3472 m^2
1:100000	7.15 l/d	0.1347 m^2

Se eligió la escala más pequeña, para poder cubrir el caudal de agua residual de manera sencilla. Una vez obtenida el área de tratamiento, se calcularon las dimensiones del humedal usando el modelo de la EPA, lo cual arrojo como resultado un ancho de 3.87 m, un largo de 0.034 m y una profundidad de 0.25 m. Se observó que estas dimensiones no son aplicables a la realidad, ya que se tiene una discrepancia entre el largo y el ancho, por lo que se decidió ocupar dimensiones que cumplan con el área de tratamiento y que tengan una relación 2:1, la cual es la relación que se sugiere para un mejor desempeño

hidráulico. Las nuevas dimensiones por lo tanto son un largo de 0.38 m y un ancho de 0.36 m, para poder obtener la relación deseada se harán 2 celdas de 0.38 m de largo por 0.18 m de ancho y 0.25 m de profundidad. Recalcando que el largo de las zonas de entrada y de salida son independientes de la zona de tratamiento y no tienen afectación en el comportamiento del humedal. Se puede observar un diagrama del sistema en la Figura 2.

Se ocuparon celdas de PVC de 50 litros de capacidad para la construcción del humedal, teniendo un depósito de agua residual de la misma capacidad, el sistema de tratamiento y un recipiente para la recolección del agua ya tratada. Además, se colocó un recipiente que tiene la función de vaso de control de nivel de agua, que permite que el nivel del agua dentro del humedal permanezca por debajo de la superficie del sustrato. Para la alimentación del humedal, se instaló un sistema de riego de goteo que logra un caudal de 7 l/d.

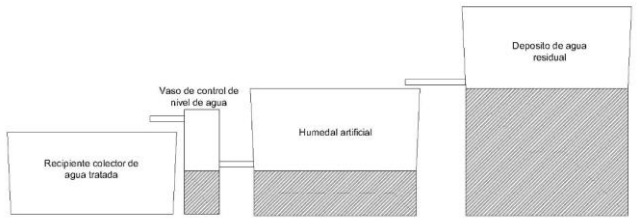


FIGURA 2. Diseño propuesto de humedal artificial.

Para la construcción del humedal se utilizó grava de 4 mm de diámetro, arena fina y tepezil para la zona de tratamiento, así como piedras de 50 a 70 mm de diámetro para la zona de entrada y salida. Las plantas usadas son un carrizo de la especie *Arundo donax*, estas plantas fueron recolectadas en la zona de estudio y por tanto están adaptadas a las condiciones climáticas del lugar. Para dividir las celdas de tratamiento se utilizó una lámina de policarbonato, material usado también en el vaso de control de nivel de agua.

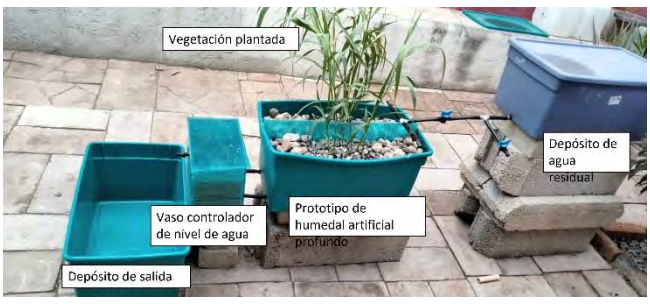


FIGURA 3. Prototipo de humedal artificial profundo.

La operación del humedal se inició con alimentación de agua de lluvia, con la finalidad de que las plantas se acostumbraran al sustrato, este periodo de acondicionamiento duro 2 semanas, hasta que empezaron a surgir nuevos brotes.

3.2. Análisis fisicoquímicos

Una vez que el periodo de acondicionamiento acabo, se inició con la alimentación de agua residual. El periodo de prueba se planteó en 2 meses, de finales de julio a septiembre, teniendo 6 análisis fisicoquímicos cada 2 semanas, así como una caracterización completa del agua, al inicio y al final. Hay que destacar que el periodo de prueba coincidió con la época de lluvia en el sitio de estudio, esto afecto a la concentración de contaminantes en el agua residual, que mostro una reducción en la concentración en comparación con la caracterización inicial del agua.

Los análisis que se obtuvieron se muestran de acuerdo a la prioridad del diseño.

Nitrógeno: La Figura 4 muestra el nivel de remoción de nitrógeno el cual fue el esperado de acuerdo con lo calculado, el porcentaje de remoción máximo fue del 94.6%, teniendo una concentración por debajo del límite permisible según la NOM-001-SEMARNAT.

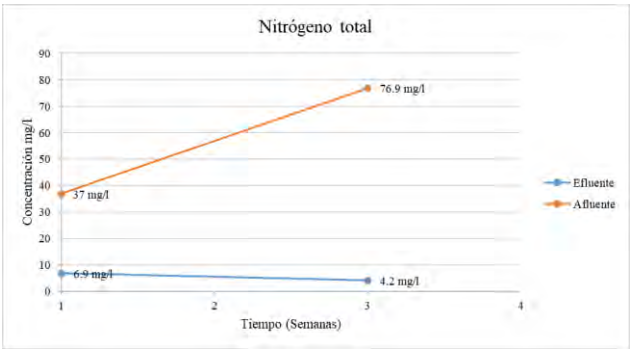


FIGURA 4. Concentración de nitrógeno total en el efluente y en el afluente.

Fosfatos: La remoción de fosfatos fue la esperada debido a que en un humedal profundo este contaminante siempre excede los limites permisibles. Los humedales profundos como ya se mencionó anteriormente tienen una gran deficiencia en este tipo de remociones ya que estos no son muy eficientes a la hora de remover este tipo de contaminantes. Sin embargo, se lograron porcentajes de remoción de hasta el 69.1% como se observa en la Figura 5.

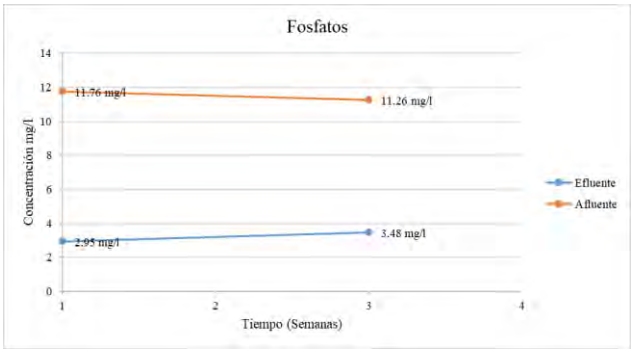


FIGURA 5. Concentración de fosfatos en el efluente y en el afluente.

Demanda Química de Oxigeno (DQO): La DQO mostro un porcentaje de remoción bajo, con un máximo de solo 52.9%, cabe mencionar que este análisis se realizó con un intervalo de 3 semanas y que aún sigue en proceso. La Figura 6 muestra la concentración de DQO en el efluente y en el afluente.

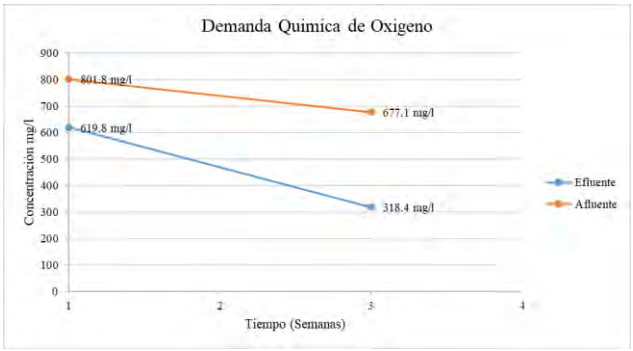


FIGURA 6. Concentración de DQO en el efluente y en el afluente.

Demanda Bioquímica de Oxigeno (DBO_5): El porcentaje máximo de remoción de DBO_5 fue de 53.3%, similar al valor de remoción de DQO.

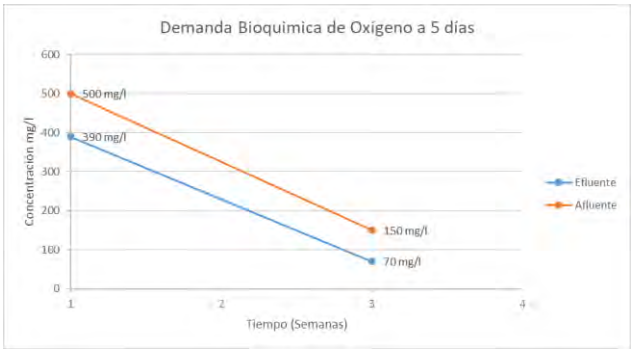


FIGURA 7. Concentración de DBO_5 en el efluente y en el afluente.

6. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos hasta el momento con el diseño del prototipo muestran la eficiencia de este tipo de sistemas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las lluvias presentes durante el periodo de prueba han afectado en la concentración del agua residual, disminuyendo la concentración de contaminantes en esta. Por otra parte, la baja capacidad de remoción de DBO_5 y DQO se explica por el poco desarrollo del sistema de raíces de la vegetación plantada, y se espera que mejore con el tiempo.

Los parámetros de los contaminantes en el agua tratada están por abajo del límite máximo permisible por la NOM-001-SEMARNAT, por lo que ya no representan un riesgo a la salud ni un impacto negativo al medio ambiente. El agua tratada puede ocuparse en actividades como riego en agricultura, actividades industriales o para su descarga en cuerpos de agua superficiales. Esto confirma la utilidad de un humedal artificial para solucionar la problemática del tratamiento de aguas residuales en zonas rurales, al tener un tratamiento que cumple con la normatividad y que es de bajo costo de construcción, fácil mantenimiento da la oportunidad de tener una mejor calidad de vida y un medio ambiente sano.

Al realizar los cálculos se encontró que estos no están adecuados para un área pequeña, por lo que una revisión más exhaustiva de las fórmulas podría ayudar en el diseño de humedales artificiales pequeños, para poder tener buenos resultados en la remoción de contaminantes.

Los humedales artificiales son un medio económico, ergonómico, sustentable y eficiente para suplir o adecuarse como un segundo tratamiento en las plantas de aguas residuales que requieren de mayor mantenimiento e inversión. Los humedales artificiales son presentados como arquitectura biomimética acorde a las condiciones de los lugares en donde se construyen, generando si se requiere subproductos como el biogás o biofertilizantes.

REFERENCIAS

[1] R. H. Kadlec and S. D. Wallace, *Treatment wetlands*. CRC Press, 2009.

[2] I. Arias, A. Carlos, and H. Brix, "Humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales," *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, Bogotá, 2003.

[3] Comisión Nacional del Agua, *Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento Diseño de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Municipales: Humedales Artificiales*. 2015. [Online]. Available: www.conagua.gob.mx

[4] M. Romero-Aguilar, A. Colín-Cruz, E. Sánchez-Salinas, and M. Laura Ortiz-Hernández, "Tratamiento de aguas residuales por un sistema piloto de humedales artificiales: evaluación de la remoción de la carga orgánica," *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 2009.

[5] A. T. Jaume and J. Rabat Blázquez, "Análisis de los modelos de diseño de los sistemas naturales de depuración," 2016.

Septiembre, 2023

ID: IEC2023-005

Al_2O_3 effect on NiWS/Al_2O_3-ZrO_2 catalysts used for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization: preparation, characterization and evaluation

GERARDO CHAVEZ-ESQUIVEL[1]*, HUMBETO CERVANTES-CUEVAS[1], JESUS ANDRES TAVIZÓN-POZOS[2], JULIO CESAR GARCÍA-MARTÍNEZ[3], LAURA ANNETTE ROMERO DE LEÓN[4], JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA[5]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Azcapotzalco, CDMX, 02128, México
[2]Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, Hidalgo,42184, México.
[3]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Miguel Hidalgo, CDMX, 11340, México.
[4]Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias Químicas y Maestría en Ciencias de la Ingeniería, Ejido La Escondida, Zacatecas, 98160, México.
[5]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Iztapalapa, CDMX, 09340, México

*Autor de correspondencia: Gerardo Chávez Esquivel (gce@azc.uam.mx).

RESUMEN En este trabajo, se investigó el efecto de la concentración de Al_2O_3 en la hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) empleando catalizadores NiWS/Al_xZr_{100-x}. Se utilizó el método sol-gel cambiado la concentración de Al_2O_3 para sintetizar los soportes Al_xZr_{100-x}. Los catalizadores NiWS/Al_xZr_{100-x} se prepararon con metatungstato de amonio hidrato y nitrato de níquel (II) hexahidrato mediante impregnación incipiente secuencial, calcinación y activación con H_2S/H_2. Los catalizadores se evaluaron en la HDS de 4,6-DMDBT sobre una base cinética de pseudoprimer orden. En la fase óxido, los catalizadores presentaron especies de Ni y W en coordinación tetraédrica (td) y octaédrica (oh), prevaleciendo las especies oh en función de la cantidad de Al_2O_3. Esto evitó la incorporación de níquel en las redes de soporte Al_2O_3-ZrO_2. En la fase sulfuro, la coordinación (oh) de los catalizadores y las especies superficiales WO_X promovieron la formación de fases WS_2 y NiWS en el paso de activación, lo que favorece el rendimiento de la reacción. Los resultados catalíticos indican que la ruta de desulfuración directa (DSD) es predominante, siendo la velocidad de reacción inicial más alta la mostrada por el catalizador NiWS/$Al_{75}Zr_{25}$. Se encontró una correlación directa entre valores bajos de relación hidrogenación/DSD y altas concentraciones de Al_2O_3.

PALABRAS CLAVE Hidrodesulfuración; 4,6-dimetildibenzotiofeno; soporte Al_2O_3-ZrO_2, catalizadores NiWS, interacción metal-soporte

I. INTRODUCCIÓN

La normas y regulaciones internacionales apuntan a la producción de diésel con ultra bajo contenido de azufre (ULSD <15ppm de S), obligando al sector industrial a incrementar el rendimiento de las unidades de hidrotratamiento (HDT). Dentro del HDT, la hidrodesulfuración (HDS) es un proceso químico catalítico ampliamente utilizado para eliminar azufre de diferentes corrientes de crudo [1]. La conversión de compuestos refractarios de azufre, como el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), representa uno de los factores limitantes para alcanzar los HDS en los niveles de ULSD. En consecuencia, se necesitan materiales catalíticos mejorados que sean capaces de eliminar compuestos refractarios de manera más eficiente. Convencionalmente, en el proceso HDS se utilizan catalizadores de CoMo y NiMo sulfurados soportados en Al_2O_3, mientras que el catalizador NiW/Al_2O_3 es menos común. Es sabido que el rendimiento de los catalizadores depende en gran medida de la naturaleza del soporte. Según Tøpsoe et al., la actividad catalítica se atribuye a la

formación de la especie Co-Mo-S soportados en γ-Al_2O_3 que pueden asociarse con estructuras del tipo: "Co(Ni)MoS-I" y "Co(Ni)MoS-II" donde el Co o Ni están decorando la laminilla de MoS_2, esta fase es la responsable de un alto rendimiento catalítico en reacciones de HDS [2].

En este sentido, Mo y W son homólogos estructurales, lo que implica que comparten propiedades fisicoquímicas similares y pueden ser un buen catalizador en reacciones de HDS. El sistema NiW tiene una capacidad de hidrogenación superior que NiMo y proporciona un gran potencial para su implementación en procesos HDS profundos [3].

Sin embargo, el sistema NiW/Al_2O_3 presenta interacciones metal-soporte que limitan la formación de la fase activa, denominada "Ni-W-S". En particular, la formación de fuertes interacciones WO-Al dificultan la sulfuración y formación de la fase activa, mientras que la alta afinidad entre los iones Ni^{2+} y las vacantes superficiales de Al^{3+} en el soporte limitan la disponibilidad del metal promotor, limitando la decoración de los bordes de las laminillas de WS_2 [4]. La naturaleza del soporte está estrechamente relacionada con la génesis de la fase activa (metal-promotor). Además, la concentración de los sitios activos, así como la forma del cristalito de WS_2, pueden variar con los potenciales químicos en la atmósfera reactiva sobre la superficie [5]. Por tanto, la evaluación de nuevos soportes es útil en el sentido de condicionar dichas propiedades. Por ejemplo, NiMo y CoMo soportados en Al_2O_3-ZrO_2 para HDS evidenciaron que la incorporación de ZrO_2 mejoró la dispersión y reducibilidad del sistema Al_2O_3-ZrO_2, en comparación con el Al_2O_3, obteniendo la máxima actividad en soportes con bajo contenido en ZrO_2 (5-10% molar). [6-8]. Alvarez-Amparán y Cedeño-Caero estudiaron la desulfuración oxidativa de dibenzotiofeno con catalizadores VO_X/Al_2O_3-ZrO_2 con la intención de aumentar la dispersión de especies vanadio y la actividad de estos catalizadores en presencia de H_2O_2 o hidroperóxido de terbutilo como agentes oxidantes. La combinación de Zr/V_2O_7 con especies de vanadio oxidadas actúa como promotor de las especies V en el soporte, mejorando la dispersión de las especies, evitando la aglomeración de estas y favoreciendo así la actividad catalítica [9].

En general, los óxidos mixtos usados como soportes ofrecen varias ventajas, como áreas superficiales específicas, grandes tamaños de poro, dentro del rango de materiales mesoporos (2 y 15 nm). Este tipo de soportes meso estructurados tienen segregación de fases y han sido estudiados extensamente como soportes de catalizadores en diversas reacciones de HDS. En este sentido, Escobar et al., reportaron la síntesis sol-gel de óxidos mixtos Al_2O_3-ZrO_2 donde se encontraron conformaciones estructurales que podrían dar lugar a efectos sinérgicos o a la combinación de propiedades superficiales de ambos óxidos que permitirían modular la interacciones metal-soporte y para beneficiar la eficiencia catalítica de sistemas NiW [10].

Por lo tanto, en este trabajo se investigó el efecto de la concentración de Al_2O_3 en catalizadores de NiWS soportados en Al_2O_3-ZrO_2 sintetizados vía sol-gel para comprender la influencia del soporte en el origen de la fase activa y su relación con la actividad catalítica en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

II. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de los catalizadores

Los soportes binarios Al_xZr_{100-x} con diferentes concentraciones de Al_2O_3 (denominados Al_xZr_{100-x}, donde x es el % en peso de Al_2O_3 = 25, 50, 75 y 100) fueron sintetizados mediante la técnica sol-gel. La Tabla 1 muestra los resultados texturales de los soportes Al_xZr_{100-x} informados anteriormente [11]. Con base en el área de superficial, cada soporte fue impregnado con 2.8 W átomos·nm^{-2} usando hidrato de metatungstato de amonio ($(NH_4)\cdot 6W_{12}O_{40}\cdot xH_2O$; 99.9% Aldrich) como precursor. Posteriormente se realizó la impregnación de níquel utilizando la siguiente relación atómica Ni/(Ni+W)=0.41 con el precursor nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$; 99.9 %, J. T. Baker). Los catalizadores húmedos se dejaron reposando a temperatura ambiente durante 24 h; posteriormente, los catalizadores se secaron durante 12 h a 120 °C y se calcinaron a 400 °C durante 4 h.

TABLA 1. Propiedades texturales de los soportes Al_2O_3-ZrO_2, valores tomados de Chavez-Esquivel et al. [11].

Soportes	S_{BET}	V_P	D_p
-	[$m^2\cdot g^{-1}$]	[$cm^3\cdot g^{-1}$]	[nm]
Al_0Zr_{100}	43	0.12	9.4
$Al_{25}Zr_{75}$	317	1.22	3.4
$Al_{50}Zr_{50}$	329	0.76	3.8
$Al_{75}Zr_{25}$	284	1.73	3.4
$Al_{100}Zr_0$	273	0.75	9.4

2.2 Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x} se caracterizaron mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS UV-vis) en un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 35 equipado con una esfera integradora. Los espectros se registraron en porcentaje de reflectancia, 200-500 nm de longitud de onda

a una velocidad de escaneo de 120 nm·min^{-1} usando MgO como referencia. Los espectros Raman se llevaron a cabo mediante un equipo de microscopio Raman Thermo Scientific DXR con un objetivo de 50x, un láser de He-Ne de 2 mW con excitación láser de 532 nm y un monocromador de rejilla de 1800 líneas/nm con un detector de dispositivo de carga acoplada (CCD), donde los catalizadores se cargaron sobre portaobjetos de vidrio, se tomaron 3 puntos diferentes por muestra, luego se realizó un promedio. Los experimentos de reducción de temperatura programada (TPR) se realizaron ex situ desde el reactor catalítico. Se activó un peso conocido (250 mg) del precursor hidratado mediante calentamiento a una velocidad de 15 °C·min^{-1} desde temperatura ambiente hasta 900 °C bajo un flujo de 60 ml·min^{-1} de H_2/Ar (10% v/v). La tasa de calentamiento de 10 °C·min^{-1} desde temperatura ambiente hasta 900 °C; el consumo de hidrógeno se midió mediante un detector de conductividad térmica (TCD) con un sistema Altamira AMI-80. Los materiales calcinados se cargaron en un reactor de cuarzo en forma de U y se pretrataron a 250 °C durante una hora con un flujo de He de 35 ml·min^{-1}. El análisis químico se obtuvo mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), utilizando una microsonda PHI 5000 Versa Probe II, con una fuente de rayos X AlKα (hν=1483.6 eV). La superficie de las muestras se grabó durante 2 minutos con 3 kV con Ar^+ a 0.06 μAmm^{-2}. El espectro XPS se obtuvo a 45° con respecto a la superficie normal en el modo de energía de paso constante (CAE), E_0=117.4 y 11.75 eV para estudio y escaneo estrecho de alta resolución, respectivamente. Las posiciones de los picos estaban referenciadas al fotópico de plata Ag $3d_{5/2}$ de fondo a 368.2 eV, con un ancho total a la mitad del máximo (FWHM) a 0.56 eV, *Au* $4f_{7/2}$ en 84.00 eV y grupos de hidrocarburos *C 1s* en la posición del pico central de 285.0 eV. Los espectros XPS se ajustaron con el programa SDP v4.1; los espectros registrados se ajustaron mediante una combinación Gaussiana-Lorentziana basada en un tipo de fondo Offset Shirley [12]. Finalmente, las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) se realizaron en un equipo JEM2010 FEG, el JEOL 2010 FE-TEM proporciona escaneo TEM convencional y de alta resolución con una resolución punto a punto a 0.25 nm. Antes de los análisis, las muestras de sulfuro recién hechas se molieron. Finamente, se dispersaron ultrasónicamente en etanol y se recogieron en una rejilla de cobre recubierta de carbón. En la fase de sulfuro, los catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x} exhibieron placas WS_2 características de su estructura en capas. El número promedio de apilamientos (N) y la longitud promedio de la laminilla (L) se calcularon a partir de la prueba de aproximadamente 700 partículas distribuidas en al menos 10 micrografías de alta resolución por catalizador. Los cálculos estadísticos se realizaron usando las ecuaciones (1) y (2), respectivamente [13]:

$$\underline{N} = \frac{\sum_{i=1}^{n} n_i N_i}{\sum_{i=1}^{n} n_i} \quad (1)$$

$$\underline{L} = \frac{\sum_{i=1}^{n} n_i l_i}{\sum_{i=1}^{n} n_i} \quad (2)$$

donde l_i es la longitud de la laminilla de una partícula, n_i es el número de partículas con longitud de l_i, y N_i el número de apilamiento de partículas WS_2.

2.3 Actividad catalítica

Los catalizadores han sido sulfurados ex-situ en un reactor continuo de lecho fijo, con un flujo de 6 mL·min^{-1} de una mezcla de H_2S diluido en H_2 (10% en peso). Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor discontinuo de alta presión (Parr Instrument Co.) equipado con agitación magnética, deflectores de pared, válvulas de entrada y salida de gas, una válvula de muestra de líquido, manómetro y termopar interno. La mezcla de reacción consistió en 4,6-DMDBT (300 ppm de azufre) disuelto en 100 ml de dodecano. Después, el reactor batch se presurizó a 1.4 MPa con N_2 y se calentó hasta la temperatura de reacción (320 °C). A continuación, se purgó lentamente N_2 y luego se introdujo H_2 hasta la presión de reacción (5.4 MPa). La presión de reacción se mantuvo constante mediante la adición manual de H_2. La reacción se llevó a cabo con agitación vigorosa (1200 rpm).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

Los espectros UV-vis de reflectancia difusa para catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x} se muestran en la Figura 1. En la Región I, la banda ubicada entre 200 y 400 nm se puede asignar a las transiciones de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$, correspondientes a la excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. En particular, la región entre 200 y 280 nm se ha asociado con especies de politungstato coordinado tetraédrico WO_X (th), mientras que entre 280 y 400 nm se asocia con especies de politungstato coordinado octaédrico WO_X(oh) [14]. La relación WOx (oh)/WOx (th) puede proporcionar información cualitativa sobre el tamaño de las especies de tungsteno [15]. La cantidad de Al_2O_3 en los catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x} mostró una disminución en la relación WOx (oh)/WOx (th). Además, la mayor disponibilidad de politungstatos de superficie está relacionada con la modulación favorable de las interacciones metal-soporte, donde la energía E_b es el resultado de la transferencia de carga ligando-metal ($O_{2p} \rightarrow W_{5d}$-$O_{2p}$) donde la energía de esta transición depende de la concentración de WO_x y de la temperatura de oxidación [16]. El espectro UV-vis del catalizador W/Al_2O_3 tiene un

número similar de especies WOx (oh) y WO_x (th). Esto sugiere que la dispersión de las especies de tungsteno es función de la incorporación de níquel [17]. En nuestro caso, para modular la interacción entre las especies WOx y la superficie de los soportes Al_2O_3-ZrO_2, se encontró que para altas concentraciones de Al_2O_3 (>50% en peso de Al_2O_3) las transiciones de transferencia de carga asociadas a $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ involucra especies de óxido de tungsteno superficial asociadas con enlaces W=O debido a la promoción de electrones desde niveles *W 5d*, formando monocapas de especies WOx asociadas con un dominio en especies octaédricas de tungsteno, estas especies aisladas de WOx se estabilizan a través de múltiples enlaces W-O-Zr y W-O-Al entre cada WO_6 octaédrico. Sin embargo, para concentraciones bajas de Al_2O_3 en catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x}, la formación de pequeños grupos de WO_3 conduce a un incremento del tamaño del politungstato de WOx y esto da paso a la formación de heteropolitungstato.

En la región II, las bandas ubicadas entre 400 y 1000 nm están relacionadas con las transiciones d-d del níquel. Para las especies de níquel octaédrico (Ni^{2+}(oh)) y níquel tetraédrico (Ni^{2+}(td)) de longitud de onda más corta a más larga, respectivamente, donde los catalizadores con una alta cantidad de especies de Ni^{2+}(oh) están asociados con la alta promoción de la fase de sulfuro activo [18]. Las transiciones níquel-d para los catalizadores y $NiW/Al_{50}Zr_{50}$ y $NiW/Al_{75}Zr_{25}$ mostraron un corrimiento al rojo relacionado con una disminución en la fuerza general de sus ligandos de unión, lo que sugiere que el soporte de níquel estaba gobernado por adsorción electrostática.

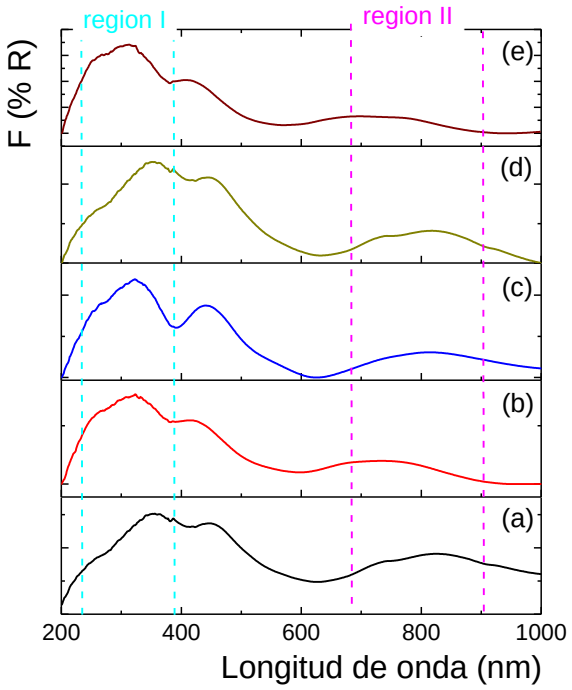


FIGURA 1. Espectros UV-vis de reflectancia difusa para los catalizadores (a) NiW/Al_0Zr_{100}, (b) $NiW/Al_{25}Zr_{75}$, (c) $NiW/Al_{50}Zr_{50}$, (d) $NiW/Al_{75}Zr_{25}$, y (e) $NiW/Al_{100}Zr_0$. Región I transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ y Región II especies de Ni.

Para bajas concentraciones de Al_2O_3, los catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x} presentaron un aumento de especies de Ni^{2+}(oh). Esta banda mostró una intensidad máxima para los catalizadores $NiW/Al_{50}Zr_{50}$ y NiW/Al_0Zr_{100}, lo que se confirma cuando se incrementa el ZrO_2 en los catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x}, lo que confirma una mayor proporción de níquel disponible para la promoción de la fase activa WS_2. Para altas concentraciones de Al_2O_3 en los catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x}, se encontró Ni^{2+}(td) posiblemente asociada con la formación de la espinela entre el níquel y el soporte. Se sabe que la distribución de los iones en la matriz de Al_2O_3 generalmente tienen coordinación Al^{3+}(td) esto propicia la formación de la espinela. La espinela está asociada con una baja actividad catalítica de las diversas reacciones de HDT [19].

La heterogeneidad de los soportes se debe a la presencia de sitios ácidos de diferente naturaleza (es decir, sitios ácidos de Lewis para las especies WO_X y el soporte Al_2O_3, y sitios de Brønsted y Lewis para la zircona) que presentan diversas resistencias [20, 21]. La formación de Ni-Al_2O_4 favorece que la matriz Al_2O_3-ZrO_2 tenga mayoritariamente sitios y retículos con esta misma coordinación y que los modificadores de red con el mismo número de coordinación puedan agruparse dentro del soporte Al_2O_3-ZrO_2. En este sentido, Ahrens estudió las regularidades entre la radio, el potencial de ionización y la carga según secuencias

isoelectrónicas normales y radios tipo Pauling (conjuntos univalentes), reportando los siguientes radios iónicos con coordinación tetraédrica para los iones Al^{3+}, Zr^{2+} y Ni^{2+} de 0.39, 0.59 y 0.55 Å, respectivamente [22]. Esto nos permite dilucidar que altas concentraciones de Al_2O_3 en el soporte Al_2O_3-ZrO_2 pueden permitir la migración de iones Ni^{2+} en la matriz del soporte ya que el radio iónico del catión Zr^{2+} (IV) es un 7% menor que el radio iónico del catión Ni^{2+} (IV). Por otro lado, bajas concentraciones de Al_2O_3 en el soporte Al_2O_3-ZrO_2 no permiten fácilmente esta migración debido a una mayor abundancia de Zr^{2+} (IV) y una inhibición iónica formada a partir de la síntesis de los soportes.

3.2 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman para los catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x} se muestran en la Figura 2. Todos los espectros Raman mostraron una banda Raman amplia en la región 600-1100 cm^{-1} relacionada con especies WOx [23]. Esta banda ancha Raman activa se puede ajustar en cuatro bandas. Primero, una fuerte banda de vibración Raman activa νs[W=O] a 955 cm^{-1} y una amplia banda de vibración Raman activa νs[W-O-W] alrededor de 805 cm^{-1}. Por un lado, las especies de monotungstato exhibieron estructuras dioxo (O=W=O) en una coordinación WO_4 y los politungstatos probablemente tienen estructuras monoxo (W=O) en una coordinación octaédrica [24]. En nuestro caso estas bandas se observaron a 900 y 955 cm^{-1}, respectivamente. Además, el espectro Raman del WO_3 monoclínico se compone de varios picos en la región 20-350 cm^{-1} y dos picos intensos en 717 y 807 cm^{-1} asignados a los modos de estiramiento W=O [25]. Por otro lado, el estiramiento asimétrico del enlace W-O-W, en el caso de óxido de tungsteno coordinado tetraédrico distorsionado donde una fracción de la especie está en forma dimérica o especies de óxido de tungsteno superficiales en baja polimerización [26].

Finalmente, a 855 cm^{-1} la banda de vibración se puede asociar con la especie de tetraedro WO^4, esta estructura tiene cuatro enlaces W-O equivalentes con 1.78 A de longitud [27]. Esta especie disminuyó en función del alto contenido de Al_2O_3 en los catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x}. En este sentido, entre ~9500 y 970cm^{-1} esta banda Raman también puede asignarse a especies de monotungstato coordinadas tetraédricas [28]. La posición de esta banda es demasiado baja para el modo de estiramiento de la coordinación WO_4, Vuurman y Wachs propusieron que esta banda Raman proviene de una segunda especie de tungsteno de superficie con una coordinación octaédrica. Para obtener información sobre la estructura en los catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x}, se consideró la relación de áreas de pico integradas por deconvolución gaussiana de los enlaces terminales (O=W=O y W=O) y los enlaces W-O-W internos [29]. Además, se ha propuesto que esta relación sugiere una medida relativa de la dispersión de especies WO_X [26]. Las relaciones Raman (O=W=O+W=O)/W–O–W para los catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x} en función del contenido de Al_2O_3. La relación de intensidad aumentó gradualmente de 1.5 en el catalizador libre de Al_2O_3 a 2.2, 2.7, 3.8 y 3.3 para los catalizadores con 25, 50, 75 y 100% en peso de Al_2O_3, respectivamente. La relación máxima encontrada fue obtenida para el catalizador $NiW/Al_{75}Zr_{25}$, donde el aumento en la relación de intensidad mostró que las especies terminales W=O se volvieron más abundantes que los enlaces internos W-O-W a medida que aumentaba el contenido de Al_2O_3. Una cantidad relativamente mayor de enlaces W=O en la estructura de los sólidos WO_X soportados sobre Al_2O_3-ZrO_2 con 75 y 100% en peso de Al_2O_3, lo que sugiere la presencia de especies WO_X(td) y WO_X(oh) altamente distorsionadas en la superficie de soporte Al_2O_3-ZrO_2 [30].

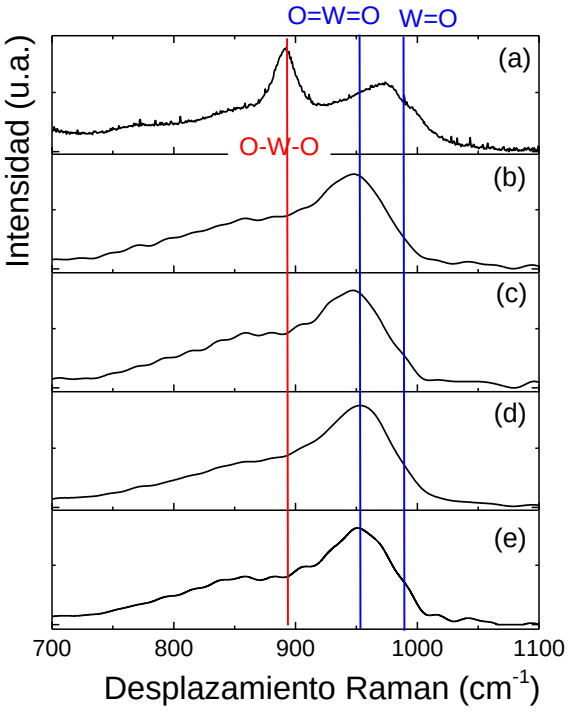


FIGURA 2. Espectros Raman de los catalizadores (a) NiW/Al_0Zr_{100}, (b) $NiW/Al_{25}Zr_{75}$, (c) $NiW/Al_{50}Zr_{50}$, (d) $NiW/Al_{75}Zr_{25}$, y (e) $NiW/Al_{100}Zr_0$.

En general, los espectros Raman de los catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x} revelaron la coexistencia de especies de tungsteno con coordinación oh y td. Sin embargo, la proporción de especies de politungstatos internas (bulk) entre las especies superficiales mostró un valor máximo para el catalizador $NiW/Al_{75}Zr_{25}$. Este comportamiento sugirió una cobertura de especies WO_X monocapa formada a bajas concentraciones de Al_2O_3. Además, los catalizadores con

este tipo de especies superficiales presentaron coordinación octaédrica altamente distorsionadas. En general, la concentración de Al_2O_3 en los catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x} modula el tipo de cobertura de especies WO_X con coordinación octaédrica distorsionada.

3.3 Reducción a temperatura programada de hidrogeno (TPR-H_2)

La Figura 3 muestra los perfiles de TPR-H_2 para los catalizadores $NiW/Al_{25}Zr_{75}$, $NiW/Al_{50}Zr_{50}$, $NiW/Al_{75}Zr_{25}$ y $NiW/Al_{100}Zr_0$ en la fase de óxido. La primera zona de reducción mostró una banda ancha compuesta por tres picos de reducción centrados en 405, 482 y 540 °C, respectivamente, para el catalizador $NiW/Al_{25}Zr_{75}$ (Figura 3a). Estos picos se atribuyen a la reducción de especies de NiO en masa y a la reducción de especies de NiO que interactúan con el soporte [31]. Además, el pico de reducción entre 350-450 °C se puede atribuir a la reducción de la fase superficial de NiO y Ni con coordinación octaédrica Ni^{2+}(oh) [32].

En perfiles de TPR-H_2 para catalizadores con Ni soportados sobre Al_2O_3, TiO_2 y ZrO_2 exhibieron solo una banda de reducción, con una temperatura máxima siguiendo la siguiente tendencia $Ni/ZrO_2 < Ni/TiO_2 < Ni/Al_2O_3$, lo que indica que las partículas de Ni están altamente dispersas y existe una interacción más fuerte entre NiO y Al_2O_3 para este sistema [33].
En nuestro caso, los catalizadores $NiW/Al_{50}Zr_{50}$ (Figura 3b) y $NiW/Al_{75}Zr_{25}$ (Figura 3c) mostraron zonas de reducción en temperaturas muy similares de 417, 501 y 575 °C asociados con un primer paso de reducción de níquel. La similitud de los espectros indica que el uso de 50 y 75% en peso de Al_2O_3 mejoró la distribución homogénea de las especies de Ni en la superficie de los catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x}.

La segunda zona de reducción del catalizador $NiW/Al_{25}Zr_{75}$ mostró una amplia banda de reducción centrada en 835 °C, atribuida a especies de W fácilmente reducibles [34]. Sin embargo, entre los perfiles TPR-H_2 de los catalizadores $NiW/Al_{50}Zr_{50}$ y $NiW/Al_{75}Zr_{25}$, el centro del pico de reducción de la especie W presento una diferencia de 40°C en el centro de reducción de la especie tungsteno cuando la concentración de Al_2O_3 fue 75% en peso. En este sentido, altas concentraciones de Al_2O_3 retrasan la capacidad de reducción de las especies de Ni y W contenidas en los catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x}, como se observa en el perfil de reducción del catalizador $NiW/Al_{100}Zr_0$ (Figura 3d). Para estos catalizadores no se observan picos significativos de reducción de especies de Ni, posiblemente debido a la ausencia de Ni superficial disponible para su reducción. Además, en 870 °C el pico de reducción de la especie WO_X se desplazó hacia altas temperaturas.

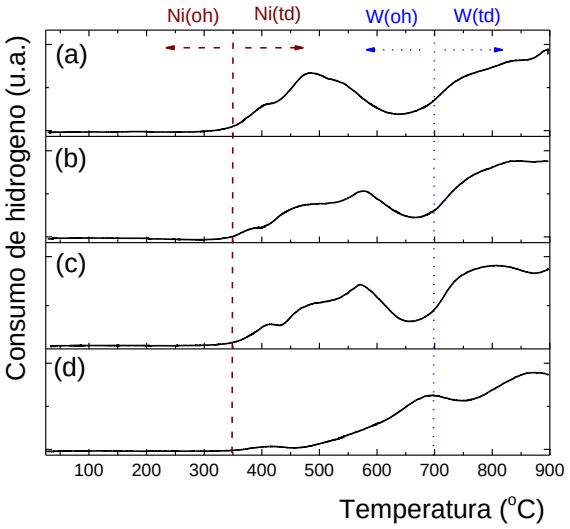


FIGURA 3. Perfiles de TPR-H_2 para los catalizadores (a) $NiW/Al_{25}Zr_{75}$, (b) $NiW/Al_{50}Zr_{50}$, (c) $NiW/Al_{75}Zr_{25}$ y (d) $NiW/Al_{100}Zr_0$.

3.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La Figura 4 presento micrografías HRTEM para los catalizadores $NiW/Al_{75}Zr_{25}$, $NiW/Al_{50}Zr_{50}$ y $NiW/Al_{25}Zr_{75}$ en fase sulfuro. Todas las micrografías mostraron la presencia de cristales de WS_2 con una buena dispersión a lo largo de la superficie del soporte Al_2O_3-ZrO_2. Los catalizadores $NiWS/Al_{50}Zr_{50}$ y $NiWS/Al_{25}Zr_{75}$ mostraron entrecruzamiento laminar, lo que sugiere una fuerte interacción con el soporte. Para cada uno de los cristales WS_2 se consideró la longitud L (ecuación 1) de las líneas negras aparentes del cristal vistas a lo largo de la dirección del plano basal, la otra medida es N (ecuación 2) y son los apilamientos tridimensionales. La separación entre la línea observada es de ca. 0.61 nm, lo que es consistente con el espacio interplanar para polimorfos con reflejos de fase WS_2 hexagonal cristalina, verificado con la ficha ICDD 08-237 [35-37].

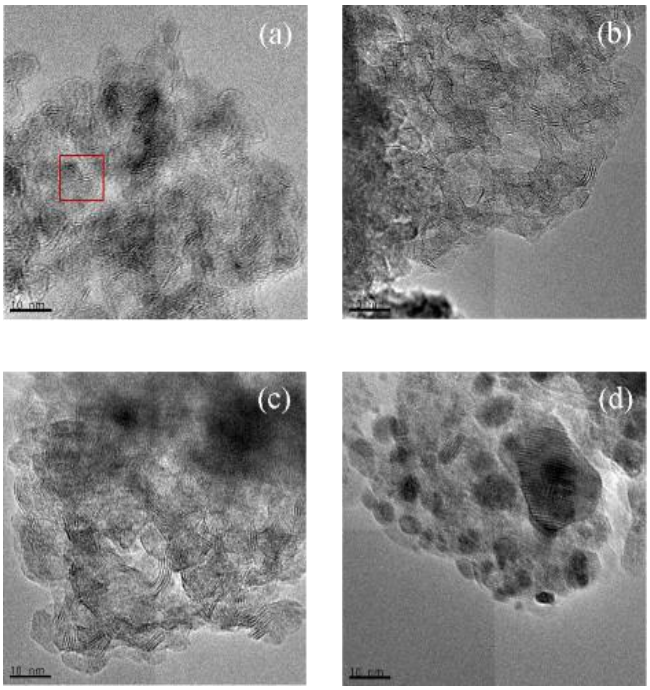
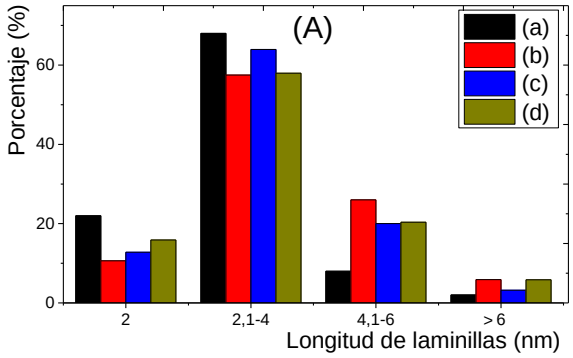


FIGURA 4. Micrografías HRTEM de los catalizadores sulfurados (a) NiW/$Al_{25}Zr_{75}$, (b) NiW/$Al_{50}Zr_{50}$, (c) NiW/$Al_{75}Zr_{25}$ and (d) NiW/$Al_{100}Zr_{0}$.

La Figura 5 muestra la longitud de las laminillas de WS_2 y el número de apilamientos para los catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x}. El catalizador NiWS/$Al_{75}Zr_{25}$ mostró un promedio de apilamiento 2-3, con longitudes de 4-5 nm de cristales WS_2. La formación de WS_2 y la cantidad de níquel disponible son responsables de la actividad catalítica en el HDS de 4,6-DMDBT. Para los catalizadores de NiMoW/Al_2O_3 modificados con zinc, la alta dispersión de las partículas de la fase WS_2 no contribuye a la actividad en la hidrogenólisis de DBT [38]. En este sentido, la baja concentración de Al_2O_3 en los catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x} se reflejó en el incremento en la longitud de las lamelares, así como en su número de pilas.



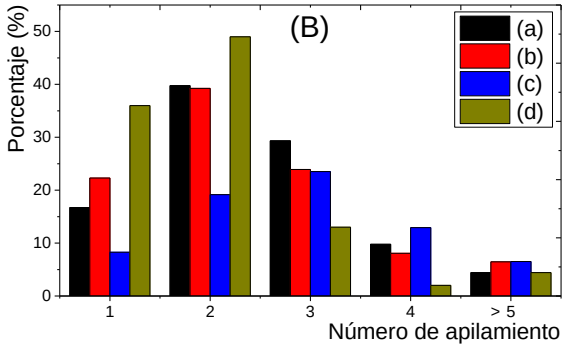


FIGURA 5. Distribución de tamaño de los cristalitos de los catalizadores NiW. (A) longitud de las laminillas de WS_2 y (B) número de apilamiento; catalizadores (a) NiW/Al_0Zr_{100}, (b) NiW/$Al_{25}Zr_{75}$, (c) NiW/$Al_{50}Zr_{50}$ y (d) NiW/$Al_{75}Zr_{25}$.

En resumen, las técnicas de caracterización utilizadas en la fase óxido y el análisis HRTEM de los catalizadores en fase sulfuro, proporcionaron evidencia de la relación entre la interacción metal-soporte con la configuración de la fase óxido y consecuentemente con la formación de la fase sulfuro. La presencia de especies de WO_3 más grandes dio como resultado la formación de partículas de WS_2 más largas y un apilamiento de mayor tamaño, en comparación con los catalizadores soportados sobre Al_2O_3. Dado que las diferencias de actividad estarían relacionadas principalmente con la dispersión de la fase activa, Ni-W-S, una relación favorable entre la dispersión de la fase WS_2 y la disponibilidad del metal promotor responsable de la decoración de los bordes de WS_2, podría explicar la actividad óptima encontrada en el catalizador NiW/$Al_{75}Zr_{25}$. Sin embargo, aún se realizan estudios espectroscópicos específicos que permitirán determinar el nivel de sulfuración y promoción de la fase activa, lo que ayudará a determinar el origen del aumento de la actividad catalítica. El posible óxido de níquel formado durante la síntesis de catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x} con el precursor de níquel, NiO, puede reducirse mediante una reacción homogénea durante el proceso de calcinación en el rango de temperatura de 175 a 900 °C [39].

3.5 Espectoscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La Figura 6 muestra los espectros XPS de los catalizadores NiW/$Al_{25}Zr_{75}$, NiW/$Al_{50}Zr_{50}$ y NiW/$Al_{75}Zr_{25}$ para las regiones *W4f* y *Ni 2p* de alta resolución, en los lados derecho e izquierdo, respectivamente. En los espectros de la región *W 4f* se pueden observar seis picos en aproximadamente 31.9, 32.4, 34.6, 35.3, 36.6 y 38.9 eV asociados con los niveles *W* $4f_{7/2}$ y *W* $4f_{5/2}$ relacionados con las especies W^{6+}, W^{5+} y W^{4+}. El estado de oxidación W^{5+} corresponde a especies de oxisulfuro (WO_XS_Y) que han sido reconocidas

como intermedias en el proceso de sulfuración. Las energías de enlace para los niveles *W 4f*$_{5/2}$ y *W 4f*$_{7/2}$ asociados con estas especies de tungsteno fueron 36.6 y 38.9 eV para W^{6+} y/o WO_X, y 31.9 y 35.3 eV para las especies W^{4+} y/o WS_2 [40-42]. A 32.5 y 34.6 eV para las especies W^{5+} y/o WS_XO_Y [43-45]. Díaz de León et al., estudiaron catalizadores de NiW soportados sobre Al_2O_3-TiO_2 y ZrO_2-TiO_2. Los resultados de XPS presentaron una interacción modulada metal fase activa-soportes. Cuando se utiliza el soporte ZrO_2-TiO_2, el catalizador presentó la mayor cantidad de especies WS_XO_Y. Esta especie podría sulfurarse completamente y las especies de NiS re-dispersarse para promover la formación de nuevos bloques WS_2 [46].

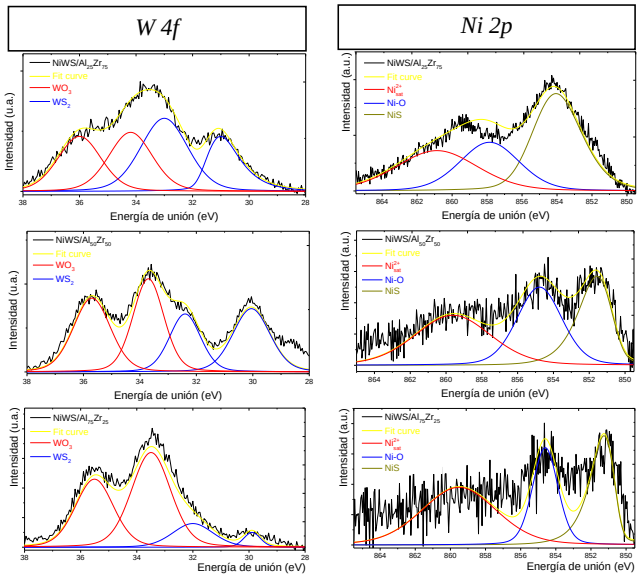


FIGURA 6. Espectros XPS para los catalizadores NiWS/Al$_{25}$Zr75, NiWS/Al$_{50}$Zr$_{50}$ y NiWS/Al$_{75}$Zr$_{25}$ de las regiones de alta resolución *W 4f* (izquierda) y *Ni 2p* (derecha).

3.6 Resultados de la actividad catalítica

La Figura 7 muestra la correlación entre la velocidad de reacción inicial y el contenido de Al_2O_3 en los catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x} evaluada en la HDS de 4,6-DMDBT. Los soportes utilizados clásicamente en las reacciones HDS son el Al_2O_3, ya que conduce a catalizadores altamente eficientes. Mazurelle et al., informaron una comparación entre $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ y $Co_2Mo_{10}O_{38}H_4^{6-}$ como precursor activo en soportes de Al_2O_3, TiO_2 y ZrO_2 utilizados para tiofeno HDS [47]. De los resultados reportados en este estudio, se desprende claramente que el Al_2O_3 debe considerarse como un soporte de rendimiento, especialmente en comparación con el TiO_2 y el ZrO_2. Los catalizadores $NiW/Al_{75}Zr_{25}$ mostraron que la reacción inicial fue 11.5 x10^{-8} mol·gCAT^{-1}·s^{-1}, un 38% más activa que el catalizador $NiWS/Al_{100}Zr_0$ comúnmente utilizado en la HDS de 4,6-DMDBT. Las reacciones de 4,6-DMDBT ocurrieron a través de dos rutas paralelas: (i) la DSD condujo a la formación de 3,3-bimetilbifenilo (DMBP), y (ii) la hidrogenación de anillos aromáticos (HID) generó el intermedio 4,6-dimetiltetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), que después de la eliminación del azufre mediante la escisión del enlace C-S se convirtió en 3,3-dimetilciclohexilbenceno (DMCHB) y luego en 3,3-dimetilbiciclohexilo (DMBCH).

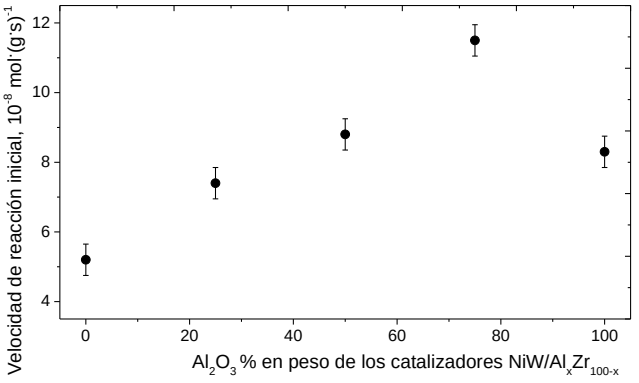


FIGURA 7. Correlación: concentración de Al_2O_3 en catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x}. y velocidad de reacción inicial en la hidrodesulfuración de 4,6-dimethildibenzotiofeno.

Los rendimientos del producto y las relaciones de selectividad HID/DSD al 10% de conversión de 4,6-DMDBT se muestran en la Tabla 2. Los resultados de selectividad, para la ruta de desulfuración directa representada como DSD, fueron de ca. 19% mientras que para la ruta de HID fue de aproximadamente 81%, para todos los catalizadores, teniendo el mismo tipo de sitio catalíticamente y obteniendo catalizadores en su mayoría hidrogenantes. Los resultados muestran que la incorporación de ZrO_2 en Al_2O_3 favorecería la disponibilidad de especies de óxidos WO_X y NiO_X, producto de la disminución de la interacción metal-soporte.

TABLA 2. Selectividad de hidrogenólisis (DSD) e hidrogenación (HID) al 10% de conversión de HDS de 4,6-DMDBT para los catalizadores NiW/Al_2O_3-ZrO_2 en condiciones de operación de 5.4 MPa y 320 °C.

Catalizador	HID %	DSD %	HID/DSD
NiW/Al_0Zr_{100}	85	15	5.7
$NiW/Al_{25}Zr_{75}$	67.2	32.8	2.0
$NiW/Al_{50}Zr_{50}$	75.2	24.8	3.0
$NiW/Al_{75}Zr_{25}$	87.5	12.5	7.1
$NiW/Al_{100}Zr_0$	84.3	15.7	5.4

Yang et al., descubrieron que los catalizadores de fosfuro de tungsteno a granel mostraban un alto rendimiento catalítico en la HDS de DBT y de 4,6-DMDBT. Ambos reactivos se

vieron favorecidos por la ruta de HID. Los grupos metilo suprimieron la vía DSD del 4,6-DMDBT, pero promovieron significativamente la hidrogenación del 4,6-DMDBT y la deshidrogenación del 1,2,3,4-tetrahidro-4,6-dimetildibenzotiofeno [48].

La concentración de Al_2O_3 en los catalizadores NiWS/Al_2O_3-ZrO_2 utilizados en el HDS de 4,6-DMDBT puede favorecer o disminuir la actividad catalítica y modificar la formación de productos de las rutas HID y/o DSD. La selectividad y actividad catalítica son función de la disposición, dispersión y apilamiento de las capas superior-inferior de WS_2 de un apilamiento o varias laminillas propuesto por el modelo de Topsøe-Daage [2, 49]. Además, metales como Ni o Co puede estar en los sitios fronterizos de WS_2 o dentro del soporte (no promocionado). Esta disposición de Ni puede formar dos tipos de fase tipo I y tipo II, esta formación es función de la relación Ni/W(Mo) [50-51]. Los catalizadores de NiW soportados sobre nanocristales híbridos $(CTA)_4Mo_8O_{26}$ han mostrado modificaciones en el tamaño y morfología de la fase activa mediante la incorporación de Ni, lo que lleva a la formación de sitios de borde Ni-W-S con un menor porcentaje de sitios de borde que aumentan el rendimiento de nafta HDS de FCC [52]. Sin embargo, la formación de los sitios de borde propuestos, así como la promoción de la fase activa, se pueden ajustar modulando la interacción metal-soporte. Las bajas interacciones metal-soporte pueden favorecer la fase Ni-W-S tipo II [53].

El esquema de la Figura 8 representa la dispersión de las laminillas de WS_2 y la ubicación del Ni como función de la concentración de Al_2O_3 en los catalizadores NiWS/Al_2O_3-ZrO_2 en la fase de óxido y en la fase de azufrada. La disposición de la fase activa Ni-W-S es proporcional a una cantidad de sitios de borde bajo y está relacionada con la vía de reacción de HID. Se sabe que la incorporación adecuada de Ni conduce a la generación de más sitios de borde Ni-W-S, lo que resulta en una disminución en el número de sitios coordinadamente insaturados, disminuyendo la ruta HID [54]. Por lo tanto, el aumento de la concentración de Al_2O_3 en el soporte redujo el número de sitios de borde y el aumento en el número de sitios de borde WS_2 tipo II, donde la incorporación de Ni decoró las laminillas WS_2, aumentando la selectividad de DSD/HID. Los catalizadores NiW/γ-Al_2O_3 exhibieron una mayor actividad catalítica en el DBT HDS y una mayor capacidad HID en comparación con un catalizador comercial de CoMo. Sin embargo, Kordulis et al. informaron que la relación atómica promotor/W puede afectar la selectividad DSD/HID [55].

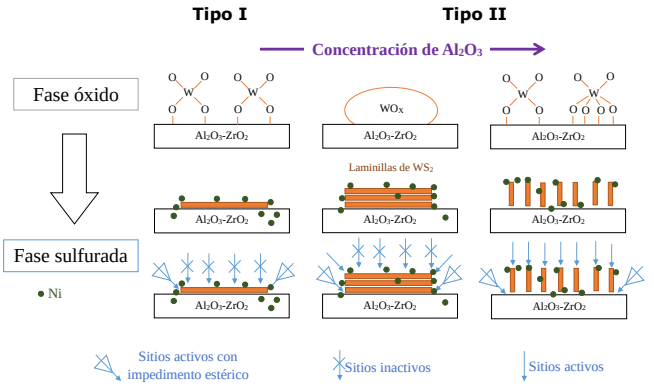


FIGURA 8. Esquema en fase óxido y fase sulfuro de las morfologías y orientaciones de las especies WO_X y WS_2 formadas para los catalizadores de sulfuro NiW/Al_2O_3-ZrO_2 en función de la adición de Al_2O_3 (el concepto original fue mostrado por Sakashita, 2001) [56, 57].

Por otro lado, Sakashita (2001) y Shimada (2003) promovieron por separado la formación de fases de tipo I y II que contienen azufre a partir del dominio de especies MoO_X (WO_X) de tipo superficial/masivo. Las especies sulfuradas de tipo I y II generadas en la superficie del soporte son función del tipo de prevalencia de especies MoO_X en la superficie y de las caras cristalográficas del soporte [56, 57]. En nuestro caso, la cantidad de Al_2O_3 en los catalizadores NiW/Al_2O_3-ZrO_2 favoreció diversas energías de interacción metal-soporte que impidieron la migración de Ni dentro de la matriz del soporte Al_2O_3-ZrO_2, verificado por la baja concentración de especies tetraédricas de Ni (espectroscopia UV- vis) así como un aumento en la cantidad de especies superficiales W=O y O=W=O encontradas por espectroscopia Raman. Las concentraciones de 50 y 75% en peso de Al_2O_3 en los catalizadores NiWS/Al_2O_3-ZrO_2 generaron más especies con disposición de fase tipo II de Ni-W-S con respecto a concentraciones de 0, 25 y 100% en peso de Al_2O_3.

VII. CONCLUSIONES

En este estudio se prepararon una serie de óxidos mixtos Al_2O_3-ZrO_2 mediante el método sol-gel. Después de calcinar a 500 °C, todos los óxidos mixtos tenían microcristalinidad. Los soportes con alto contenido de Al_2O_3 exhibieron áreas superficiales y volúmenes de poros relativamente altos dentro del rango de materiales mesoporosos. Los resultados de la caracterización por espectroscopia UV-vis de los catalizadores NiW/Al_xZr_{100-x} mostraron principalmente especies WO_X con coordinación octaédrica para catalizadores con alto contenido de Al_2O_3 y una coexistencia de especies de níquel octaédricas y tetraédricas. Sin embargo, los perfiles TPR-H_2 mostraron una menor temperatura de reducción asociada con una buena disponibilidad de níquel en las periferias de los catalizadores

y un bloqueo de la matriz del soporte para que las especies de Ni migren dentro del soporte y queden disponibles para procesos posteriores. La espectroscopía Raman confirmó que el aumento de Al_2O_3 generó más especies O=W=O y W=O que especies W-O-W. Luego del proceso de sulfuración, estas configuraciones permitieron una sinergia entre las especies WO_X y el Ni disponible, la posible decoración del níquel en las laminillas de WS_2 y la formación de NiWS en mayor medida en función de la incorporación de Al_2O_3 y la reducción de la interacción fase activa-soporte. Además, el aumento de Al_2O_3 en los catalizadores $NiWS/Al_xZr_{100-x}$ incrementó la ruta de HID del 4,6-DMDBT en comparación con la ruta de DSD, alcanzando un máximo en la velocidad de reacción inicial para el catalizador $NiWS/Al_{75}Zr_{25}$.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Raúl Herrera-Becerra y al Ing. María Cristina Zorrilla-Cangas del IF-UNAM por su apoyo en las mediciones de Espectroscopía Raman. Además, agradecemos al Dr. Lázaro Huerta Arcos del IIM-UNAM por su apoyo en los resultados de la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.

REFERENCIAS

[1] van Deelen TW, Mejia CH, and de Jong. KP, *Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity.* Nature Catalysis 2:955-970 (2019). 10.1038/s41929-019-0364-x

[2] Topsøe, H., et al. *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*. John R. Anderson, Michel Boudart, 1 Edition (1996). ISBN: 978-3-642-64666-9.

[3] Kabe, T., et al. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*. Chemistry and engineering (1999). ISBN 4-06-209596-3.

[4] Breysse M, Bachelier J, Bonnelle JP, Cattenot M, Cornet D, De´camp T, Duchet JC, Durand R, Engelhard P, Frety R, Gachet C, Geneste P, Grimblot J, Gueguen C, Kasztelan S, Lacroix M, Lavalley JC, Leclercq C, Moreau C, De Mourgues L, Olivé JL, Payen E, Portefaix JL, Toulhoat H, and Vrinat M, *New Developments in Hydrotreating Catalysis: Characterization and Optimization of NiW/A1 $_2O_3$ Catalysts.* Bulletin des Sociétés Chimiques Belges 96(11-12): 829-844 (1987).

[5] Raybaud P, Hafner J, Kresse G, Kasztelan S, and Toulhoat H, *Ab Initio Study of the H_2–H_2S/MoS_2 Gas–Solid Interface: The Nature of the Catalytically Active Sites Ab Initio Study of the H_2–H_2S/MoS_2 Gas–Solid Interface: The Nature of the Catalytically Active Sites.* Journal of Catalysis 189(1):129-146 (2000). 10.1006/jcat.1999.2698

[6] Damyanova S, Petrov L, Centeno MA, and Grange P, *Characterization of molybdenum hydrodesulfurization catalysts supported on ZrO_2-Al_2O_3 and ZrO_2-SiO_2 carriers.* Applied Catalysis A: General 224(1-2):271-284 (2002). 10.1016/S0926-860X(01)00849-3

[7] Zhang D, Duan A, Zhao Z, Wan G, Gao Z, Jiang G, Chi K, and Chuang KH, *Preparation, characterization and hydrotreating performances of ZrO_2-Al_2O_3-supported NiMo catalysts*. Catalysis Today 149(1-2):62-68 (2010). 10.1016/j.cattod.2009.04.012

[8] Soukup K, Procházka M, and Kaluža L, *Microstructural Properties and HDS Activity of CoMo Catalysts Supported on Activated Carbon, Al_2O_3, ZrO_2 and TiO_2.* Chemical Engineering Transactions 43:841-846 (2015). 10.3303/CET1543141

[9] Alvarez-Amparán MA and Cedeño-Caero L, *Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con VO_X/ZrO_2-Al_2O_3*. Revista Mexicana de Ingeniería Química 11(3): 431-438 (2012). ISSN 1665-2738

[10] Escobar J, de los Reyes JA, and Viveros T, *Sol-Gel Al_2O_3 structure modification by Ti and Zr addition. A NMR study*. Studies in Surface Science and Catalysis 143:547-554 (2002). 10.1021/ie990487o

[11] Tavizón-Pozos JA, Suárez-Toriello VA, de los Reyes JA, Guevara-Lara A, Pawelec B, Fierro JLG, Vrinat M and Geantet C, *Deep Hydrodesulfurization of Dibenzothiophenes Over NiW Sulfide Catalysts Supported on Sol-Gel Titania-Alumina*. Topics in Catalysis 59:241-251 (2015). 10.1007/s11244-015-0437-2

[12] Chavez-Esquivel G, García-Martínez JC, de los Reyes JA, Suárez-Toriello VA, Vera-Ramírez MA, and Huerta L, *The influence of Al_2O_3 content on Al_2O_3-ZrO_2 composite-textural structural and morphological studies*. Materials Research Express 6(10):105201 (2019). 10.1088/2053-1591/ab352d

[13] SDP v4.1 (32 bit) Copyright 2004, XPS International, Compiled in January 2004

[14] Payen E, Kasztelan S, Grimblot J, and Bonnelle JP, *Study of the sulphurization of WO_3/γ-Al_2O_3 catalysts by in situ laser raman spectroscopy*. Catalysis Today 4(1):57-70 (1988). 10.1016/0920-5861(88)87046-9

[15] Gutierrez A, Ramirez J, and Busca G, *The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy*. *Catalysis Letters* 56:29-33 (1998). 10.1023/A:1019076121915

[16] Díaz de León JN, Picquart M, Massin L, Vrinat M, and de los Reyes JA, *Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an*

additive in NiWS/γ-Al_2O_3 catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 363-364: 311-321 (2012). 10.1016/j.molcata.2012.07.006

[17] Barton DG, Shtein M, Wilson RD, Soled SL, and Iglesia E, *Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures*. The Journal of Physical Chemistry B 103(4):630-640 (1999). 10.1021/jp983555d

[18] Suárez-Toriello VA, Santolalla-Vargas CE, de los Reyes JA, Vázquez-Zavala A, Vrinat M and Geantet C, *Influence of the solution pH in impregnation with citric acid and activity of Ni/W/Al_2O_3 catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 404:36-46 (2015). 10.1016/j.molcata.2015.04.005

[19] Reinhoudt HR, Crezee E, van Langeveld AD, Kooyman PJ, van Veen JAR, and Moulijn JA, *Characterization of the Active Phase in NiW/γ-Al_2O_3 Catalysts in Various Stages of Sulfidation with FTIR(NO) and XPS*. Journal of Catalysis 196(2):315-329 (2000). 10.1006/jcat.2000.3042

[20] Strohmeier BR and Hercules DM, *Surface spectroscopic characterization of the interaction between zinc ions and γ-alumina*. Journal of Catalysis 86(2):266-279 (1984). 10.1016/0021-9517(84)90372-5

[21.] López DE, Suwannakarn K, Bruce DA, and Goodwin Jr. JG, *Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature*. Journal of Catalysis 247(1):43-50 (2007). 10.1016/j.jcat.2007.01.003

[22] Breckner CJ, Pham HN, Dempsey MG, Perez-Ahuatl MA, Kohl AC, Lytle CN, Datye AK, and Miller JT, *The Role of Lewis Acid Sites in γ-Al_2O_3 Oligomerization*. ChemPhysChem 24(14):e202300244 (2023). 10.1002/cphc.202300244

[23] Ahrens LH, *The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements*. Geochimica et Cosmochimica Acta 2(3):155-169 (1952). 10.1016/0016-7037(52)90004-5

[24] Scholz A, Schnyder B, and Wokaun A, *Influence of calcination treatment on the structure of grafted WO_X species on titania*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 138(2-3):249-261 (1999). 10.1016/S1381-1169(98)00162-9

[25] Kim DS, Ostromecki M, Wachs IE, Kohler SD, and Ekerdt JG, *Preparation and characterization of WO_3/SiO_2 catalysts*. Catalysis Letters 33:209-215 (1995). 10.1007/BF00814225

[26] Haro-Poniatowski E, Jouanne M, Morhange JF, Julien C, Diamant R, Fernández-Guasti M, Fuentes GA, and Alonso JC, *Micro-Raman characterization of WO_3 and MoO_3 thin films obtained by pulsed laser irradiation*. Applied Surface Science 127-129:674-678 (1998). 10.1016/S0169-4332(97)00724-1

[27] Vuurman MA and Wachs IE, *In situ Raman spectroscopy of alumina-supported metal oxide catalysts*. Journal of Physical Chemistry 96:5008-5016 (1992). 10.1021/j100191a051

[28] Hardcastle FD and Wachs IE, *Determination of the Molecular Structures of Tungstates by Raman Spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy 26:397-405 (1995). 10.1002/jrs.1250260603

[29] Kim T, Burrows A, Kiely CJ, and Wachs IE, *Molecular/electronic structure-surface acidity relationships of model-supported tungsten oxide catalysts*. Journal of Catalysis 246(2):370-381 (2007). 10.1016/j.jcat.2006.12.018

[30] Zepeda TA, Pawelec B, Olivas A, and Fierro JLG, *Effect of stacking of MoS_2 slabs on catalytic performance of supported CoMo-catalysts in hydrodesulfurization of dibenzothiophene*. Materials Research Innovations 11(1):54-59 (2007). 10.1179/143307507X196257

[31] Breysse M, Geantet C, Afanasiev P, Blanchard J, and Vrinat M, *Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts*. Catalysis Today 130:3-13 (2008). 10.1016/j.cattod.2007.08.018

[32] Scheffer B, Dekker NJJ, Mangnus PJ, and Moulijn JA, A temperature-programmed reduction study of sulfided Co-Mo/Al_2O_3 hydrodesulfurization catalysts. Journal of Catalysis 121(1):31-46 (1990). 10.1016/0021-9517(90)90214-5

[33] Ma Y, Liu J, Chu M, Yue J, Cui Y, and G. Xu G, *Cooperation Between Active Metal and Basic Support in Ni-Based Catalyst for Low-Temperature CO_2 Methanation*. Catalysis Letters 150:1418-1426 (2019). 10.1007/s10562-019-03033-w

[34] Spojakina A, Palcheva AR, Jiratova RK, Tyuliev KG, and Petrov L, *Synergism Between Ni and W in the Niw/ γ-Al_2O_3 Hydrotreating Catalysts*. Catalysis Letters 104:45-52 (2005). 10.1007/s10562-005-7434-1

[35] Topsøe NY and Topsøe H, *Characterization of the structures and active sites in sulfided Co-Mo/Al_2O_3 and Ni-Mo/Al_2O_3 catalysts by NO chemisorption*. Journal of Catalysis 84:386-401 (1983). 10.1016/0021-9517(83)90010-6

[36] Vradman L, Landau MV, Herskowitz M, Ezersky V, Talianker M, Nikitenko S, Koltypin Y, and Gedanken A, *High loading of short WS_2 slabs inside SBA-15: promotion with nickel and performance in hydrodesulfurization and hydrogenation*. Journal of Catalysis 213(2):163-175 (2003). 10.1016/S0021-9517(02)00012-X

[37] Zheng S, Sun L, Zhou X, Liu F, Shen Z, and Fan HJ, *Coupling and Interlayer Exciton in Twist-Stacked WS_2 Bilayers*. Advanced optical Materials 3(11):1600-1605 (2015). 10.1002/adom.201500301

[38] Tomina NN, Antonov SA, Maksimov NM, Samsonov MV, and Pimerzin AA, *Hydrogenolysis of Dibenzothiophene on Zinc-Modified NiMoW/Al_2O_3 Hydrotreating Catalysts*. Petroleum Chemistry 55(7):578-584 (2015). 10.1134/S0965544115070129

[39] Richardson JT, Scates RM, and Twigg MV, *X-ray diffraction study of the hydrogen reduction of NiO/α-Al_2O_3 steam reforming catalysts*. Applied Catalysis A: General 267(1-2):35-46 (2004). 10.1016/j.apcata.2004.02.022

[40] Rodríguez-Castellón E. Jiménez-López A, and Eliche-Quesada D, *Nickel and cobalt promoted tungsten and molybdenum sulfide mesoporous catalysts for hydrodesulfurization*. Fuel 87(7):1195-1206 (2008). 10.1016/j.fuel.2007.07.020

[41] Wang, A., Wang, Y., Kabe, T., Chen, Y., Ishihara, A., and W. Qian. 2001. "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported catalysts: I. Sulfided Co-Mo catalysts." Journal of Catalysis 199(1): 19-29.

[42] Zuo D, Li D, Nie H, Shi Y, Lacroix M, and Vrinat M, *Acid-base properties of NiW/Al_2O_3 sulfided catalysts: Relationship with hydrogenation, isomerization and hydrodesulfurization reactions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 211(1-2):179-189 (2004). 10.1016/j.molcata.2003.10.018

[43] Payen E, Hubaut R, Kasztelan S, Poulet O, and Grimblot J, *Morphology Study of MoS_2- and WS_2-Based Hydrotreating Catalysts by High-Resolution Electron Microscopy*. Journal of Catalysis 147(1):123-132 (1994). 10.1006/jcat.1994.1122

[44] Coulier L, Kishan G, van Veen JAR, and Niemantsverdriet JW, *Influence of support-interaction on the sulfidation behavior and hydrodesulfurization activity of Al_2O_3-supported W, CoW, and NiW model catalysts*. Journal of Physical Chemistry B 106(23):5897-5906 (2002). 10.1021/jp0136821

[45] Díaz de León JN, Picquart M, Villarroel M, Vrinat M, Gil Llambias FJ, Murrieta F, and de los Reyes JA, *Effect of gallium as an additive in hydrodesulfurization $WS_2/\gamma Al_2O_3$ catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 323(1-2):1-6. 10.1016/j.molcata.2010.03.008

[46] Díaz de León JN, Antunes-García J, Alonso-Nuñez G, Zepeda TA, Galvan DH, de los Reyes JA, and S. Fuentes, *Support effects of NiW hydrodesulfurization catalysts from experiments and DFT calculations*. Applied Catalysis B: Environmental, 238:480-490 (2018). 10.1016/j.apcatb.2018.07.059

[47] Mazurelle J, Lamonier C, Lancelot C, Payen E, Pichon C, and Guillaume D, Use of the cobalt salt of the heteropolyanion $[Co_2Mo_{10}O_{38}H_4]^{6-}$ for the preparation of CoMo HDS catalysts supported on Al_2O_3, TiO_2 and ZrO_2. Catalysis Today 130(1):41-49 (2008).

[48] Yang L, Li X, Wang A, Prins R, Chen Y, and Duan X, *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over bulk tungsten phosphide*. Journal of Catalysis 330:330-343 (2015). 10.1016/j.jcat.2015.07.019

[49] Daage M, and Chianelli RR, *Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model*. Journal of Catalysis 149(2): 414-427 (1994). 10.1006/jcat.1994.1308

[50] Eijsbouts S, van den Oetelaar LCA, and van Puijenbroek RR, *MoS_2 morphology and promoter segregation in commercial Type 2 Ni-Mo/Al_2O_3 and Co-Mo/Al_2O_3 hydroprocessing catalysts*. Journal of Catalysis 229(2):352-364 (2005). 10.1016/j.jcat.2004.11.011

[51] Vogelaar BM, Kagami N, van der Zijden TF, van Langeveld AD, Eijsbouts S, and Moulijn JA, *Relation between sulfur coordination of active sites and HDS activity for Mo and NiMo catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 309(1-2): 79-88 (2009). 10.1016/j.molcata.2009.04.018

[52] Shan S, Yuan P, Han W, Shi G, and Bao. X, *Supported NiW catalysts with tunable size and morphology of active phases for highly selective hydrodesulfurization of fluid catalytic cracking naphtha*. Journal of Catalysis 330:288-301 (2015). 10.1016/j.jcat.2015.06.019

[53] Topsøe H, *The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts*. Applied Catalysis A: General 322:3-8 (2007). 10.1016/j.apcata.2007.01.002

[54] Toba M, Miki Y, Matsui T, Harada M, and Yoshimura Y, *Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental 70(1-4):542-547 (2007). 10.1016/j.apcatb.2005.12.026

[55] Kordulis C, Lappas AA, Fountzoula C, Drakaki K, Lycourghiotis A, and Vasalos IA, NiW/γ-Al_2O_3 catalysts prepared by modified equilibrium deposition filtration (MEDF) and non-dry impregnation (NDI): Characterization and catalytic activity evaluation for the production of low sulfur gasoline in a HDS pilot plant. Applied Catalysis A: General 209(1-2):85-95 (2001). 10.1016/S0926-860X(00)00748-1

[56] Sakashita Y, *Effects of surface orientation and crystallinity of alumina supports on the microstructures of molybdenum oxides and sulfides.* Surface Science 489(1-3):45-58 (2001). 10.1016/S0039-6028(01)01127-X

[57] Shimada H, *Morphology and orientation of MoS_2 clusters on Al_2O_3 and TiO_2 supports and their effect on catalytic performance.* Catalysis Today 86(1-4): 17-29 (2003). 10.1016/S0920-5861(03)00401-2

Gerardo Chávez Esquivel. Profesor-investigador asociado D adscrito en el área de química perteneciente al departamento de Ciencias Básicas de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Mi formación académica fue investigador posdoctoral (2020) en el departamento de materia condensada en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. Doctorado (2017), Maestría (2013) y Licenciatura (2010) en Ciencias de la Ingeniería Química en la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Mi investigación actual se centra en el estudio de materiales utilizados como agentes antimicrobianos y en remediación ambiental. Participo como coordinador del grupo académico de la SEP "Síntesis y caracterización de materiales utilizados como agentes antimicrobianos y en remediación ambiental". Actualmente tengo 19 artículos científicos publicados con 274 citas y un índice h de 8.0.

https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=55773546500
https://orcid.org/0000-0002-0083-4043

September, 2023

ID: IEC2023-007

STUDY OF CARBON DIOXIDE BREAKTHROUGH CURVES IN A FIXED BED ADSORPTION: ISOTHERM AND TEMPERATURE EFFECT

J.C. García Martínez [*a], J.M. Jacinto Nava [a], M.T. Hernández Botello [a], D.M. Hernández Martínez [a], G. Chávez-Esquivel [b], J.A. Colín-Luna [c]

[a] *Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Biofísica. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala S/N, Colonia Santo Tomás. Delegación Miguel Hidalgo, C.P. 11340. México, Ciudad de México.*

[b] Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Av. San Pablo 180, Colonia Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02200, México.

[c] Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Energía, Área de Análisis de Procesos, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa, CP. 02200, México, D. F.

[*] jcgarciam@ipn.mx

ABSTRACT Carbon dioxide (CO_2) is the most abundant greenhouse gas, that is significantly contributing to disastrous changes in the global climate. The escalating levels of CO_2 emissions in atmosphere have incited the implementation of adsorption technology to lessen its impact on the atmosphere. In this work, CO_2 capture from the atmosphere (i.e., direct air capture) was studied and investigated by using a granular activated carbon ammonia-modified (OXA-GAC), the values shown by Shafeeyan et al. [1]. The breakthrough behavior of carbon Dioxide (CO_2) on column was simulated with the values for adsorption of CO_2 for using three kinetic models (pseudo first, second and Avrami) were considered, showing the Avrami model the best fit to the experimental kinetic data over the range of temperatures considered (30, 45 and 60 °C).

Keywords: Adsorption, Carbon dioxide, Curve of breakthrough.

I. INTRODUCTION

The extensive increase of the carbon dioxide (CO_2) emissions into the atmosphere has disastrous implications on the environment. As it would result in increasing the sea levels and changing the pattern of the environment due to the expanse of the desert regions. Moreover, it would lead to changes in the production of the glacier retreat, agriculture crops, extinction of some species and spread of diseases. It is also important to consider, that increase in the global temperature is accompanied by changes in weather conditions such as severe heat waves and changes in the rainfall, resulting in more floods or droughts [2]. Carbon dioxide is the primary greenhouse gas emitted by human activities, such as the combustion of fossil fuels for energy and transportation. Moreover, capturing CO_2 and storage has receive increased attention because it is considered a feasible method for short-term mitigation of post-combustion of CO_2 from power plants and other stationary sources. There are various widely studied technologies for CO_2 capture, including pre-combustion capture, post-combustion and oxy-combustion, Zhao et al. [3]. A number of materials have been identified as suitable granular activated carbon ammonia-modified (OXA-GAC), the values of kinetic parameter presented by Shafeeyan et al. [1] were used in this work. The values for adsorption of CO_2 for using three kinetic models (pseudo-first, second and Avrami models) were considered, showing the Avrami model the best fit to the experimental kinetic data over the range of temperatures considered. The adsorption equilibrium isotherm was obtained by Shafeeyan et al. [1] (considering physical and chemical terms in the Toth isotherm model) and was changed the isotherm whit Nedoma et al. [4] model (single site) and Tlili et al. [5] considering Langmuir isotherm with parameters are temperature dependent. To predict the breakthrough behavior of CO_2 adsorption in a fixed bed packed with OXA-GAC adsorbent, some assumptions are, gas phase behaves as an ideal gas, plug flow and isothermally. To formulate a breakthrough curve for this system, the following mathematical model was developed based on the following assumptions: (1) The flow pattern is described by the axially dispersed plug flow model. (2) The system operates under isothermal conditions. (3) The frictional pressure drop through the column is negligible. (4) The adsorption equilibrium isotherm is described by three models of isotherm like a Toth and Langmuir. (5) The adsorbent particles are spherical and homogeneous in size and density. (6) The velocity of the gas is constant. The driving force is the concentration gradient of the adsorbed phase, and the diffusion coefficient is constant. The mass

balance computer-based numerical solution of the Partial Differential Equation (PDE) models was implemented primarily through the method of lines (MOL).

On the other hand, in Figure 1 the mass transfer prediction zone is observed where the adsorption takes place in the breakthrough curves and the adsorption is carried out.

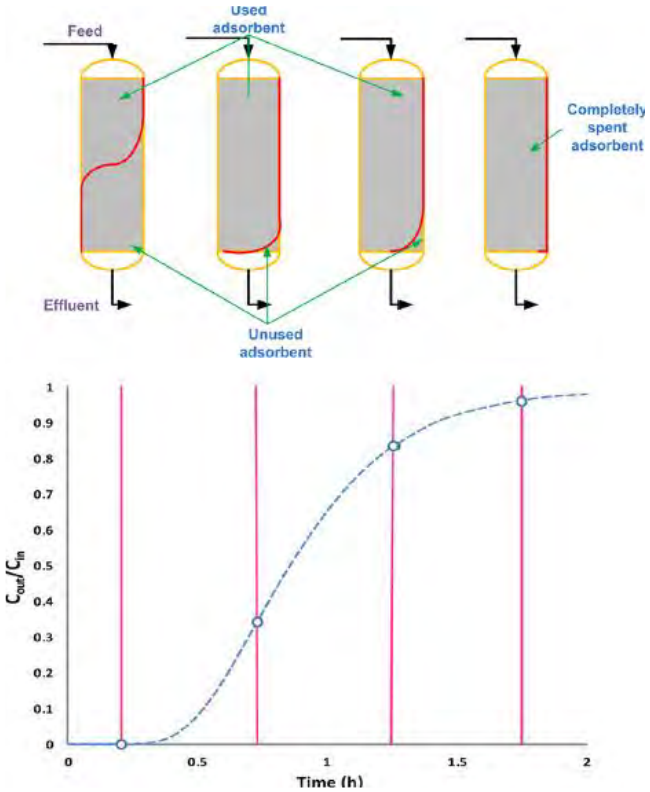


FIGURE 1. Prediction of mass transfer zone (MTZ), where adsorption takes place and breakthrough curve prediction [5].

II. THEORETICAL METHODOLOGY

The resolution of the material balance was solved using the MOL, with finite differences for the spatial part, while the ode15s function was used in Matlab for the temporal part. Equation (1) presents the material balance in a differential element dz.

With the initial condition:

$$C(z, t=0) = 0; \qquad q(z, t=0) = 0 \tag{1}$$

With the following boundary conditions:

$$D_L \frac{\partial C}{\partial z}\bigg|_{z=0} = -u(C_0 - C) \tag{2 a}$$

$$\frac{\partial C}{\partial z}\bigg|_{z=L} = 0 \tag{2 b}$$

And the kinetic model reported by Avrami was used:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_A^n \, t^{n-1}(q_e - q_t) \tag{3}$$

Where q_e is the maximum amount adsorbed (mmol $_{adsorbate}$/g $_{adsorbent}$), C_0 and C are the initial and time t concentrations of adsorbate in mmol/L, respectively.

The Toth adsorption isotherm was used at equilibrium, considering the physical and chemical terms, as shown in equation (4).

$$q_e = \left[\frac{q_m K_T P}{(1 + (K_T P)^{m_T})^{\frac{1}{m_T}}}\right]_{phy} + \left[\frac{q_e K_T P}{(1 + (K_T P)^{m_T})^{\frac{1}{m_T}}}\right]_{chem} \tag{4}$$

Where K_T is the equilibrium constant and q_m maximum adsorption for the Toth isotherm.

Besides, Langmuir equilibrium adsorption isotherms were used as shown below.

$$q_i^* = q_m \frac{KP}{1 + KP} \tag{5}$$

And Langmuir isotherm as:

$$q_i^* = \frac{q_{sat} \, b_i \, c_i}{1 + b_{CO_2} \, c_{CO_2} + b_{N_2} \, c_{N_2}} \tag{6}$$

It is worth mentioning that in three equations, the equilibrium constants are dependent on the temperature.

Another important parameter is the length of the mass transfer zone (MTZ), which is the active part of the fixed bed where adsorption occurs (ec. (5)).

$$L_{MTZ} = \mathrm{L}\left[\frac{t_s - t_b}{t_s - 0.5\,(t_s - t_b)}\right] \tag{2}$$

Where t_s is the saturation time of t_b is the breakthrough time and L the length of adsorber real.

III. RESULTS

The results of breakthrough with three different temperatures (30, 45 and 60 °C) two isotherms used in this research are shown in Figure 1. Conditions were changed, including volumetric flow rate and void fraction. For the CO_2 breakthrough curves Figures 2 (a)-(c) shows a comparison between three different isotherms using OXA-GAC with 100 ml/min as feed rate and voidage of 0.56. It is observed that when considering the values of Shafeeyan et al. [1], at lower temperatures, the saturation values of the breakthrough curve are larger and when the temperature increases, they decrease. The main difference when using the Nedoma et al. [2] model is that the CO_2 passes through

the bed at long times and the rupture curve is generated and Tlili et al. [3] model curve results at longer times were longer.

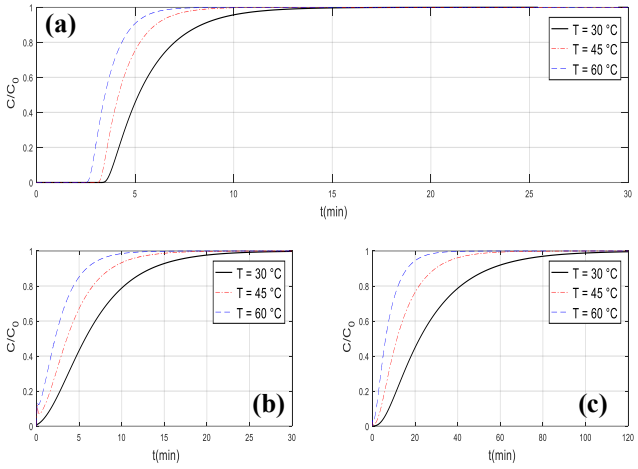


FIGURE 2. Effect of temperature on the breakthrough curve of CO_2 onto OXO-GAC. (a) Shafeeyan et al. [1], (b) Nedoma et al. [2] and (c) Tlili et al. [3] at 100 ml/min and bed voidage of 0.56.

Breakthrough curves with 200 ml/min as feed rate in the same way as 100 ml/min are shown in Figures 3 (a)-(c) with three isotherms. It is observed that when considering the values of Shafeeyan et al. [1], at lower temperatures, the saturation values of the breakthrough curve are shorter and when the temperature increases, they decrease lower the time than 100 ml/min. Using the Nedoma et al. [2] at 1.0 min and 45 and 60 °C there are changes in the breakthrough curve. With Tlili et al. [3] is that time increases.

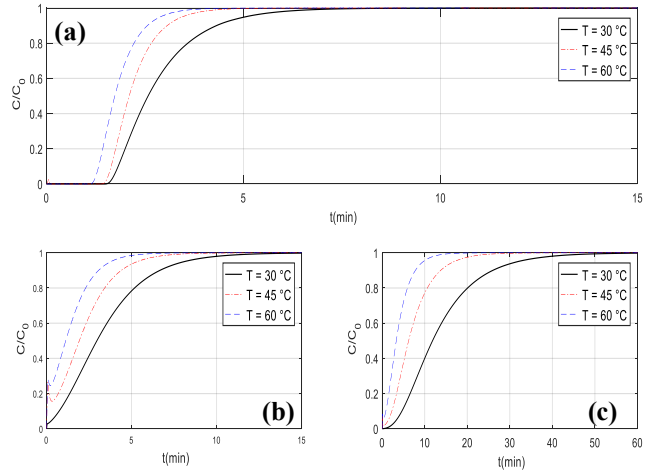


FIGURE 3. Effect of temperature on the breakthrough curve of CO_2 onto OXO-GAC. (a) Shafeeyan et al. [1], (b) Nedoma et al. [2] and (c) Tlili et al. [3] at 200 ml/min and bed voidage of 0.56.

On the other hand, breakthrough curves with 200 ml/min as feed rate and voidage of 0.66 are shown in Figures 4 (a)-(c) with three isotherms. It is observed that when considering the values of Shafeeyan et al. [1], at lower temperatures the saturation values of the breakthrough curve are larger and when the temperature increases, they decrease lower the time than 50 ml/min. Using the Nedoma et al. [2] at 1.0 min and 45 and 60 °C there are changes in the breakthrough curve. The results reported by Shafeeyan et al. [1] are presented and were similar to those reported. But with the Nedoma et al. [4] model (single site) and Tlili et al. [5] models when using a single site isotherm of Langmuir for both cases, the values of the breakthrough curve appear from time zero.

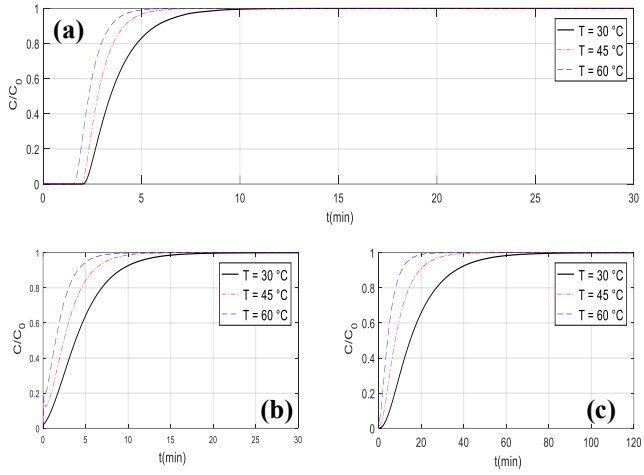


FIGURE 4. Effect of temperature on the breakthrough curve of CO_2 onto OXO-GAC. (a) Shafeeyan et al. [1], (b) Nedoma et al. [2] and (c) Tlili et al. [3] at 100 ml/min and bed voidage of 0.66.

The values of the L_{MTZ} were presented in Table 1 for three isotherms. Using the Toth isotherm when using a volumetric flow of 100 ml/min, it can be observed that by increasing the temperature the t_s decreased, as well as the breakthrough time, the length decreased and is within 20 cm of the length of the bed. When using the Langmuir isotherms, there are larger values of t_s and consequently, the values of the L_{MTZ} are greater than the length of the bed. Moreover, the volumetric flow was varied at 200 ml/min, it can be observed that the t_s presented lower values compared to the flow of 100 ml/min, but it followed the same trend as in this case. Finally, the fraction of empty spaces was modified where it can be observed that by increasing its value, the time s decreased and larger values of the L_{MTZ} were presented. It can be observed that in all the previous cases when using the Langmuir adsorption isotherm, the L_{MTZ} presented higher values.

TABLE 1. Breakthrough curve characteristics, parameters under different operating conditions and length of the mass transfer zone (L_{MTZ}).

		Toth isotherm [1]			Langmuir isotherm [4]			Langmuir isotherm [5]		
T (°C)	Q_g(ml/min)	t_s (min)	t_b (min)	L_{MTZ} (cm)	t_s (min)	t_b (min)	L_{MTZ} (cm)	t_s (min)	t_b (min)	L_{MTZ} (cm)
30	100	19.54	7.23	18.39	34.55	1.91	35.81	149.40	8.40	35.74
45	100	13.99	6.28	15.21	27.72	0.88	37.53	79.18	4.16	36.00
60	100	11.20	5.30	14.30	15.04	0.06	39.68	43.38	1.88	36.68
30	200	5.05	1.72	19.67	8.10	0.33	36.86	31.90	3.35	32.39
45	200	3.45	1.57	14.98	5.34	0.02	39.70	16.90	1.45	33.68
60	200	2.89	1.26	15.71	3.78	0.02	39.58	9.65	0.30	37.59
30	100	6.74	2.30	19.64	11.17	0.46	36.83	45.33	3.61	34.09
45	100	4.67	1.97	12.27	7.36	0.04	25.18	24.10	1.65	34.87
60	100	3.87	1.53	17.33	5.11	0.04	39.4	13.55	0.47	37.19

CONCLUSIONS

The results reported by Shafeeyan et al. [1] are presented and were similar to those reported using the MOL. But with the Nedoma et al. [4] model (single site) and Tlili et al. [5] models when using a single site isotherm of Langmuir for both cases, the values of the rupture curves appear from time zero. In addition, using the Toth isotherm when using a volumetric flow of 100 ml/min and a void fraction of 0.66 the best results were presented for the LMTZ using the Shafeyaan et al. [1] model and when the temperature decreased, the L_{MTZ} increased.

ACKNOWLEDGMENTS

J.C. García Martínez thanks the National School of Biological Sciences of the IPN that financed the Project. We thank the ENCB for the support received to carry out this research work and the student J.M. Jacinto Nava from social service who helped with data processing and programming.

REFERENCES

[1]. Shafeeyan, M. S., Wan Daud, W. M. A., Shamiri, A., Aghamohammadi, N. (2015). *Modeling of Carbon Dioxide Adsorption onto Ammonia-Modified Activated Carbon: Kinetic Analysis and Breakthrough Behavior*. Energy & Fuels, 29, 6565.

[2]. Shahbazi, A. B.R.J.J.P.E.B. Nasab, Carbon capture and storage (CCS) and its impacts on climate change and global warming. 2016. 7(9).

[3]. Zhao, S., Feron P. H. M., Deng, L., Favre, E., Chabanon, E., Yang, Sh., Hou, J., Chen, V., Qi, H. (2016). Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: a state-of-the-art review of new developments. Journal of Membrane Science, 511, 180.

[4]. Nedoma, M., Stafb, M., Hrdlička, J. (2022). *Experimental and simulation study of CO_2 breakthrough curves in a fixed-bed adsorption process*. Acta Polytechnia, 62 (3), 370.

[5]. Tlili, M., Grévillot, G., Latifi, A., Valliéres, C. (2012) *Electrical Swing Adsorption Using New Mixed Matrix Adsorbents for CO_2 Capture and Recovery: Experiments and Modeling*, Ind. Eng. Chem. Research, 51, 15729.

[6]. Sabouni, R., Kazemian, H., Rohani, S., *Mathematical Modeling and Experimental Breakthrough Curves of Carbon Dioxide Adsorption on Metal Organic Framework CPM-5*, Environmental Science & Technology, 2013, 47, 9372−9380, dx.doi.org/10.1021/es401276r

[7]. William E. Schiesser, Graham W. Griffiths, A Compendium of Partial Differential Equation Models: Method of Lines Analysis with Matlab, Cambridge University Press, 2009.

Julio César García Martínez. Doctor of Science (Chemical Engineering) from the Autonomous Metropolitan University (UAM) Iztapalapa unit. Currently, I belong to the National System of Researchers level I. I have 18 JCR published articles, of which 7 are Q1, 3 are Q2 and 5 are Q3, as well as one that has been sent, it is worth mentioning that I am the correspondent author of 6 articles, as well as two more first author, in SCOPUS I have 178 citations and a factor h = 6. In addition, I have presented 58 papers at international conferences, 36 papers at national conferences. In addition, I am co-advisor of a doctoral student in process in the Chemical Engineering postgraduate course at the UAM Iztapalapa campus, as well as 3 master's degree students graduated in the Process Engineering postgraduate course at the UAM Azcapotzalco unit, 13

undergraduate students. I have taught more than 190 courses at the undergraduate level for different careers, it is worth mentioning that the courses have been taught at different universities, mainly at the UAM (different campus; Azcapotzalco, Cuajimalpa and Iztapalapa) and at the National Polytechnic Institute (IPN) (also different venues, ENCB, ESIQIE and UPIBI) and 6 postgraduate courses in reaction engineering in the master's degree in Process Engineering. Also, I have participated in the organizing committees of the 2nd and 3rd energy congress. Currently, I am a full-time research professor at the National School of Biological Sciences (ENCB) of the National Polytechnic Institute (IPN), hired in the Institutional Program for the Recruitment of Academic Personnel of Excellence (PICPAE).

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-013

Estudio experimental comparativo del rendimiento térmico de colectores usando un banco de pruebas de calentadores solares planos construido en la UAM-A

Rubén Dorantes Rodríguez[1], Jorge Miguel Jaimes Ponce[2], Beatriz Cruz Muñoz[3], Johan Gómez Vázquez[1], Adán Nila Hernández[1], Jonathan Tecpa Jiménez[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02200, México
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Electrónica, CDMX, 02200, México
[3]Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, 660003, Colombia

Autor de Correspondencia: Rubén Dorantes Rodríguez[1] (e-mail: rjdrodriguez@live.com.mx).

RESUMEN En un trabajo previo [1] se presentó la instrumentación y el diseño del control de un banco de pruebas, con la finalidad de determinar experimentalmente el rendimiento térmico de colectores solares planos desarrollados por nuestro grupo de trabajo, así como de un calentador solar plano de tipo comercial, que sirvió para calibrar nuestro banco. Para el monitoreo y control se utilizó LabVIEW y la tarjeta USB-6003, termopares tipo J, un piranómetro SP Lite2, y algunos elementos más, como un control PID. Con este banco experimental se hicieron pruebas diversas de caracterización de tres colectores solares planos para calentamiento de agua, dos fabricados con superficies selectivas desarrollados en nuestro laboratorio y uno más de tipo comercial, fabricado por una empresa mexicana líder en el mercado, con lo cual hemos realizado un estudio comparativo del rendimiento térmico entre ellos y, por otra parte, para hacer una calibración técnica de nuestro banco, usando la curva de rendimiento térmico del equipo comercial y la determinada por nosotros. Los resultados muestran valores cercanos entre la curva de rendimiento térmico del equipo comercial y la obtenida con nuestro banco de pruebas, mientras que los rendimientos térmicos de los dos colectores solares desarrollados por nosotros, fueron ligeramente inferiores que los reportados por el equipo comercial, lo que nos permite asegurar la confiabilidad de nuestro banco de pruebas para la caracterización térmica de cualquier colector solar plano y por otra parte, ser optimistas en cuanto a poder mejorar aún más los rendimientos térmicos de los colectores solares desarrollados por nuestro grupo.

PALABRAS CLAVE: Calentadores solares, rendimiento térmico, energía solar, instrumentación y control

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos diez años, el mercado de los colectores solares en México se ha visto inundado por calentadores solares de tubo evacuado provenientes de China, lo cual ha dejado casi fuera de competencia a las tecnologías mexicanas, que utilizan principalmente calentadores solares con tubos aletados de cobre y cubierta de vidrio. Esto se debe a que las empresas nacionales no han implementado mejoras en sus tecnologías, o que las han implementado pero no han logrado costos de producción iguales o menores a los equipos chinos. Y es importante destacar que esta competencia no es del todo pareja, ya que no ha sido posible establecer en México, de manera rigurosa, un buen control de calidad de estos equipos, a pesar de existir normas de rendimiento térmico, tanto para equipos como para sistemas de calentamiento solar.

El rendimiento térmico de un colector solar está determinado por las condiciones de operación, y esta caracterización se traduce en que tan bueno es el colector solar desde el punto de vista térmico, pero que no se traduce necesariamente en su alta durabilidad. Es por esto que, desde hace varias décadas, se han creado en México cinco

laboratorios de certificación para determinar el rendimiento térmico de los colectores solares de placa plana, independientemente de su origen, pero este esfuerzo se puede ver mejorado si nuestras empresas, nuestros centros de investigación y nuestras universidades apoyan el desarrollo tecnológico de estas tecnologías.

Así, en este trabajo se presentan los resultados finales del proyecto "Estudio experimental comparativo de recubrimientos de alta absortividad y baja emisividad sobre sustratos metálicos utilizados como absorbedores en calentadores solares", que fue financiado por el Fondo de Sustentabilidad Energética CONACYT-SENER de 2017 a 2019 y donde participaron, la UAM-A, el Centro de Investigación en Materiales Avanzados de Chihuahua (CIMAV) y la Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia y donde su objetivo principal fue desarrollar tecnología propia para fabricar colectores solares planos con superficies selectivas de alta absortividad en el infrarrojo cercano y visible y de baja emisividad en el infrarrojo lejano, las propiedades físicas, mecánicas, ópticas, térmicas y de durabilidad de los recubrimientos.

2. MÉTODOS

El diseño del banco de pruebas se basó en el propuesto por la norma NMX-ES-001-NORMEX-2005 [2] y también en una metodología experimental para calcular el rendimiento térmico de un calentador solar plano y de la Constante de tiempo del colector establecida en esta norma (figura 1). Además, de forma adicional, fue posible hacer una determinación experimental indirecta de la irrigación de agua dentro del colector y determinar también, por termografía infrarroja, las principales pérdidas de calor del colector solar. Además, en esta figura se aprecia el esquema general de diseño, operación y control del banco de pruebas, las cuales deben hacerse en estado permanente o estable, lo cual se traduce en que la temperatura y flujo másico del agua a la entrada del colector solar deben permanecer constantes a lo largo de cada prueba de rendimiento térmico, si bien pueden y deben variar de una prueba a otra.

De los elementos que constituyen el banco de pruebas mencionado, los que se utilizan para el monitoreo de variables físicas, tales como la irradiación solar y temperatura en diferentes puntos, se utilizó un piranómetro SP Lite2 y termopares tipo J, respectivamente, y para determinar el valor del flujo volumétrico o gasto se utilizó un rotámetro de la marca Yokogawa, modelo RAGN, con un rango de medición de 1 a 10 LPM (litros/minuto). Además,

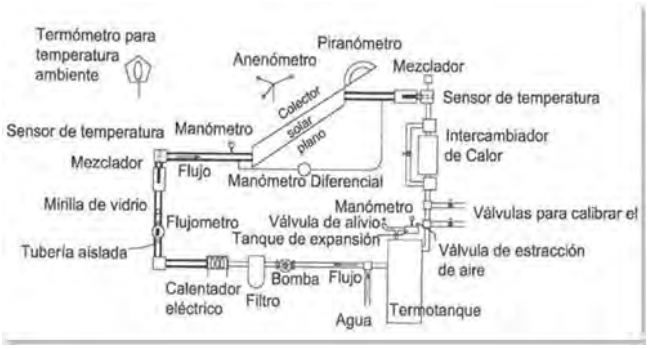


Figura 1. Esquema del banco de pruebas de un calentador solar plano [2].

los elementos que se controlaron fueron el calentador eléctrico y el motor eléctrico del ventilador del Intercambiador de calor, con su control PID correspondiente (figura 2), los cuales son fundamentales para controlar la temperatura de entrada del agua al calentador solar. Con base en lo anterior, el sistema de monitoreo de temperatura, además del control del calentador eléctrico y del motor eléctrico del ventilador del intercambiador de calor, están dentro de un gabinete metálico, incluyendo la tarjeta de adquisición de datos USB-6003 y la electrónica diseñada.

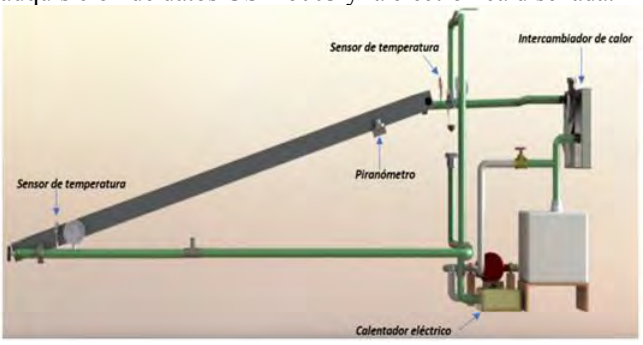


Figura 2. Diseño térmico del banco de pruebas. Fuente: Elaboración propia [4].

2.1 Cálculo del rendimiento térmico del colector solar

Un colector solar plano es un tipo de intercambiador de calor, donde la energía solar absorbida se transfiere en forma de calor al agua o al fluido que circula por él y esta constituido por las partes descritas en la figura 3, donde 1 es la cubierta transparente de vidrio templado, 2 es la superficie absorbedora con recubrimiento selectivo, 3 es la red de tubos de circulación del agua, 4 los cabezales metálicos de entrada (parte inferior) y salida del agua (parte superior) soldados a la red de tubos, 5 es la caja de ensamble con el aislamiento térmico que rodea la placa absorbedora y 6 el marco metálico de la caja de ensamble del colector solar.

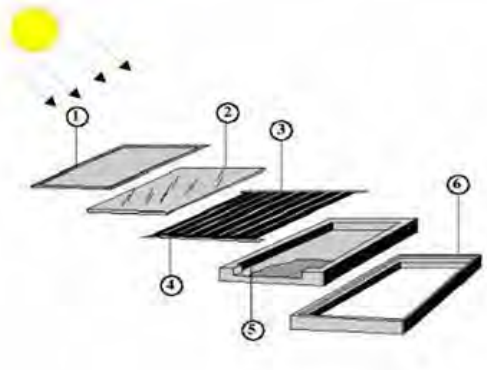


Figura 3. Partes de un colector solar plano. Fuente propia.

El rendimiento térmico η_g de un colector solar operando bajo condiciones de estado estable, puede ser descrito con la relación 1:

$$\eta_g = \frac{potencia\ útil\ entregada\ por\ el\ colector}{potencia\ solar\ incidente\ sobre\ el\ colector} \quad (1)$$

Entonces, el rendimiento térmico del colector solar se calcula con la siguiente ecuación 2 [1]:

$$\eta_g = \left(\frac{A_a}{A_g}\right) F_R[(\tau\alpha)_e - U_L\,(t_{f,i} - t_a)/G_t] = \frac{\dot{m}\,C_P.(t_{f,e} - t_{f,i})}{A_g G_t} \quad (2)$$

Donde A_a es el área de apertura y A_g es el área bruta del colector solar (ambas en m^2). F_R es el factor de remoción, τ es la transmitancia del vidrio del colector solar, α la absortancia de la superficie absorbedora del colector, U_L es el coeficiente de pérdidas de calor del colector solar ($W/m^2/°C$), $t_{f,i}$y $t_{f,e}$ son la temperatura de entrada y salida del agua del colector y t_a la temperatura del aire ambiente (todas en °C), G_t es la irradiación solar (W/m^2), $\dot{m}$ es el flujo másico del agua (kg/s) y c_p el calor específico del agua (J/kg°C). La ecuación 2 indica, que si el rendimiento térmico η_g se gráfica en función del factor $(t_{f,i} - t_a)/G_t$, se obtiene una línea recta, o casi recta, lo que muestra que U_L es constante. La pendiente es igual a $(A_a/A_g)F_RU_L$ y la intersección en el eje de las ordenadas es igual a $(A_a/A_g)F_R(\tau\alpha)_e$, que también se le llama eficiencia óptica o factor óptico. En realidad, U_L no es siempre una constante, pero puede ser una función de la temperatura de la placa absorbedora del colector solar y de las condiciones climáticas del ambiente. A pesar de que una representación o ajuste lineal de la curva de rendimiento térmico suele ser suficiente para muchos colectores solares, algunos otros pueden requerir el uso de una ecuación de mayor grado como la mostrada en la ecuación 3.

$$\eta_g = A - B\,((t_{f,i} - t_a)/G_t) - C\,(t_{f,i} - t_a)^2/G_t \quad (3)$$

Donde A, B y C son constantes determinadas experimentalmente en el banco de pruebas de colectores solares. Así, con el banco de pruebas construído en la UAM-A, se probaron tres colectores solares, dos diseñados y construídos en la UAM-A (CMAV1 y CMEX1) y un tercero de tipo comercial (HPERTINOX) que se le compró a una empresa mexicana, líder en la fabricación de colectores solares. Los tres colectores solares tenían las siguientes características (tabla 1):

Tabla 1. Características técnicas de los tres colectores probados en el banco [3].

COLECTOR	DIMENSIONES	CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS	IMAGEN
CMAV 1	Largo:2.025m Ancho:0.07m Alto:0.93m Area de colección de 1.73 m^2	Cubierta de vidrio con placa absorbedora de acero inoxidable 304 con recubrimiento selectivo de óxido de cobre y 7 tubos de cobre de ½"	
CMEX1	Largo: 2.5m Ancho: 0.905m Alto: 0.063m Area de colección de 1.73 m^2	7 tubos de cobre de 3/8", con aleta de cobre pulida a espejo calibre 30, soldada con ultrasonido al tubo. La aleta tiene un recubrimiento de pintura de alta temperatura con un espesor de 40 µm.	
HIPERTINOX	Largo:2.025m Ancho:0.07m Alto:0.93m Area de colección de 1.73 m^2	Aletas de cobre con superficie selectiva TiNOx BLUE y 7 tubos de cobre, soldados con ultrasonido a la placa absorbedora	

El protocolo experimental de las pruebas de rendimiento termico fue el siguiente (tabla 2):

Tabla 2. Descripción general del protocolo de pruebas de rendimiento térmico.

1. Montar el colector solar plano en el banco de pruebas.	2. Operar el banco para un flujo másico y una temperatura de entrada del agua constantes
3. Esperar a obtener condiciones estables, observando en todo momento una irradiación solar superior a 750 W/m^2	4. Medir con los sensores la temperatura de entrada y salida, la temperatura ambiente y la irradiación solar y almacenar los

	datos durante 5 minutos usando el programa de datos.
5. Exportar los datos adquisitados a una hoja de cálculo y calcular el rendimiento térmico	6. Hacer la gráfica y determinar la ecuación del rendimiento térmico, de acuerdo con la ecuación 3.

2.2 Descripción general del banco de pruebas.

Con base en la norma antes mencionada, el banco de pruebas está constituido por un conjunto de elementos, que se muestran en la figura 4, que son necesarios y permiten gran confiabilidad en la toma de datos, y así poder hacer las mediciones adecuadas logrando realizar un estudio completo de los calentadores solares planos. Este banco de pruebas básicamente está constituido por tres sistemas, el estructural metálico con el equipo mecánico-térmico, el hidráulico y el electrónico que incluye el software.

Figura 4. Elementos del banco de pruebas. Fuente propia [3].

Sistema mecánico-térmico: Como se observa en la figura 5, se tiene como base una estructura metálica la cual sirve de soporte para todos los elementos que lo conforman. El diseño de la parte mecánica o estructura metálica está construida con perfil tubular rectangular (PTR). Este sistema se conforma de dos estructuras, una, prácticamente para soportar los colectores solares y parte del sistema hidráulico, y una segunda para soportar diferentes elementos tales cómo, gabinete en dónde se aloja la electrónica, y la bomba de agua, calentador eléctrico, contenedor de agua, intercambiador de calor, que integran la parte térmica. Estos dos elementos del soporte mecánico se diseñan con la finalidad de tener una base robusta y proporcionar una mejor transportación del sistema si es requerido.

Sistema hidráulico: Para la red hidráulica en el banco de pruebas, se seleccionaron dos tipos de tubería, PPR (propileno) y PVC (cloruro de polivinilo). La tubería de PPR se escogió, ya que es capaz de soportar altas temperaturas, por lo cual se instaló en las líneas hidráulicas donde se tiene temperaturas elevadas, mientras que la tubería de PVC es más común por ser un material duradero y resistente, sin embargo, no soporta temperaturas por arriba de 50 °C, por lo cual esta tubería se utilizó solamente en las líneas donde se tenían temperaturas bajas.

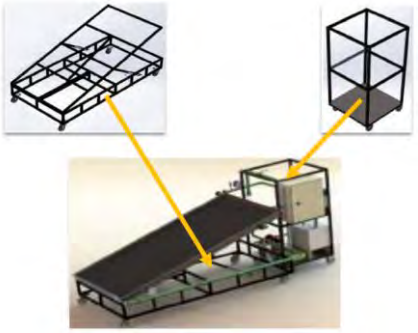


Figura 5. Estructura metálica del banco de pruebas. Fuente propia.

Se seleccionan manómetros tipo tubo de Bourbon con escala de 0 a 2 kg/cm^2, para poder medir la caída de presión en el banco de pruebas. Para poder medir el caudal que circula por el calentador solar, se eligió un rotámetro de vidrio marca Yokogawa, ya que este rotámetro tiene una escala de 0 a 10 LPM, que es suficiente para poder realizar las pruebas de rendimiento térmico en el banco de pruebas. En el sistema hidráulico es indispensable, dada la norma, utilizar una bomba presurizada, la cual es de marca Novanet, ya que es capaz de garantizar un flujo volumétrico entre 0 y 20 LPM, sin carga hidráulica. También se utilizan diversos accesorios tales como, válvula de bola de PVC de paso, válvula de esfera desmontable, válvula de globo PP-R, etc.

Sistema electrónico: En la adquisición de datos se utilizó una tarjeta USB 6003 de National Instruments, y por medio del software LabVIEW se desarrolló la aplicación para el monitoreo y control del banco de pruebas. Básicamente se tomaban valores de temperatura en diferentes puntos del sistema hidráulico utilizando termopares tipo J, almacenando los datos para su posterior estudio. También se controló el ventilador del intercambiador de calor con un control PID y diseñando un circuito que maneje una corriente de 7 A, la cual no la puede proporcionar la tarjeta de adquisición de datos. La forma de tomar los valores de temperatura es con un transmisor de 4 a 20 mA TxBlock-USB. Algunos otros sistemas electrónicos son un relevador de estado sólido para encender o apagar el calentador eléctrico, en dónde también se aplica un control PID. Para la alimentación de algunos de los sistemas electrónicos se utiliza una fuente conmutada comercial. Todo el sistema electrónico es colocado dentro de un gabinete metálico de tipo industrial que lo protege de condiciones ambientales, figura 6.

Figura 6. Gabinete que contiene los sistemas electrónicos [5].

2.3 El banco de pruebas de colectores solares

Las figuras 7a y 7b muestran el banco de pruebas experimental, después de su construcción y en etapas de pruebas experimentales. También se presenta en la figura 8 una imagen de pantalla del programa de adquisición de datos, utilizando el software en LabVIEW.

Figuras 7a y 7b. Dos vistas del banco de pruebas. Fuente: Imagenes propias [4].

Figura 8. Adquisición y almacenamiento de datos en tiempo real de los termopares y del piranómetro, utilizando el software en LabVIEW. Fuente [5]: Imagen propia [5].

3. RESULTADOS

3.1 Determinación experimental del rendimiento térmico del Colector solar plano HiperTiNOX.

Este colector comercial fue fabricado por una empresa mexicana y el equipo cuenta con un área de colección de 1.73 m^2. La placa absorbedora es importada y es de la marca $TiNO_X$, cuenta con una alta absortividad y una baja emisividad debido al recubrimiento de oxinitruto de titanio. Como se mencionó anteriormente, este colector se probó inicialmente, con el fin de dar certidumbre al banco de pruebas, así como a las mismas pruebas experimentales, ya que su curva de rendimiento térmico es conocida y proporcionada por el propio fabricante. En la figura 9 se presentan los resultados gráficos del rendimiento térmico en función de la relación $(T_{entrada}–T_{ambiente})/G$, utilizando un flujo volumétrico de agua de 2 LPM (litros/minuto), que resultó ser el flujo con el que se obtuvo el mayor rendimiento térmico. La gráfica, que es la curva característica del colector HiperTINOX, muestra la dispersión de puntos y la línea de tendencia obtenida por el método de mínimos cuadrados.

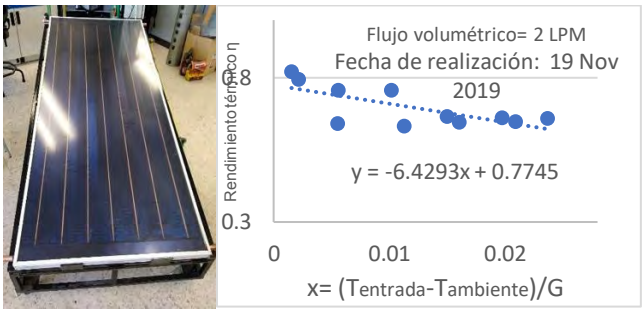


Figura 9. Datos obtenidos y la ecuación característica de rendimiento térmico del colector solar HiperTiNOX a 2 LPM. Fuente: Imagen propia [54].

Luego de obtener experimentalmente esta curva de rendimiento, la comparamos con la curva que nos proporcionó el propio fabricante y que fue obtenida en un laboratorio de certificación en México (figura 10). Así, en este gráfico se presenta dicha comparación con relación a la curva experimental obtenida por nosotros a 2 y 3 LPM, respectivamente, pero donde se destaca que el mayor rendimiento térmico fue obtenido a 2 LPM, el cual corresponde al flujo óptimo del calentador solar y que también se puede expresar como un flujo másico óptimo de 2 kg/segundo.

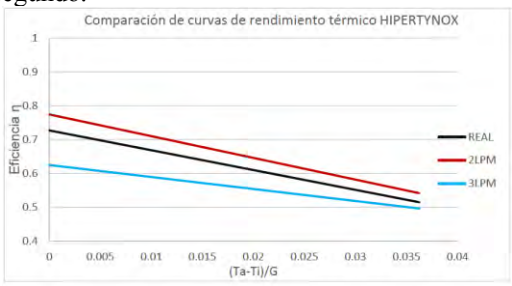


Figura 10. Comparación de las curvas de rendimiento térmico obtenidas por nosotros y por el fabricante nacional. Fuente: elaboración propia [4].

3.2 Determinación experimental del rendimiento térmico del Colector solar plano CMAV1.

En la figura 11, al igual que en la figura 9, se presentan ahora la curva de rendimiento térmico del colector solar CMAV1. Para este colector, determinamos experimentalmente que el flujo óptimo fue de 3 LPM

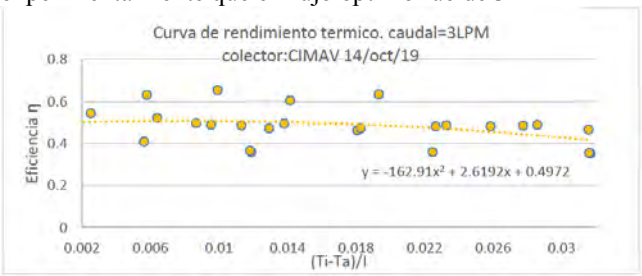


Figura 11. Determinación experimental del rendimiento térmico del colector solar CMAV1 [4].

Finalmente, en la figura 12 se presenta la curva de rendimiento térmico del colector solar CMEX1. Esta prueba fue realizada a 4 LPM.

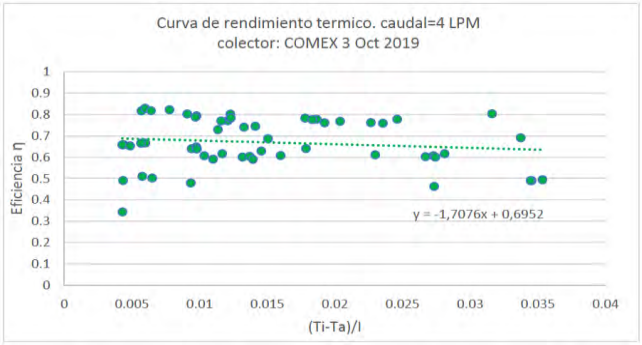


Figura 12. Determinación experimental del rendimiento térmico del Colector solar CMEX1 [4].

4. DISCUSIÓN

Como se puede apreciar en las figuras 9, 11 y 12, el rendimiento térmico del colector solar se representa en función del término (Ti-Ta)/G, donde T_i es la temperatura de entrada del agua al colector, T_a la temperatura ambiente y G la irradiación solar y en todas las gráficas no se alcanzó experimentalmente el valor de $(T_i-T_a)/G=0$, (donde $T_i=T_a$), punto experimental que nos permite determinar la eficiencia óptica (valor de A en la ecuación 3). Esto es porque la operación del banco de pruebas comienza cuando G>750 W/m^2, lo cual ocurría después de las 10 y 11h, pero a esa hora la temperatura ambiente aumenta de valor muy rápidamente y el control del banco no es tan rápido para mantener la temperatura T_i con el mismo valor de T_a y con la misma velocidad, con la que aumenta de valor y por eso fue más fácil trabajar con una temperatura de $T_i>T_a$. Pero para realizar todas y cada una de las pruebas, tanto para los controles de tempertura del banco, como el control de velocidad del motor del ventilador del intercambiador de calor, se utilizó una frecuencia de 40 Hz (T = 2.5 ms) para el PWM, con lo cual se tuvo un control suave y por lo tanto una excelente respuesta en el control de velocidad. De forma similar, para controlar el calentador eléctrico, se estableció una frecuencia de 1 Hz, o sea un periodo T= 1 s. La magnitud de este periodo se seleccionó para evitar el utilizar un control por fase típico en el control de temperatura con resistencias eléctricas, obteniendo el mismo resultado, dado que por intervalos de tiempo dentro de un segundo se alimenta el calentador eléctrico, que también está conformado por resistencias eléctricas. A veces fue necesario calentar más rápidamente al incrementar el flujo de agua, y por eso fue necesario que el control PID generara un ancho de pulso del 100 %, y conforme el agua se fue acercando a la temperatura establecida, se fue reduciendo el ancho del pulso, y por lo tanto, bajando potencia consumida por el calentador eléctrico, y en consecuencia se logró un aceptable control de la temperatura de entrada del agua (± 0.5 °C), lo cual fue bastante aceptable, y además haberla podido controlar desde 20°C hasta 65°C, que son valores un tanto extremos en la operación de un colector solar plano, lo que permitió obtener una reproducibilidad y una discreta dispersión de los puntos experimentales en todas las gráficas de rendimiento térmico. Sin embargo, para calcular adecuadamente las curvas de rendimiento de cada colector solar fue necesario utilizar mínimos cuadrados para calcular las constantes A y B, representadas en cada una de las figuras 9, 11 y 12.

Como se mencionó anteriormente, inicialmente se realizó un proceso de calibración o de comparación de nuestro banco de pruebas, determinando experimentalmente la curva de rendimiento térmico del colector solar HIPERTINOX a 2 LPM, y comparándola con la curva proporcionada por el propio fabricante (figura 11). Los resultados muestran que, estadísticamente, hay un error relativo porcentual que va de 3.8 a 7.1%, lo cual es bastante aceptable, tratándose de datos obtenidos con dos bancos de prueba diferentes y ubicados en lugares diferentes. Este resultado nos permite asegurar la credibilidad experimental de nuestro banco de pruebas y del diseño completo, particularmente del diseño electrónico y de control, que han cumplido bien su función.

5. CONCLUSIONES

Después de varias etapas de diseño y rediseño se ha logrado desarrollar un banco de pruebas de colectores solares planos que cumple con las especificaciones necesarias para lograr la caracterización y obtención del rendimiento térmico indicado en la norma NMX-ES-001-NORMEX-2005 [2]. Es importante mencionar que, en este proyecto, dadas las características que se exigen en su desarrollo, se tuvo la necesidad de diseñar sistemas electrónicos tanto analógicos, como digitales y de potencia, además de implementación de

controles PID programados en LabVIEW, para el calentador eléctrico y el motor del ventilador del intercambiador de calor, que es un control que favorece en la toma de mediciones más finas, y por lo tanto un estudio del rendimiento térmico más confiable.

Se mostró a través de un ejercicio de comparación y de calibración, la confiabilidad experimental del banco al determinar el rendimiento térmico de un colector solar de tipo comercial, que arrojó un error relativo entre 3.8% y 7.1%, con relación a la curva de rendimiento térmico del propio fabricante.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACYT, por la financiación parcial de este trabajo, a través del proyecto 249855 del extiento Fondo de Sistentabilidad Energética.

REFERENCIAS

[1] Instrumentación y control de un banco de pruebas de calentadores solares planos. Rubén Dorantes Rodríguez, Jorge Miguel Jaimes Ponce, Johan Gómez Vázquez, Adán Nila Hernández, Jonathan Tecpa Jiménez, José Álvarez Sánchez. Revista Pistas Educativas, vol. 43, No. 141, enero 2022, México, Tecnológico Nacional de México en Celaya. - AMEXEN 2448-847X, e-- AMEXEN 2448-847X. http://www.itcelaya.edu.mx/ojs/index.php/pistas/articl e/view/2678.

[2] Sociedad Mexicana de Normalización y Certificación, 2019, NMX-ES-001- NORMEX-2005 Energía solar - rendimiento térmico y funcionalidad de colectores solares para calentamiento de agua de métodos de prueba y etiqueta, NORMEX, Estado de México.

[3]. Validación experimental de la simulación teórica del rendimiento térmico de dos calentadores solares planos desarrollados en la UAM-A. Proyecto Terminal de Ingeniería Mecánica de Jonathan Jovani Tecpa Jiménez. *Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Azcapotzalco. Ciudad de México, 6 de diciembre de 2019.*

[4] Álvarez, J., 2019, Diseño, construcción y puesta en marcha de un banco de pruebas para evaluar la eficiencia térmica de calentadores solares planos para aplicaciones de baja temperatura, Proyecto de integración de Ingeniería Mecánica Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Ciudad de México. .

[5] Gómez V., 2019, Diseño e implementación del control electrónico de un banco de pruebas de calentadores solares planos. Proyecto de integración de Ingeniería Electrónica, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Ciudad de México.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-015

Un enfoque basado en alianzas para el diseño óptimo de un sistema de cogeneración

JAVIER GARCÍA-MARTINEZ[1], DIEGO GUZMÁN-SORIA[1], VICTOR M. ZAVALA[2], AND LUIS FABIÁN FUENTES-CORTÉS[1]

[1]Departamento de Ingeniería Química, Tecnológico Nacional de México en Celaya, Celaya, Guanajuato, 38010, México.
[2]Department of Chemical and Biological Engineering, University of Wisconsin-Madison, Madison, WI, 53706-1067, USA

Autor de Correspondencia: Javier García-Martínez (d2103006@itcelaya.edu.mx).

RESUMEN El conflicto entre tomadores de decisiones durante la etapa de planeación de un sistema energético puede ser determinante para el éxito en la implementación de este. En el caso de sistemas energéticos comunitarios, múltiples actores como entidades gubernamentales, privadas y pobladores de la región están comúnmente involucrados en las decisiones e implementación del proyecto. En este trabajo se presenta un método para el diseño óptimo de sistemas energéticos basado en la predicción de posibles alianzas entre las partes interesadas. El objetivo es mitigar los conflictos en un entorno de toma de decisiones multicriterio mediante la predicción de posibles alianzas y la propuesta de soluciones consensuadas que tomen cuenta los intereses en común de cada grupo. En primer lugar, se obtienen soluciones multicriterio mediante un método de coeficientes de peso, en donde cada solución representa los intereses de cada uno de los actores. A continuación, basado en el concepto de distancias ideológicas, se generan grupos de actores con intereses en común mediante un método de *soft clustering*. Posteriormente, se obtiene una solución óptima para cada alianza utilizando una modificación del método de *utopia tracking*. Por último, se propone una solución final intermedia entre cada una de las alianzas. El modelo considera la instalación de un sistema de cogeneración de calor y electricidad. Se considera la instalación de sistemas fotovoltaicos, aerogeneradores, motores Stirling, motores de combustión interna, y colectores solares. Las funciones objetivo son el Costo Total Anual, las emisiones de CO_2, el consumo de agua y el índice de diversidad energética. El modelo se prueba con un caso de estudio de un municipio del centro-oeste de México. Los resultados muestran el efecto de considerar dos estrategias de generación de alianzas en el diseño final del sistema energético y en la satisfacción de los intereses de las partes interesadas.

PALABRAS CLAVE: Alianzas, Ambiente de decisión multicriterio, Cogeneración, Fuzzy C-means, Optimización multiobjetivo.

1. INTRODUCCIÓN

El acceso a energía confiable, asequible y sostenible es necesario para promover la equidad social y el crecimiento económico [1]. En este sentido los sistemas de producción combinada de calor y electricidad (CHP) o cogeneración son una importante alternativa a los sistemas tradicionales debido a su importante ahorro energético y beneficios en la conservación del medio ambiente [2]. Generalmente, la planeación implementación de sistemas energéticos es un problema multiobjetivo y de toma de decisiones en el cual existen conflictos de intereses entre los actores involucrados, por lo que el problema se vuelve complejo y existe el riesgo de fracaso del proyecto si no se llega a un acuerdo [3]. Por lo tanto, es importante definir soluciones que reduzcan la insatisfacción de los actores involucrados [4]. Diversos enfoques han sido desarrollados para abordar este problema [5, 6], sin embargo, ninguno de ellos toma en cuenta las potenciales alianzas entre tomadores de decisiones.

Se presenta un modelo de programación no lineal multiobjetivo para el diseño óptimo de sistemas energéticos comunitarios que analiza las alianzas en ambientes de conflicto multicriterio. Se considera el Costo Total Anual (TAC), las Emisiones (CE), el sonsumo de agua (WC) y el índice de diversidad energética (EDI) como objetivos de diseño. Se aplica una estrategia de coeficientes de peso para generar un conjunto de soluciones multicriterio.

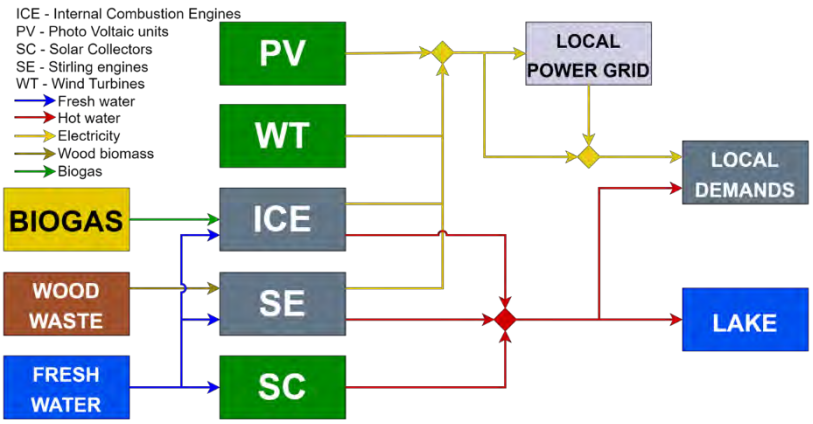


FIGURA 1. Superestructura.

Posteriormente, un método de *clustering* (*Fuzzy C-means*) genera agrupaciones que representan las alianzas y sus soluciones inherentes. El modelo es aplicado a un caso de estudio del municipio de Erongarícuaro, en Michoacán.

2. METODOLOGÍA

2.1. Marco tecnológico.

El modelo de optimización para abordar el problema de diseño del sistema energético está representado por la superestructura de la Figura 1. El sistema energético está conectado a la red y genera electricidad mediante unidades fotovoltaicas (PV), turbinas eólicas (WT), unidades de combustión interna (ICE), motores Stirling (SE) y generación de agua caliente mediante colectores solares (SC). Las tecnologías WT y PV dependen de la disponibilidad de fuentes de energía renovables, el sistema ICE utiliza biogás para generar energía eléctrica y agua caliente, el ICE se utiliza residuos de madera y los SC generan agua caliente utilizando la radiación solar. Como los sistemas FV, WT y SC dependen de las condiciones climáticas la combinación con las demás tecnologías permite una política de funcionamiento flexible. La electricidad y agua caliente producida se envía a las diferentes zonas de la comunidad para satisfacer las demandas. Cuando la energía producida supera la demanda, se vende a la red mientras que en el caso del exceso de agua es liberado al ambiente. Además, cuando la energía producida por el sistema no puede satisfacer la demanda, la electricidad necesaria se compra a la red local.

2.2. Planteamiento del problema.

El planteamiento del problema puede expresarse como sigue: Dada la temperatura ambiente, la irradiación solar, la velocidad del viento y los perfiles de demanda energética y de agua caliente de una comunidad, se puede calcular el diseño óptimo, la política de funcionamiento y el esquema de compra de energía bajo diferentes funciones objetivo. Esto lleva a resolver un problema multiobjetivo utilizando el método de coeficientes de peso que genera un conjunto de soluciones óptimas bajo diferentes criterios. El método de *soft clustering* puede aplicarse al conjunto de soluciones multicriterio para proponer alianzas entre las partes interesadas. A continuación, una solución compromiso se propone a partir de las alianzas utilizando un enfoque de *utopia tracking* modificado.

2.3. Estrategia de optimización.

La estrategia de optimización se presenta en la Figura 2. Los datos conocidos son la demanda de electricidad, las condiciones ambientales (temperatura ambiente, irradiación solar, velocidad del viento) y el costo de los perfiles eléctricos. Otros parámetros que alimentan el modelo son los costos de los equipos y de la energía, la superficie disponible, los datos técnicos de los equipos, el uso del suelo emisiones, y factores de trabajo. El resultado es un modelo de programación lineal multiobjetivo multi periodo. Las restricciones del modelo están definidas por los balances energéticos del sistema, las ecuaciones de diseño de las unidades de generación y el uso del suelo. En la dimensión económica, la función objetivo es minimizar el Costo Anual Total (Ecuación 1), asociado a los costos de capital y operación y mantenimiento de las tecnologías y al esquema de compraventa de energía. La dimensión medioambiental consiste en minimizar las Emisiones de Carbono (Ecuación 2), relacionadas con el proceso de generación de la electricidad en la red local y las nuevas unidades de generación. En esta misma dimensión también se considera el consumo de agua por parte de las

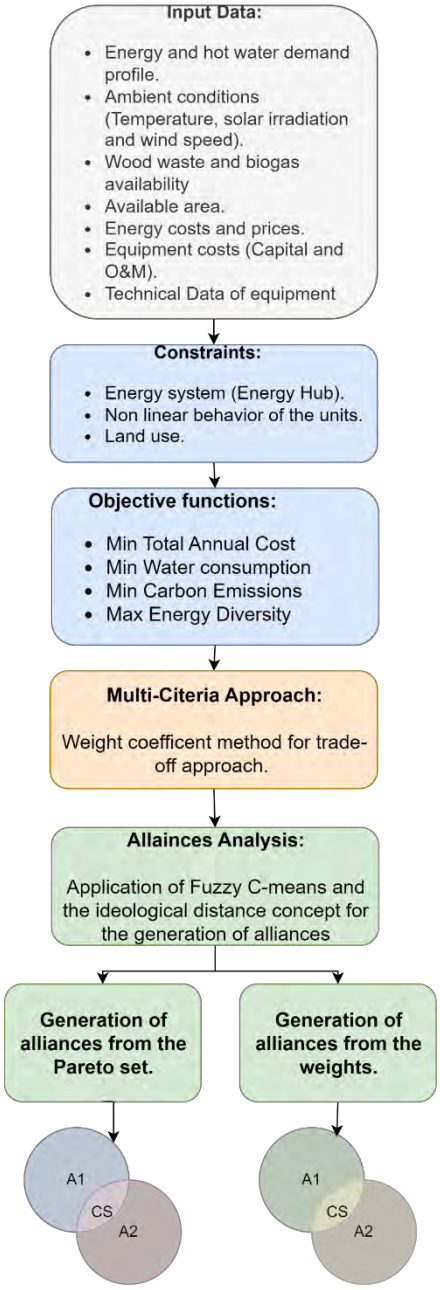


FIGURA 2. Estrategia de optimización.

unidades de generación de electricidad y agua caliente (Ecuación 3). Por último, la dimensión técnica considera la maximización del índice de diversidad energética (Ecuación 4).

$$TAC = CCost + OMCost + Cost^{wood} + Cost^{grid} - I^{grid} - I^{CZ} \quad (1)$$

$$CE = CE^{Grid} + CE^{ICE} + CE^{SE} \quad (2)$$

$$WCon = WC^{ICE} + WC^{SE} + WC^{SC} \quad (3)$$

$$EDI = -\sum_i^S Pe_i \ln Pe_i \quad (4)$$

Los procesos de optimización individuales revelan la existencia de conflictos entre las funciones objetivo. Por lo tanto, se realiza un novedoso enfoque multicriterio basado en la generación de alianzas entre los tomadores de decisiones. En primer lugar, se obtienen las soluciones óptimas extremas (puntos Utópico y Nadir) mediante la optimización de las funciones objetivo como un problema mono objetivo. Después, las funciones objetivo se escalan utilizando las soluciones de los problemas mono objetivo [6]. A continuación, se aplica el método de coeficientes de peso (Ecuación 5) para calcular un conjunto de soluciones óptimas de Pareto vinculadas a criterios específicos para considerar las diferentes prioridades de los grupos de interés.

$$min\Phi = \sum_{i=1}^{n} \omega_i \cdot \phi_i \quad (5)$$

donde ω_i es el nivel de preferencia de los diferentes interesados sobre las funciones objetivo y ϕ_i las funciones objetivo escaladas. Los valores de ω_i expresan el peso de la función objetivo para la solución asociada al criterio específico.

$$\Omega = \{\omega_i, \dots, \omega_n\} \quad (6)$$

Como resultado del proceso de optimización multicriterio, se crea un conjunto de soluciones óptimas de Pareto:

$$\Psi = \{f*_i, \dots, f*_n\} \quad (7)$$

La generación de soluciones para los posibles grupos o alianzas está basada en el fenómeno de polarización ideológica [7]. En este trabajo, esas soluciones son generadas

TABLA 1. Resultados de las funciones objetivo individuales y soluciones compromiso.

	Funciones objetivo				Sistema de cogeneración				
	TAC ($)	CO2 (Ton)	WC (Ton)	EDI	PV (kW)	WT (kW)	SE (kW)	ICE (kW)	SC (kW)
TAC	-8,624	963	85,583	0.65	0	6,931	0	0	282
CO2	94,904	355	55,143	0.66	0	6,931	0	0	300
WC	588,788	868	3,105	0.85	157	3,824	0	9	12
EDI	637,292	1,601	176,994	1.33	131	2,499	603	300	300
CS-Pareto	463,050	1,369	165,112	1.11	80	3,742	521	300	300
CS-Weights	132,096	686	49,676	1.14	14	6,472	57	73	149

mediante dos estrategias. La primera estrategia consiste en la aplicación de un método de *soft clustering* al conjunto de soluciones individuales obtenidas del problema multi objetivo. La segunda estrategia consiste en aplicar el mismo método al conjunto de pesos que representan las preferencias de los actores.

Generación de alianzas a partir del conjunto de Pareto. El método de *soft clustering* (*Fuzzy c-means*) se aplica al conjunto de soluciones multicriterio para generar los *clusters* que representan las alianzas y sus soluciones inherentes. Desde un punto de vista matemático, el *Fuzzy C-means* resuelve el siguiente problema de optimización [8]:

$$\underset{c}{argmin} \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{c} w_{i,j}^{m}|f_i - c_j|^2 \quad (8)$$

$$w_{i,j} = \left(\sum_{k=1}^{c}\left(\frac{|f_i-c_j|}{|f_i-c_k|}\right)^{\frac{2}{m-1}}\right)^{-1} \quad (9)$$

Donde $c_j$es el centro del cluster j, $w_{i,j}$ es el peso o indica el grado en que el elemento, f_i, pertenece al cluster c_j y m es un parámetro de difuminación. Por último, basados en el método de *utopia tracking* [6] y en el concepto de distancia ideológica [7], se obtiene una solución compromiso minimizando la distancia a la media de los centroides de los dos grupos.

$$CS = \sum^{L}\left(f_l - c_l^{mid}\right)^2 \quad (10)$$

Generación de alianzas a partir del conjunto de pesos. El mismo método de *soft clustering* es aplicado al conjunto de pesos que representan las preferencias de los actores. Esto evita el computo de numerosas soluciones individuales. Para esta estrategia, la solución compromiso es la minimización de la función multiobjetivo con los pesos promedio de los pesos de las alianzas:

$$min\Phi = \sum_{i=1}^{n} \omega_i^{prom} \cdot \phi_i \quad (11)$$

2.4. Caso de estudio.

El caso de estudio está definido por los parámetros climáticos (irradiación solar, temperatura ambiente y velocidad del viento) y la demanda eléctrica y de agua caliente de Erongarícuaro, un municipio del Estado de Michoacán en México.

3. RESULTADOS

Como un primer paso se realizó la optimización individual de cada una de las funciones objetivo. De acuerdo con los resultados de la Tabla 1, las funciones objetivo del índice de diversidad energética y el consumo de agua representan los conflictos más fuertes con la función objetivo económica. Esto está relacionado con la configuración del sistema energético.

Mediante el problema multi objetivo generamos soluciones individuales para cada uno de los participantes en la toma de decisiones mediante la asignación de pesos, estos resultados individuales pueden verse en la Figura 3A. Para este problema fueron considerados 20 actores con diferentes intereses. Puede observarse que las diferentes preferencias sobre cada uno de los objetivos dan como resultado una dispersión de las soluciones. Debido a esta distancia ideológica en los participantes no existe una clara solución que pueda satisfacer simultáneamente los intereses individuales.

Con el objetivo de reducir el conflicto entre cada uno de los actores se propuso una estrategia de generación de alianzas mediante la metodología descrita anteriormente. En este trabajo se comparan dos maneras de generar las alianzas. Por una parte, la técnica de *clustering* se aplica sobre los resultados de la optimización multiobjetivo para generar soluciones consensuales para cada grupo. La otra estrategia

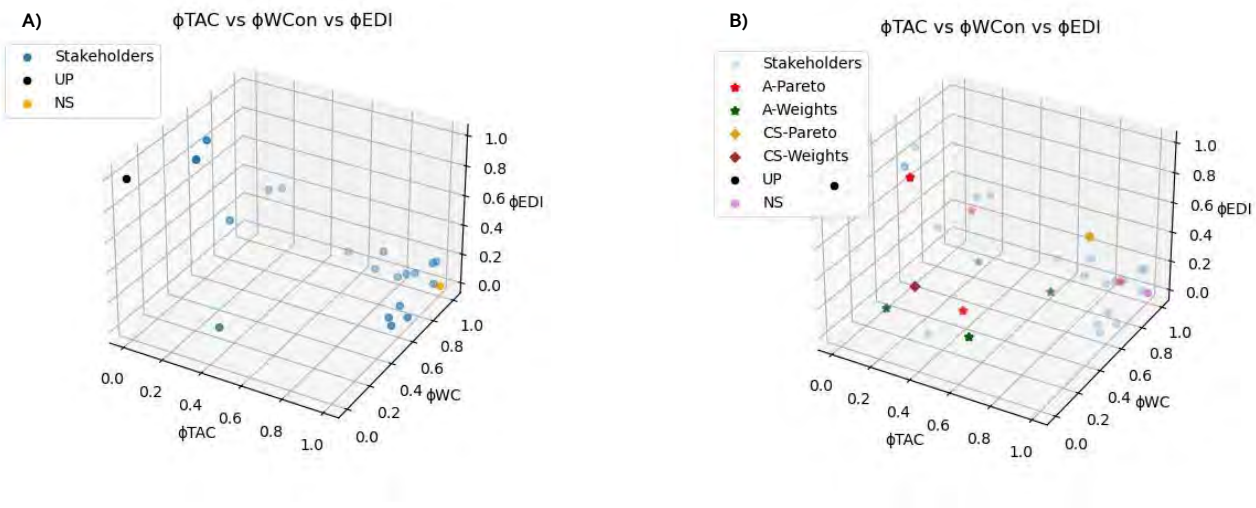


FIGURA 3. Frentes de Pareto. A) Soluciones individuales B) Soluciones compromiso y de las alianzas.

considera la aplicación de esta técnica a directamente a los pesos que representan los intereses de cada actor.

Los resultados de ambas técnicas pueden verse en la Figura 2B. Los puntos A-Pareto son las soluciones de la estrategia aplicada al conjunto de Pareto. Como se observa, estos puntos representan las soluciones consensuadas para cada una de las alianzas que podrían generarse. Los puntos A-Weights son las soluciones de la estrategia aplicada a los pesos. Mediante esta estrategia no es necesario realizar el computo de las soluciones individuales. Debido a esto podemos observar que estas soluciones no se ajustan con los resultados de la otra estrategia.

Posteriormente, proponemos la generación de soluciones compromiso, una por cada estrategia. Esto se lleva a cabo mediante la minimización de la distancia al punto medio entre los resultados de las alianzas. Estos resultados son los puntos CS-Pareto y CS-Weights. Existe una clara diferencia entre estos puntos. Por una parte, la solución compromiso CS-Pareto se encuentra alejada del punto medio entre las alianzas obtenidas mediante la primera estrategia. Esto puede ser debido a que el punto medio se encuentra en una región infactible. En cuanto a la solución CS-Weights podemos observar que tampoco se encuentra en el punto medio entre las alianzas de la segunda estrategia. Sin embargo, es de esperarse ya que esta solución no se basa en generar un punto medio sino una combinación de pesos promedio para posteriormente resolver el problema multiobjetivo, lo cual es una ventaja sobre la otra estrategia pues evitamos la búsqueda de la solución en una posible región infactible. Además, los resultados de la primera estrategia se ven influenciados por el comportamiento del modelo.

Por último, en la Tabla 1 se presentan los resultados de las soluciones compromiso y la configuración del sistema de cogeneración. Se observa que la CS-Weight presenta mejores resultados que la CS-Pareto en cada una de las funciones objetivo.

6. CONCLUSIONES

Este trabajo presenta una novedosa metodología que puede ser aplicada en la mitigación de conflictos en el proceso de planeación de sistemas energéticos donde participen diferentes actores. Se demostró que mediante ambas estrategias es posible reducir los debates entre numerosas partes interesadas a unos pocos grupos, facilitando el consenso y promoviendo decisiones informadas.

La metodología que genera alianzas mediante ponderaciones evita el cómputo de soluciones individuales. Además, a diferencia de la otra metodología, ésta no se ve influida por el comportamiento del modelo, ya que sólo tiene en cuenta los intereses de las partes interesadas representados por las ponderaciones. Esta solución también nos asegura que la solución sea una solución de Pareto.

REFERENCIAS

[1]. IEA (2020). Sdg7: Data and projections. Technical report, International Energy Agency, Paris.

[2]. Dong L, Liu H, Riffat S. (2009) Development of small-scale and micro-scale biomass-fuelled CHP systems – A literature review. *Applied Thermal Eng*. 29, 2119-2126.
[3]. García-Martínez, J., Reyes-Patiño, J. L., López-Sosa, L. B., & Fuentes-Cortés, L. F. (2022). Anticipating alliances of stakeholders in the optimal design of community energy systems. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 54, 102880
[4]. Fuentes-Cortés LF, Ortega-Quintanilla M, Flores-Tlacuahuac A. (2019). Water–energy offgrid systems design using a dominant stakeholder approach. *ACS Sustain. Chem. Eng*. 7(9):8554–78
[5]. Gonzalez-Bravo, R.; Fuentes-Cortés, L. F.; Ponce-Ortega, J. M. (2017). Defining priorities in the design of power and water distribution networks. *Energy*, 137, 1026−1040.
[6]. Zavala, V. M. and Flores-Tlacuahuac, A. (2012). Stability of multiobjective predictive control: A utopia-tracking approach. *Automatica*, 48(10):2627–2632.
[7]. Flavin, P. & Law, W. (2022). Ideological proximity, issue importance, and vote choice. Electoral Studies, 75, 102422
[8]. Statistics, J. (2019). Clustering. fuzzy c-means.

Septiembre, 2023

ID: CIE-2023-017

Análisis hidrodinámico del proceso de decarburización en la fabricación de acero inoxidable

***O. HUERTA-RODRIGUEZ*[a*], *J. GONZALEZ-TREJO*[b*], *R. MIRANDA-TELLO*[c], *J. KLAPP*[d]**

[a] Posgrado en Ingeniería de Procesos, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco - Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128, México.
[b] Departamento de Sistemas, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco - Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128, México.
[c] Departamento de Electrónica, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco - Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02128, México.
[d] Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Carretera México-Toluca km. 36.5, La Marquesa, Estado de México, Ocoyoacac 52750, México

Autores de Correspondencia: Orlando Huerta-Rodriguez (al2212800918@azc.uam.mx), Jesus Gonzalez-Trejo (gtji@azc.uam.mx)

RESUMEN Se estudiaron los efectos hidrodinámicos de la transferencia de momento entre los fluidos del proceso de Decarburización con Oxígeno y Argón (AOD) para la producción de acero inoxidable. Se observaron los efectos en la transferencia de energía cinética y la distribución de velocidades en el acero fundido a través de simulaciones realizadas en OpenFOAM utilizando una configuración de siete toberas laterales en tres distintas alturas propuestas. Los resultados proporcionan información sobre el efecto de la altura de las toberas laterales en la homogeneización del acero fundido durante el proceso AOD, donde reducir la altura de las toberas mejora la eficiencia de mezcla respecto a sistemas de siete toberas de alturas base o superior con el mismo caudal de insuflado. Los hallazgos son útiles para optimizar el proceso y mejorar la calidad del acero inoxidable producido, contribuyendo al desarrollo de un proceso AOD energéticamente más eficiente para la producción de materiales de alta calidad.

PALABRAS CLAVE: Proceso AOD, Insuflado, Simulación CFD, Distribución de velocidades.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Producción de Acero Inoxidable.

En el proceso de fabricación de acero inoxidable, la cantidad de carbono presente se relaciona con el estado del cromo de modo tal que, al oxidar el carbono en el convertidor, el cromo comienza a oxidarse. El objetivo principal de los procesos de oxidación por refinamiento es convertir el metal fundido con alto contenido de carbono en acero de bajo carbono y, como reacción secundaria, remover otras impurezas presentes, preservando el contenido de cromo deseado.

1.2. Decarburización con Oxígeno y Argón

En el proceso Decarburización con Oxígeno y Argón (AOD) se inyecta una mezcla de argón-oxígeno ($Ar - O_2$) al acero fundido a través de toberas situadas en las paredes laterales, una lanceta superior o por toberas ubicadas en la parte inferior del convertidor. El proceso se realiza posterior a la fundición; el metal fundido se coloca en un recipiente denominado convertidor AOD, se insufla la mezcla de gases para provocar la oxidación del carbono y la agitación del metal líquido en movimientos circulares hasta conseguir una temperatura y composición homogéneas, propiciando la reacción de oxidación [*1*]. Esto permite utilizar materiales de reúso en etapas previas a la refinación, como acero de desecho con bajo costo y de alto contenido de carbono.

El gas insuflado forma burbujas discretas en columna pluma, rodeado de burbujas menores [*2*], dependiendo de los parámetros de insuflado. Las burbujas o columnas de aire generadas son impulsadas hacia la superficie por la diferencia de densidades y proporcionan agitación por el arrastre que ejercen al ascender [*2*], provocando un flujo inestable y turbulento.

En estudios experimentales del proceso AOD, el comportamiento del gas se predice mediante una combinación de modelado físico aire-agua y la aplicación de métodos de CFD [*3*] [*4*]. El uso de modelos con sistemas aire–agua se basa en propiedades cinemáticas similares a sistemas reales fluidos gas-metal, dada la proximidad de la viscosidad cinemática del acero a 1 600°C, 0.97×10^{-6} m^2/s, respecto a la del agua a 20°C, 1×10^{-6} m^2/s [*5*], asociando igualmente dicha semejanza al uso de números adimensionales como Froude, Reynolds, Weber, etc. [*6*]

En *Odenthal et al.* [*7*], se aplicó el criterio de semejanza dinámica con el número de Froude. Los autores analizaron las vibraciones provocadas por la inyección del gas al

convertidor combinando la simulación física en un modelo aire-agua a escala, con la simulación numérica con CFD.

Ternstedt et al. [*8*] emplearon el número de Froude como parámetro adimensional para alcanzar la similitud cinemática entre convertidores AOD y modelos de agua. Al variar el diámetro de las toberas, junto con el flujo de inyección, identifican la profundidad de penetración donde el flujo del fluido gira en sentido horario y contrario en el plano vertical.

En este trabajo, el objetivo es investigar el comportamiento hidrodinámico del flujo al interior del convertidor al proponer distintas posiciones de altura vertical de las toberas. Los efectos en el flujo resultante en cada configuración se comparan para caracterizar la influencia de la altura en fenómenos de insuflado. A través de simulación CFD en OpenFOAM, se observan la longitud de penetración del gas y la transferencia de cantidad de movimiento en función de la energía cinética total producida. Un modelo preciso del comportamiento de insuflado de gas en un convertidor AOD es importante para determinar las condiciones en que el proceso se realiza de manera óptima.

2. MODELADO NUMÉRICO DEL CONVERTIDOR

2.1. Ecuaciones de Navier-Stokes

Las ecuaciones de Navier-Stokes en el espacio tridimensional, aplicadas a la transferencia de cantidad de movimiento para campos de flujo transitorio e incompresible, se pueden escribir de la siguiente manera [*9*]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla)u = -\left(\frac{1}{\rho}\right)\nabla p + \nu\nabla^2 u + f \qquad (1)$$

$$\nabla \cdot u = 0 \qquad (2)$$

donde $u = u(x,t)$, es el campo vectorial de velocidad del fluido en la posición x y en el tiempo t, $p = p(x,t)$ es el campo de presión en la posición x y el tiempo t, ν es la viscosidad cinemática del fluido, ∇ es el operador gradiente y ∇^2 es el operador laplaciano.

La ecuación de transferencia de momento (1), establece que la tasa de cambio de la velocidad en el tiempo es equivalente a la suma de la aceleración convectiva, el gradiente de presión, las fuerzas viscosas y las fuerzas externas. La ecuación de continuidad (2), establece que la divergencia del campo de velocidad debe ser cero en todo momento, lo que significa que el fluido es incompresible. Para un sistema bifásico con fases de fluidos inmiscibles existen términos adicionales que consideran la interacción entre las fases: fuerzas interfaciales o términos de transferencia de momento de interfase, incluidos en modelos de tensión superficial, arrastre y flotabilidad. La ecuación de continuidad se modifica para tener en cuenta la presencia de dos fases inmiscibles:

$$\nabla \cdot (\alpha_1 \rho_1 u_1 + \alpha_2 \rho_2 u_2) = 0 \qquad (3)$$

donde α_1 es la fracción de volumen de la fase primaria, que es la fase que ocupa la mayor parte del volumen, α_2 es la fracción de volumen de la fase secundaria, ρ_1 es la densidad de la fase primaria, ρ_2 es la densidad de la fase secundaria, u_1 es el vector de velocidad de la fase primaria y u_2 es el vector de velocidad de la fase secundaria. Las fracciones de volumen α_1 y α_2 pueden variar de 0 a 1, donde $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$ indica que se conserva el volumen total de las dos fases.

2.2. Modelo de Turbulencia

Los modelos de turbulencia de Navier-Stokes promediados por Reynolds (RANS) se basan en la caracterización de los efectos de la turbulencia al promediar las fluctuaciones instantáneas en la solución de las ecuaciones de transporte [*9*]. El modelo de turbulencia k-Omega de Transporte de Esfuerzo Cortante (κ–ω SST) se emplea en consideración del transporte de los principales esfuerzos cortantes de turbulencia en gradientes de presión adversos y desprendimiento de flujo [*10*]. El modelo combina las características de los modelos Wilcox κ–ω, para la interacción del flujo cerca de la pared, y κ–ε, para el comportamiento en flujo libre; esto asegura que el modelo apropiado se utiliza en todo el campo de flujo.

2.3. Volumen de Fluido

En OpenFOAM se puede aplicar el enfoque de captura de interfaz basado en fracción de fase por medio del modelo de Volumen de Fluido (VOF) [*11*] para simular un sistema de dos fluidos inmiscibles, isotérmicos, incompresibles en estado transitorio. El método VOF implica que los elementos de la malla no siguen con precisión cada superficie libre de las fases, sino que su posición se aproxima mediante una función de fracción de fase.

Se considera un campo de velocidad continuo a través de las interfaces, consistente con las condiciones de frontera de la interfaz dadas por la física del movimiento de los fluidos (velocidad relativa entre fases igual a cero). Para la expresión de la ecuación de momento se tiene [*12*]:

$$\frac{\partial(\rho U)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho UU) = -\nabla p + \nabla \cdot \mu(\nabla U + \nabla U^T) + \rho g + f_\sigma \qquad (4)$$

donde U es el vector de velocidad, p es la presión del fluido y f_σ es la fuerza de tensión superficial. ρ y μ se definen por la fracción de fase α como:

$$\rho = \rho_l \alpha + \rho_g (1 - \alpha) \qquad (5)$$

y

$$\mu = \mu_l \alpha + \mu_g (1 - \alpha) \quad (6)$$

donde los subíndices l y g corresponden a la fase líquida y gaseosa, respectivamente. Por lo tanto, α se expresa como:

$$\alpha = \begin{cases} 0 & \text{gas} \\ 0 < \alpha < 1 & \text{interfaz} \\ 1 & \text{líquido} \end{cases} \quad (7)$$

El parámetro f_σ, definido por la tensión superficial σ, está dado por:

$$\mathrm{f_\sigma} = \sigma \mathrm{k} \nabla \alpha = -\sigma \left(\nabla \cdot \left(\frac{\nabla \alpha}{|\nabla \alpha|} \right) \right) \nabla \alpha \quad (8)$$

donde k es la curvatura de la interfaz. La naturaleza del método VOF significa que una interfaz entre las especies emerge como una propiedad del campo de fracción de fase.

2.3. Energía Cinética

La energía cinética (KE) de los elementos dentro de un volumen de fluido en agitación es un criterio para evaluar la eficiencia de la transferencia de movimiento en aplicaciones de mezcla de fluidos [*13*]. En una simulación CFD en estado transitorio se calcula KE a partir del campo de velocidad del fluido en cada paso de tiempo usando la ecuación:

$$dKE = \frac{1}{2} dm |\mathbf{v}|^2 = \frac{1}{2} \rho |\mathbf{v}|^2 dV \quad (9)$$

Dado que KE es una cantidad extensiva, es necesario efectuar la integral del dominio completo del total del volumen de fluido a una función continua, quedando la energía cinética del fluido en el volumen como:

$$KE = \int_V \frac{1}{2} \rho |\mathbf{v}|^2 dV \quad (10)$$

Al analizar los cambios en la energía cinética a lo largo del tiempo se determina el progreso respecto al nivel deseado de homogeneidad, el cual se alcanza cuando la energía cinética alcanza el estado máximo de modo estable y constante.

3. CASOS DE ESTUDIO

3.1. Dimensiones del modelo

El modelo CAD del convertidor a escala 1:4 se recrea de acuerdo con los parámetros reportados por *Odenthal et al.* [*7*] [*14*] [*15*] [*16*] en las investigaciones realizadas por el Instituto de Hornos Industriales e Ingeniería Térmica de la Universidad RWTH Aachen y listados en la Tabla 1.

3.2. Condiciones iniciales y de frontera

La configuración original reportada para el modelo con 7 toberas laterales y posición vertical estándar $(\Delta h = 0)$, se toma como la configuración de control o caso base. En los casos con variación de altura negativa $(\Delta h = -0.5H)$ y positiva $(\Delta h = +0.5H)$ para las siete toberas laterales, se conservan las mismas condiciones iniciales y físicas para el flujo de insuflado, listadas en la Tabla 2.

Las condiciones de frontera establecidas son:

- El extremo superior del cono trunco superior se asigna la condición de salida de presión (*pressure outlet*).
- En el extremo de cada tobera se asigna condición de entrada de velocidad por flujo volumétrico de fracción de fase correspondiente al aire.
- Las superficies del modelo (paredes cilíndricas, fondo y cono trunco superior e inferior) se les asigna la condición de frontera de no deslizamiento o pared.

Se seleccionó *Smooth Solver* para los solvers de velocidad (u), de energía cinética de turbulencia (κ) y para la disipación específica de turbulencia (ω).

TABLA 1 – Geometría, nomenclatura y datos de proceso del convertidor AOD de 120 toneladas y el modelo de agua a escala 1:4 [*15*]

		Unidades	Convertidor	Modelo
Escala	S	–	1:1	1:4
Volumen interno	V_0	m^3	63.1	0.846
Volumen de metal líquido	V	m^3	17.3	0.292
Masa de Metal líquido	M	T	120	0.274
Altura del recipiente	H	m	7.430	1.858
Diámetro menor de cono trunco superior del convertidor	D_0	m	1.182	0.300
Diámetro interno del recipiente	D_1	m	3.724	0.931
Diámetro menor del cono trunco inferior del convertidor	D_2	m	2.885	0.721
Nivel de metal (líquido)	$H_{st,w}$	m	2.096	0.524

TABLA 2 – Parámetros de simulación con el modelo de turbulencia κ–ω SST.

	Notación	Unidades	
No. de Toberas	N	-	7
Diámetro de Toberas	D	m	0.01
Ángulo entre Toberas	α_L	°	18
Flujo Volumétrico Total	Q_T	m^3/s	2.8×10^{-3}
Flujo Volumétrico por Tobera	Q_i	m^3/s	4.0×10^{-4}
Velocidad Media de Flujo	u	m/s	5.1133
Energía de Turbulencia	κ	m^2/s^2	1.9×10^{-3}
Tasa de Disipación Especifica de Turbulencia	ω	1/s	0.181122

3.2. Discretización e Independencia de Malla

Se especificó un volumen para asignar la fracción de fase líquida. A este subdominio se le aplicó un refinamiento mayor, mostrado en la Figura 1, para permitir una mejor resolución de las toberas y del fenómeno de insuflado. El refinamiento de malla óptimo para obtener resultados numéricos precisos junto con un adecuado rendimiento computacional se determina mediante un estudio de independencia de malla, el cual consiste en la generación de mallas con distinto número de celdas de la discretización base del dominio computacional, y la observación del resultado de simulación en respuesta al cambio en el refinamiento.

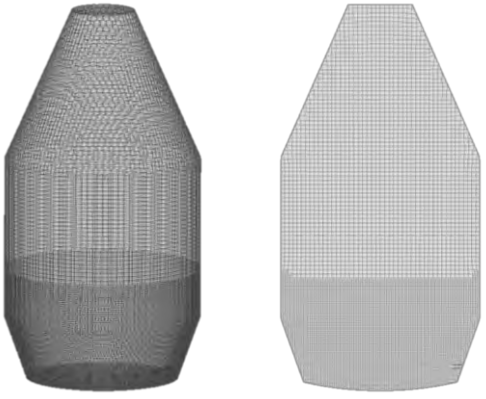


FIGURA 1 – Volumen total (izq.) y corte transversal (der.) del dominio discretizado del convertidor a escala 1:4.

Se utilizaron cuatro niveles de refinamiento distintos en el dominio, con 217 k, 503 k, 820 k y 1.438 M de celdas respectivamente para validar la independencia de malla. En el parámetro de control se asigna la longitud de penetración, comparable con el modelo semiempírico propuesto por *Hoefele y Brimacombe* [*17*] para el cálculo de la longitud de penetración del flujo de una tobera, utilizado para validar resultados de simulación del proceso AOD [*14*] [*16*] [*18*]. La validación de los resultados sigue el procedimiento expuesto por *Cheng et al.* [*18*], donde se insufla gas desde una única tobera central, fijando el resto de las toberas con condición de pared sin insuflado; de este modo, se elimina el efecto de las columnas de gas adyacentes a la columna central. El criterio para determinar la longitud de penetración de la inyección de tobera se define como la distancia medida desde el centro de la salida de la tobera hasta el contorno de la fracción de fase 0.8 gas:0.2 líquido.

Al aplicar el criterio, se observa que el error numérico decrece a un valor aproximado al 5% a partir del número de elementos de malla de 820 k celdas, representado gráficamente en la Figura 2. La configuración de malla con 820 k elementos se toma como criterio de validez de la discretización.

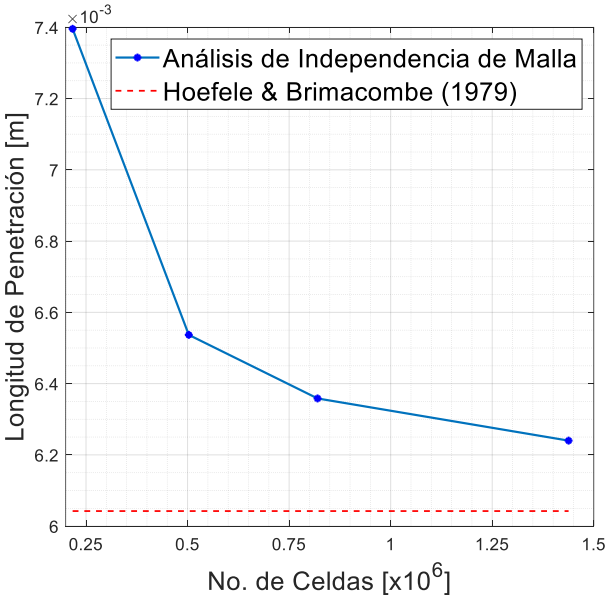


FIGURA 2 – Análisis de independencia de malla y correlación semi-empírica de *Hoefele y Brimacombe* [*17*].

3.4. Análisis de Resultados de las Simulaciones Numéricas

Se presentan dos regiones principales de recirculación de fluido generadas por el insuflado en la fase líquida al interior del convertidor, mostradas en la Figura 3. Se observa que las columnas de aire arrastran al líquido formando un flujo ascendente primario inmediato al área superficial de la columna, el cual se redirige en flujos secundarios al llegar al límite de la superficie deformada y retornar hacia el interior del convertidor en un flujo descendente delimitado por las paredes del convertidor.

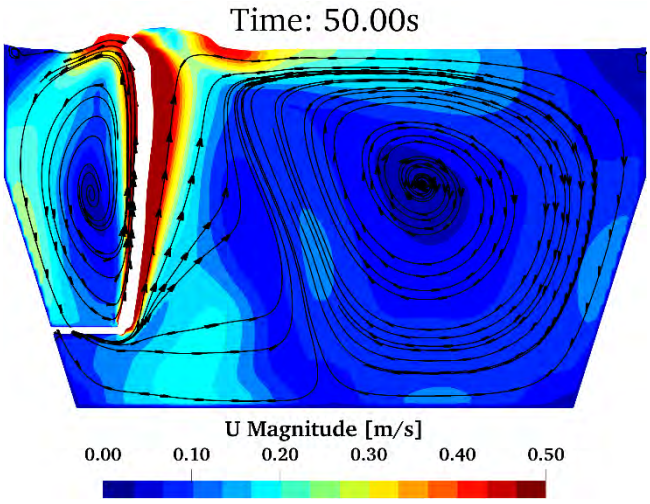


FIGURA 3 – Contorno de velocidad y líneas de corriente en la tobera central del convertidor del caso base en $t = 50s$ (fracción de fase 0.5-1.0)

La corriente formada en la región superior de la tobera genera un vórtice con mayor velocidad debida a la interacción directa con el flujo en la cercanía de las columnas de aire ascendente. Éste está igualmente limitado por la pared del convertidor en un espacio sin flujo libre o lejano a la pared. El flujo de esta región de recirculación que no es nuevamente arrastrado por las columnas de aire escapa lateralmente a través de los espacios entre las toberas y en dirección a la zona media del convertidor.

El resto de la corriente que fluye de las columnas ascendentes hacia el líquido en la región central de flujo libre genera una estructura de recirculación principal de mayor tamaño, donde sucede la agitación y mezcla fundamental de la zona líquida. Las corrientes de ambos flujos de recirculación convergen en la región inferior del convertidor, pasando por los espacios entre las toberas y las columnas de aire para formar la región de mayor velocidad en la fase líquida.

La Figura 4 muestra la gráfica de la energía cinética total en el volumen de fase líquida dentro del convertidor a lo largo del tiempo, para los casos de estudio con variación en altura relativa, caracterizada por cuatro regiones particulares:

1. Incremento acelerado de la energía cinética desde el reposo a medida que comienza el proceso de insuflado y se forman las columnas de gas ascendente.
2. Decremento repentino de la energía cinética debido a la energía disipada en el rompimiento de la tensión superficial por parte de las columnas de gas en la interfaz aire-agua del convertidor.
3. Incremento continuo y estable de la energía cinética.
4. Presencia de inestabilidades y fluctuaciones en la energía cinética debidas a la interacción entre las columnas de aire y las estructuras rotacionales formadas en la fase líquida.

La ruptura de tensión superficial sucede para el caso base en $t = 0.85s$, se adelanta ~0.20s en el caso del aumento en la altura de las toberas laterales ($\Delta h = +0.5H$), y se retrasa ~0.25s con el decremento de altura relativa ($\Delta h = -0.5H$), en comparación con la misma referencia del caso base. Esto se relaciona directamente con el cambio en el tiempo de residencia de la fase gaseosa en el volumen líquido como consecuencia de la disminución en la altura de la tobera.

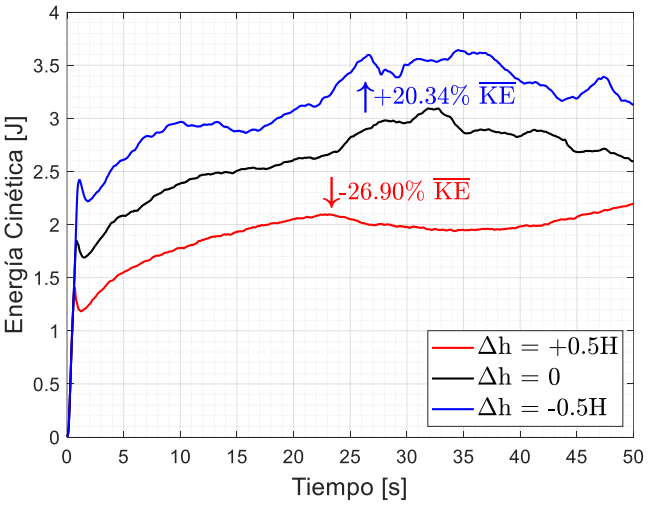


FIGURA 4 – Transferencia de energía cinética para caso base (línea negra) y casos con variación de altura de toberas laterales; fracción de fase 0.5 a 1.0.

La energía cinética total en promedio a lo largo del tiempo aumenta ~20% con la reducción en la altura de las toberas, y se reduce ~27% con el aumento en la altura, ambas con respecto al caso base de estudio.

En la Figura 5 se muestran contornos de velocidad y líneas de corriente en cortes horizontales para alturas $z_1 = 0.200m$ (izq) y $z_2 = 0.375m$ (der.) para un tiempo $t = 40s$. En z_1

se observan condiciones de recirculación contrarrotantes con alta velocidad en la zona media del convertidos para los casos base y de altura reducida.

Se presentan también velocidades altas en la pared opuesta a las toberas, con mayor velocidad para el caso con altura reducida. El caso con altura de toberas incrementada presenta una región de recirculación con estructuras contrarrotantes, pero con velocidades menores que los casos mencionados anteriormente.

En los cortes horizontales en z_2 se observa una mayor alteración en el flujo para los casos base y de altura reducida. Las columnas de aire ascendentes se aproximan unas con otras y se presenta un fenómeno de coalescencia de columnas, fenómeno en el cual convergen las columnas, uniéndose momentáneamente y reduciendo el área superficial cilíndrica en contacto con la fase líquida. Esta situación provoca la disminución de la transferencia de energía entre las fases por la presencia de fluctuaciones e inestabilidades en las corrientes del flujo.

El caso base muestra una mayor velocidad de flujo en la región de flujo libre, mientras que el caso con altura de toberas disminuida posee una mayor velocidad en la pared del convertidor opuesta a las toberas. Es notable que en esta región se presente el efecto consecuente al aumento en el tiempo de residencia de la fase gaseosa en su paso a través del volumen de fase líquida, donde se consigue una mayor transferencia de energía cinética a lo largo del convertidor, aun en una región lejana a las columnas de aire.

Por último, en el caso de altura de toberas incrementada, se preservan las estructuras de recirculación contrarrotantes formadas en los otros casos, con una mayor velocidad de flujo en la región de flujo libre en el plano superior y sin presencia de coalescencia en las columnas de aire, al mostrar áreas circulares con perímetro definido.

4. CONCLUSIONES

Se desarrolló un análisis con un modelo de CFD para la simulación del proceso AOD a través de configuraciones de siete toberas dispuestas a distintas alturas aplicando el enfoque de simulación bifásica tridimensional. La influencia que tiene la altura de las toberas en la pared lateral del convertidor se observó al visualizar las características del flujo dentro de la fase líquida del proceso y su contribución en la transferencia de energía cinética al fluido para provocar su agitación.

El análisis de los resultados derivó en observaciones para conducir el proceso de insuflado en el convertidor guiado por el objetivo de maximizar la eficiencia del proceso. Las principales conclusiones se listan a continuación:

- La longitud de penetración del flujo de una sola tobera lateral concuerda con la propuesta por el modelo semiempírico de *Hoefele y Brimacombe* [*17*], reduciéndose el error numérico cerca del 5% para un nivel de mallado con ~800 mil celdas, permitiendo esta concordancia establecer las condiciones de discretización con las que efectuar las simulaciones en conformidad con análisis previos reportados en recursos bibliográficos.
- Las columnas de aire, en todos los casos, se afectan entre sí y su movimiento es influenciado por las estructuras rotacionales de fluido que generan, provocando alteración en la agitación del líquido, inestabilidades y fluctuaciones en la transferencia de energía cinética.
- Para un mismo flujo volumétrico de insuflado, la reducción en la altura de las toberas dispuestas en la pared lateral del convertidor provoca una agitación mayor dado el incremento del tiempo de residencia de la fase gaseosa en la fase líquida. Esto consigue una mayor transferencia de energía cinética entre los fluidos al aumentar el tiempo en que el gas ejerce su fuerza de arrastre sobre la fase líquida en su trayectoria ascendente hacia la superficie

La obtención de resultados validados con modelos y métodos reportados previamente en la bibliografía, y bajo las condiciones de experimentación documentada, permite extender el alcance de la investigación a realizar en un futuro, fundamentado en los objetivos conseguidos exitosamente en el presente estudio.

AGRADECIMIENTOS

O. Huerta-Rodríguez agradece al CONAHCYT la beca otorgada para realizar la Maestría en Ingeniería de Procesos en la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM-A). Se agradece a la Universidad Politécnica de Cataluña por facilitar sus instalaciones de cómputo para realizar las simulaciones numéricas en el Sistema Nord III V2 del Centro Nacional de Supercómputo de Barcelona (BSC). Se agradece al proyecto CONACYT B-S-69926, "ENERXICO: Supercómputo y Energía para México".

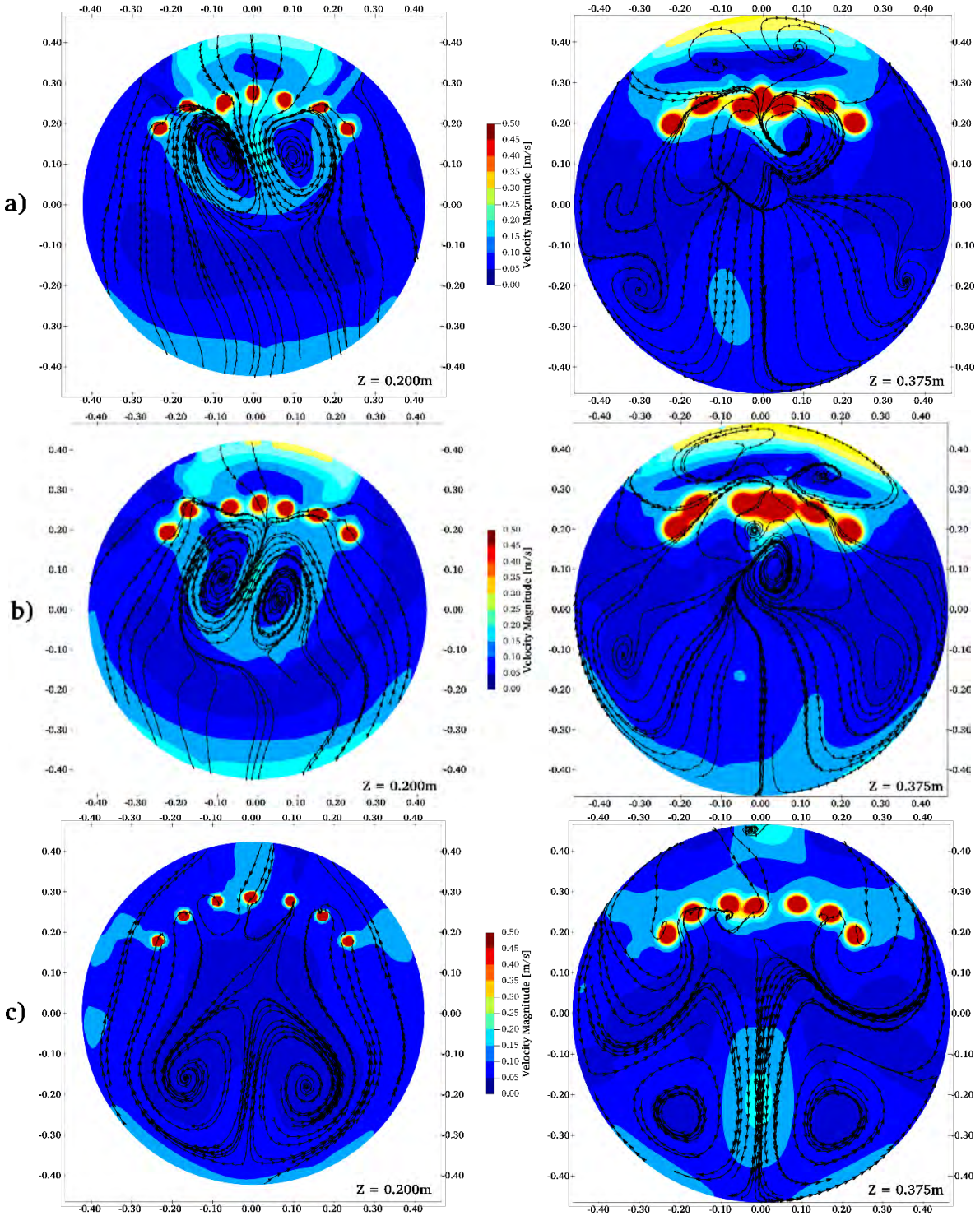


FIGURA 5 – Contornos de velocidad y líneas de corriente en $z_1 = 0.200m$ (izq.) y $z_2 = 0.375m$ (der.) en $t = 40s$, para configuraciones a) caso base; b) $\Delta h = -0.5H$; c) $\Delta h = +0.5H$.

REFERENCIAS

[1] Aliyeh Rafiei, Gordon A. Irons, and Kenneth S. Coley, *Argon–Oxygen Decarburization of High-Manganese Steels: Effect of Alloy Composition*. Steel Research International 92: (2020). 10.1002/srin.202000480.

[2] Jonas L. Svantesson, Mikael Ersson, and Pär G. Jönsson, *Effect of Froude Number on Submerged Gas Blowing Characteristics*. Materials 14:627 (2021). 10.3390/ma14030627.

[3] Mikael Ersson and Anders Tilliander, *Review on CFD Simulation and Modeling of Decarburization Processes*. Steel Research International (2017). 10.1002/srin.201700108.

[4] Marco A. Ramírez-Argáez, Abhishek Dutta, A. Amaro-Villeda, C. González-Rivera, and A. N. Conejo, *A Novel Multiphase Methodology Simulating Three Phase Flows in a Steel Ladle*. Processes 7:175 (2019). 10.3390/pr7030175.

[5] Adrian Manuel Amaro-Villeda, Marco Aurelio Ramirez-Argaez, and A. N. Conejo, *Effect of Slag Properties on Mixing Phenomena in Gas-stirred Ladles by Physical Modeling*. ISIJ International 54:1–8 (2014). 10.2355/isijinternational.54.1.

[6] Serg Chanouian, Björn Ahlin, Anders Tilliander, and Mikael Ersson, *Inclination Effect on Mixing Time in a Gas–Stirred Side–Blown Converter*. Steel Research International 92: (2021). 10.1002/srin.202100044.

[7] H. J. Odenthal et al., *Oscillation Measurement and Multiphase Flow Simulation of the AOD Process*, in Proc Association for Iron & Steel Technology 2010 Proceedings 1:1115-1129 (2010). ISBN: 1935117106, 9781935117100.

[8] Patrik Ternstedt, Peiyuan Ni, Nicholas Lundqvist, Anders Tilliander, and Pär G. Jönsson, *A physical modelling study to determine the influence of slag on the fluid flow in the AOD converter process.*. Ironmaking & Steelmaking 45:944-950 (2017). 10.1080/03019233.2017.1415012.

[9] H.K. Versteeg and W. Malalasekera *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method*. Pearson Education Ltd., 2nd Edition (2007). ISBN: 0131274988, 9780131274983.

[10] Christopher Rumsey. (2015, Junio) Langley Research Center Turbulence Modeling Resource.

[11] Christopher Greenshields *OpenFOAM v11 User Guide*. The OpenFOAM Foundation, (2023). [Online]. https://doc.cfd.direct/openfoam/user-guide-v11

[12] Yuria Okagaki, Taisuke Yonomoto, Masahiro Ishigaki, and Yoshiyasu Hirose, *Numerical Study on an Interface Compression Method for the Volume of Fluid Approach*. Fluids 6:80 (2021). 10.3390/fluids6020080.

[13] Subrata Kumar Majumder, Gautam Kundu, and Dibyendu Mukherjee, *Energy Efficiency of Two-Phase Mixing in a Modified Bubble Column*. The Canadian Journal of Chemical Engineering 85:280-289 (2008). 10.1002/cjce.5450850303.

[14] Christian Wuppermann et al., *Numerical study of improvements of the flow simulation and the vessel vibration in the AOD process*, in Proc TMS 2012 Annual Meeting & Exhibition, Proc. of CFD Modelling & Simulation in Materials Processing (2012). ISBN: 1118364686, 9781118364680.

[15] Hans-Juergen Odenthal, Uwe Thiedemann, Udo Falkenreck, and Jochen Schlueter, *Simulation of Fluid Flow and Oscillation of the Argon Oxygen Decarburization (AOD) Process*. Metallurgical and Materials Transactions B 41:396-414 (2010). 10.1007/s11663-009-9335-y.

[16] Christian Wuppermann, Antje Rückert, Herbert Pfeifer, and Hans-Jürgen Odenthal, *Physical and Mathematical Modeling of the Vessel Oscillation in the AOD Process*. ISIJ International 53:441–449 (2013). 10.2355/isijinternational.53.441.

[17] E. O. Hoefele and J. K. Brimacombe, *Flow regimes in submerged gas injection*. Metallurgical Transactions B 10:631–648 (1979). 10.1007/BF02662566.

[18] Zhongfu Cheng et al., *Numerical Study of Fluid Flow and Mixing in the Argon Oxygen Decarburization (AOD) Process*. ISIJ International 63:492-503 (2023). 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2022-418.

Orlando Huerta-Rodriguez es alumno de la Maestría en Ingeniería de Procesos de la división de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana, UAM-A, Ciudad de México.

En 2018 egresó de la licenciatura en Ingeniería Aeronáutica por la Escuela Superior de Ingeniería Eléctrica y Mecánica del Instituto Politécnico Nacional. Ha orientado su investigación en problemas de aerodinámica automotriz e hidrodinámica de procesos a través de la aplicación de técnicas de la Dinámica de Fluidos Computacional.

Su experiencia profesional se extiende al área de Ingeniería de Sistemas en proyectos de automatización robótica de procesos (RPA) y de integración tecnológica de servicios financieros (Fintech).

Septiembre, 2023 ID:

CIE2023-018

Digestión anaerobia mejorada por el efecto del pretratamiento químico al lirio acuático para la producción de energía

DIANA GONZÁLEZ-TENORIO[1], ALFONSO DURÁN-MORENO[1], AND NILTZE RIVERA-MUNGUÍA[1]

[1]Facultad de Química, UNAM, Edificio E, Laboratorio 301, Universidad Nacional Autónoma de México, C.P. 04510. México

Autor de Correspondencia: Diana González-Tenorio (e-mail: diana6710@gmail.com).

Este trabajo fue financiado por Facultad de Química, UNAM bajo el convenio PAPIIT102322

RESUMEN

El lirio acuático (LA) (*Eichhornia crassipes*) es resultado de un exceso de nutrientes en los cuerpos de agua que provoca daños a los ecosistemas acuáticos, pero también se le puede dar un valor agregado empleándolo como biomasa para biocombustibles gaseosos. El LA es un material lignocelulósico, por lo que puede ser transformado por la digestión anaerobia a metano y posteriormente a energía. Para incrementar la producción de metano se hace uso de los pretratamientos que emplean agentes oxidantes. Este trabajo tuvo como objetivo determinar la producción de metano empleando como sustrato LA pretratado con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en un medio básico y un medio alcalino. La experimentación consistió en recolectar LA del lago de Xochimilco y se sometió a un pretratamiento químico con H_2O_2 al 3% (v/v) y posteriormente se le determinó el Potencial Bioquímico de Metano. Como resultado se obtuvo que la mayor producción de metano empleando un pretratamiento de H_2O_2 a un pH obteniendo hasta 229 $mLNCH_4/DQO_{in}$.

PALABRAS CLAVE: Lirio acuático, Lignocelulosa, Digestión Anaerobia, Peróxido de Hidrógeno.

1. INTRODUCCIÓN

El Lirio Acuático (LA) (*Eichhornia crassipes*) es una planta acuática presente en todo el mundo, con altas tasas de crecimiento que flota sin control y que origina problemas como la destrucción de ecosistemas, problemas de riego, acceso de luz y es un lugar para la reproducción de mosquitos. El LA en algunos sitios como lo es Xochimilco ya forma parte del ecosistema, por lo que si fuera eliminado en su totalidad también se estaría destruyendo al ecosistema, haciendo necesario el control de esta planta. Los intentos de controlar esta maleza son costos por la mano de obra e infraestructura costosa. Si bien se reportan diversos métodos para el control del LA aún no se tiene la solución permanente [1]. Entre los beneficios que tiene esta planta son sus usos como sitio de ovoposición del ajolote en la zona lacustre de Xochimilco [2], su uso como adsorbente para eliminar metales pesados, nanopartículas metálicas para industrias farmacéuticas, fotocatalizadores y su valorización energética debido a su contenido de carbono (33-46%) en forma de celulosa y hemicelulosa, por su contenido de hidrógeno (4-6%) y por su poder calorífico elevado (13-18 MJ/kg) [3].

El empleo del LA para la producción de biocombustibles tiene ventajas como los bajos costos de obtención de la biomasa, la productividad, la nula competición por la tierra destinados a los cultivos porque su crecimiento es en agua [1]. La vía para la transformación del LA a biogás (CH_4 y CO_2) se lleva a cabo por la digestión anaerobia (DA) previo a un pretratamiento de la biomasa para tener acceso al carbono al ser un material lignocelulósico (hemicelulosa, celulosa y lignina) Si bien la literatura reporta la producción de metano a partir de LA, la mayor parte de los trabajos reportados se enfocan en pretratamientos ácidos y emplean agentes oxidantes peligrosos de manipular y de alto costos.

2. OBJETIVO

Este trabajo tuvo como objetivo determinar el potencial bioquímico de metano (PBM) empleando como sustrato LA pretratado con el agente peróxido de hidrógeno en dos medios diferentes (ácido y básico).

3. METODOLOGÍA

3.1. Muestreo y caracterización

El LA se recolectó a finales del verano del año 2022 en un canal en Caltongo, Xochimilco de la Cd de México. Inicialmente el LA se lavó con agua corriente para remover impurezas, después se secó al sol y se redujo su tamaño empleando tijeras y un molino hasta obtener partículas de <10 mm.

También se recolectaron lodos anaerobios del tratamiento de aguas residuales de una cervecera. El LA granular y los lodos anaerobios fueron caracterizados por medio de los parámetros: pH, Sólidos Totales (ST), Sólidos Volátiles (SV), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Alcalinidad y Ácidos Grasos Volátiles (AGV) según los métodos de APHA, (1992) [4]. Así como los carbohidratos totales (AT) empleando la técnica de [5].

3.2. Diseño experimental

Se realizó un experimento de un solo factor siendo la variable independiente el pH y la variable dependiente la producción de metano.

El pretratamiento químico consistió en someter al LA con una relación de 10% ST a una hidratación empleando una solución de H_2O_2 al 3.0% a dos medios de pH diferente: a un pH ácido (6) y un básico (11). El pH de 11 se obtuvo agregando Hidróxido de Sodio (NaOH) puro a la solución de LA con H_2O_2. Cada solución con pH diferente se agitó a 600 rpm durante 1 hora según lo sugerido. Terminado el tiempo de agitación se sometió a una prensa hidráulica al LA pretratado y se le cuantificó la DQO.

Después, por medio de reactores en lote se determinó el Potencial Bioquímico de Metano (PBM) usando el equipo de gas Endeavour (Bioprocess Control, Sweden). Estos reactores fueron hechos por triplicado con un volumen de trabajo de 360 mL, de 10% SV, con una relación de 0.5 (g VS sustrato/g VS inóculo), a un pH de 7.5 y con nutrientes básicos según lo reportado por [6] y se mantuvieron a una temperatura de 37°C. Se empleó como inóculo lodos anaerobios previamente concentrados. También se colocó paralelamente un control reactor siendo el sustrato glucosa y uno con el inóculo sin sustrato, ambos bajo las mismas condiciones de los reactores a los reactores del diseño experimental. El tiempo de incubación fue de 21 días.

La prueba se detuvo después de que tres días consecutivos la producción de metano acumulado fue menor al 1%. Finalizado pretratamiento y el tiempo de incubación se determinó la DQO, azúcares totales y AGV. Significancia estadística fue determinada por mediante un análisis de varianza de una vía (ANOVA) seguido de la prueba de Tukey, las comparaciones con una $p < 0.05$.

4. RESULTADOS

En la Tabla 1 se muestra la composición de los lodos y de la biomasa LA. Se puede notar que el contenido en el LA de SV y AGV son bajos. Respecto a los lodos anaerobios según lo reportado por [7] tienen un valor deseable de pH, pero tienen un exceso de AGV y deficit de alcalinidad, esto se consideró en la puesta en marcha de los experimentos de PBM.

Tabla 1. Composición del LA y de lodos anaerobios (n=3)

Parámetro	Lodos Anaerobios	LA
pH	7.817 ± 0.006	6.79 ± 0.04
ST (g/g)	0.104 ± 0.002	0.124 ± 0.002
SV (g/g)	0.022 ± 0.0002	0.081 ± 0.002
DQO (g/L)	6.35 ± 0.06	112.034 ± 4.5
Alcalinidad (g $CaCO_3$/L)	2.64 ± 0.014	0.09 ± 0.02
Azúcares totales (g/L)	1.18 ± 0.010	4.20 ± 0.67
AGV (g/L)	1.59 ± 0.042	0.10 ± 0.02

En la Tabla 2 se muestra la composición del LA antes y después del pretratamiento al que fue sometido. En ambos casos la concentración de los azúcares totales y de los AGV aumentó por lo que presumiblemente se liberaron los azúcares contenidos en la lignocelulosa. También para el caso de un medio ácido el aumento de azúcares totales un 76% y para el medio básico del 64%. En términos de AGV también hubo un considerable aumento siendo mayor para el pH básico hasta 10 veces. El pretratamiento con H_2O_2 mejoró la destrucción de la lignina y se pudo aprovechar mejor la celulosa en la hidrólisis, 1ra etapa de la digestión anaerobia que se ve reflejada en la remoción de SV y mayor producción de metano.

Tabla 2. Composición del efecto del pretratamiento sobre la solubilización del total de carbohidratos totales, de la DQO y los AGV

Parámetro	LA	pH 6	pH 11
DQO (g/L)	1.13	1.086	1.10
Carbohidratos totales (g/L)	4.20 ± 0.67	7.4 ± 0.7	6.9 ± 0.2
AGV (g/L)	0.09 ± 0.002	0.68 ± 0.01	0.90 ± 0.31

En la Figura 1 se muestra los resultados de la producción de metano a través del tiempo de operación obtenido para el control glucosa, para el LA y el LA pretratado, estos valores son estadísticamente diferentes (p=0.0019). Primero el control compuesto por glucosa produjo 352 ± 5 mL CH_4/DQO $_{entrada}$, equivalente al 97% del valor teórico [8]. La mayor producción de metano empleando un pretratamiento de peróxido de hidrógeno a un pH de 11 fue 3.7 veces mayor que sin usar el pretratamiento y para un pH de 6 fue de 2.7 veces mayor.

Este aumento de producción se debe al pretratamiento. Cuando ocurre a condiciones básicas

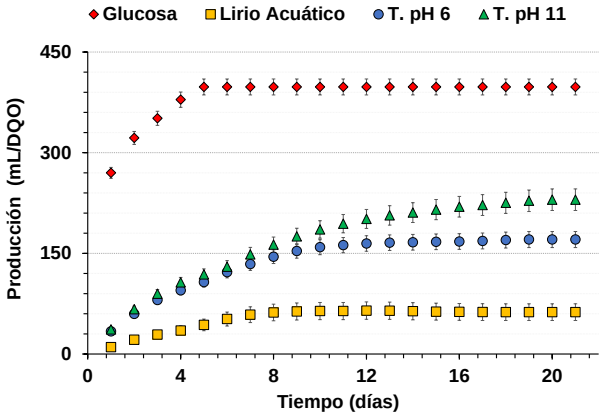
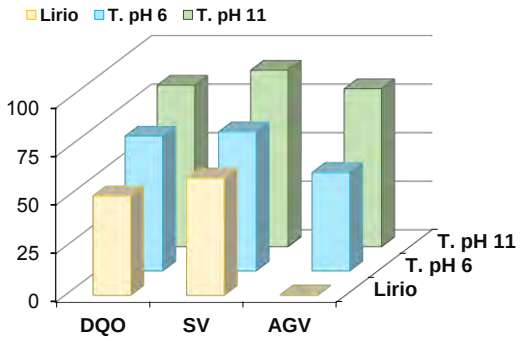


Figura 1. Producción de metano de la glucosa, el LA y el LA pretratado a diferentes pH

En la Figura 2 se muestra la remoción de los SV, de la DQO y de los AGV. Para el LA ocurre una remoción solo de la DQO (51%) y de los SV (60%), a diferencia de los AGV donde no ocurre una remoción si no una producción. Para el pH de 6 la remoción de la DQO, los SV y los AGV fueron de 70%, 70% y 51% respectivamente. Para el medio básico fue la DQO, los SV y los AGV fueron de 83%, 91% y 81% respectivamente. Los mejores resultados se obtuvieron en condiciones básicas, situación similar a la producción de metano.



6. CONCLUSIONES

Este estudio comparó dos medios para un mismo pretratamiento a una biomasa en exceso a nivel mundial. El medio influyó en el pretratamiento con un agente químico con concentraciones bajas, niveles domésticos. El pretratamiento aplicado en términos de solubilización en términos de DQO, en términos de remoción y con una mayor PBM fue el medio alcalino.

AGRADECIMIENTOS

La autora González-Tenorio agradece la beca otorgada por CONAHCYT para la realización de la estancia académica y al laboratorista Benjamín Ramírez por el apoyo otorgado.

REFERENCIAS

[1]. Zhang B., Zhong S., Jie F., Gao X., Wu S., Xu Q., Zhang H., Valorization of water hyacinth biomass for bio-oil production using a novel combinatorial approach of UV/H2O2 advanced oxidation process pretreatment and catalytic fast pyrolysis over ZSM-5, Biomass and Bioenergy, 175, (2023) 106890,10.1016/j.biombioe.2023.106890.

[2]. Santillán M. L. Lirio acuático cumple una función biológica importante en Xochimilco. Ciencia UNAM, Ambiente y Naturaleza. Consultado el día 20 julio del 2023. 2016. Disponible en https://ciencia.unam.mx/leer/547/Lirio_acuatico_cumple_una_funcion_biologica_importante_en_Xochimilco.

[3]. Li F., He X., Srishti A., Song S., Tan H. T. W., Sweeney D. J., Ghosh S., Wang C-H., Water hyacinth for energy and environmental applications: A review, Bioresource Technology, 327 (2023) 10.1016/ j.biortech.2021.124809.

[4]. APHA, AWWA & WFE (2005). Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater American Public Health Association

[5]. DuBois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A., and Smith F. Analytical Chemistry, 28 (3), 350-356 (1956) 10.1021/ac60111a017.

[6]. Angelidaki, I., Sanders, W., Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology. 3, 117. (2004). 10.1007/s11157-004-2502-3.

[7]. Holliger C., Alves M., Andrade D., Angelidaki I., Astals S., Baier U., Bougrier C., Buffiere P., Carballa M., Wilde V., Ebertseder F., Fernandez B., Ficara E. et al.. Towards a standardization of biomethane potential tests. Water Science & Technology 16. (2016) 1-9. 10.2166/wst.2016.336.

[8]. Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., & van Lier, J. B. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays.Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research, 59(5), 927–934. (2009).10.2166/wst.2009.040.

Los autores pueden incluir una reseña bibliográfica.

September, 2023
ID: IEC2023-019

INFLUENCE OF pH AND PROMOTER ON THE STABILITY OF Ni CATALYSTS FOR H_2 PRODUCTION BY BIOMASS GASIFICATION

D. GIBRAN GONZÁLEZ CASTAÑEDA[1] AND BENITO SERRANO ROSALES[2]

[1]Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ingeniería 1, Zacatecas, 98000, México.
[2]Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias Químicas, Zacatecas, 98160, México

Corresponding author: D. Gibran González Castañeda (e-mail: dgibrangocas@uaz.edu.mx).

ABSTRACT

Hydrogen is a rapidly growing energy vector with great potential. An alternative method for producing hydrogen is through steam biomass gasification. An important aspect of this process, in order to achieve higher yields, is the catalyst, which must demonstrate good performance and the ability to be reused for optimization purposes. In this study, six different Ni-based catalysts were manufactured, each containing 5% wt. Ni, and promoted with 2% wt. of Lanthanum or Cerium. The catalysts were prepared at two pH levels, 1 and 4. The aim was to improve their activity. The catalysts were subjected to similar conditions: gasification temperature 600 °C, reaction time 20 s, and steam/biomass ratio of 1. In these experiments, glucose was used as biomass. The gasification results demonstrate that all six catalysts exhibit good performance in hydrogen production, contrasting with equilibrium values predicted by a thermodynamic model. This holds true regardless of the presence of a promoter or the pH. To assess the stability of the catalysts, five consecutive gasification tests were conducted. The results indicate that catalysts with a pH of 4 display a slight tendency to improve in performance after regeneration and remain stable throughout several experiments. Conversely, catalysts with a pH 1 initially outperform the pH 4 catalysts after regeneration, but they exhibit a downward trend after only a few experiments, suggesting decreased stability. Catalysts with a pH of 1 are more affected by regeneration, averaging three experiments before a decline in stability becomes evident. This indicates that pH has a detrimental effect on the catalyst's performance and stability.

INDEX TERMS Gasification, Nickel, Catalyst, Glucose, pH stability.

I. INTRODUCTION

As one of the energy vectors with great promise to contribute to energy sustainability, it is of paramount importance to research and diversify hydrogen production. Currently, 95% of hydrogen is derived mainly from fossil fuels, either directly or indirectly, while the remaining 5% comes from alternative energy sources such as biomass and electrolysis, among others. Worldwide, hydrogen production is carried out through various primary energy sources, and currently, several methods are known, including thermal, electrical, chemical, photovoltaic, water electrolysis, photolysis, photocatalysis, electrochemical or electrolytic cells, photoelectrochemical methods, biomass gasification, among others [1],[2].

Catalytic biomass gasification is a complex system that involves numerous chemical reactions such as pyrolysis, methane steam reforming, and the water-gas shift reaction [3]. Gasification includes several heterogeneous and homogeneous reactions [4]-[6]. Primary reactions transform biomass into permanent gases, higher hydrocarbons, coke and tars as follows:

$CxHyOz + H2O\ h \rightarrow eat H_2 + CO + CO_2 + H_2O + CnH_2m + C(S) + tars$ … (1)

Following these primary reactions, secondary reactions further transform higher molecular weight hydrocarbons into synthesis gas components as follows:

$CnH_2m + nH_2O \rightarrow nCO + (n+m)\,H_2$ … (2)

Water Gas Shift (WGS)

$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$ (3)

Steam Reforming of Methane (SRM)

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \quad (4)$$

Dry Reforming of Methane (DRM)

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2 \quad (5)$$

Char Gasification (ChG)

$$C + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO \quad (6)$$

Boudouard Reaction (BR)

$$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO \quad (7)$$

Hydrogenating Gasification (HG)

$$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 \quad (8)$$

Thus, gasification involves a complex network of primary and secondary reactions, which together determine the composition of synthesis gas mixtures. The use of catalysts during biomass gasification promotes the conversion of carbonaceous residues, which alters the composition of the resulting gas, and reduces the tar content. Furthermore, adding dopants to the Ni-based catalyst, such as Fe, Mg, Mn, Ce, Pt, Pd, Rh, Ru, not only influences the gas composition but also affects the calorific capacity of the gas product [7]-[10].

Research has been conducted to develop stable and highly active catalysts for biomass gasification that produce high-quality synthesis gas and/or hydrogen [11], [12]. However, designing a better catalyst for steam gasification requires knowledge of gasification thermodynamics, kinetics, and reaction mechanisms to predict the composition distribution of the final reaction product. Additionally, long-life catalysts are needed for large-scale processes operating in the 700 -800 °C range, achieving H_2/CO ratios of around one or even higher, suitable to produce alternative fuels such as ethanol and biodiesel.

Addressing some of the challenges mentioned above, this study aims to determine the stability of certain catalysts that have proven to be effective in steam biomass gasification in fluidized bed reactors [13], [14]. These nickel-based catalysts, with lanthanum and cerium as promoters, were impregnated on gamma-alumina support via incipient wetness impregnation at different pH levels to enhance their catalytic activity. Based on the above, the effects of pH on the catalyst synthesis and the stability of the catalytic activity of the different catalysts will be studied.

II. METODOLOGY

A. Catalyst preparation

Six nickel-based catalysts supported on gamma-alumina were prepared, some of which were promoted with cerium or lanthanum. The synthesized catalysts were as follows: 5%Ni/γ-Al_2O_3-pH1, 5%Ni/γ-Al_2O_3-pH4, 5%Ni-2%La/γ-Al_2O_3-pH1, 5%Ni-2%La/γ-Al_2O_3-pH4, 5%Ni-2%Ce/γ-Al_2O_3-pH1 y 5%Ni-2%Ce/γ-Al_2O_3-pH4.

For the preparation of nickel catalysts without lanthanum or cerium promotion, the incipient wetness impregnation (IWI) technique was employed. In the case of impregnation with nickel and a promoter such as cerium or lanthanum, co-impregnation by incipient wetness (co-IWI) was used [15]. The metal precursors used were as follows: nickel nitrate hexahydrate (Ni $(NO_3)_2.6H_2O$ CAS: 13478-00-7), lanthanum nitrate hexahydrate (La $(NO_3)_3.6H_2O$ CAS: 10277-43-7), and cerium nitrate hexahydrate (Ce $(NO_3)_3.6H_2O$ CAS: 10294-41-4). Additionally, commercial gamma-alumina (γ-Al_2O_3 - Sasol Catalox® SSCa5/200) was used as the support.

The impregnation solutions with nickel, cerium, or lanthanum nitrates were prepared at two pH values: 1 and 4. The pH value of 4 was achieved by simply mixing the precursors, while pH 1 was attained by adjusting it with a solution of hydrochloric acid and deionized water to 0.1 M.

The preparation steps for the nickel-impregnated catalysts were as follows:

1. The gamma-alumina support was dried at 110 °C overnight for approximately 16 hours to remove excess water from the support.
2. It was then kept under vacuum and agitation for 20 minutes.
3. The impregnation solution was prepared by diluting the metal nitrate (either Ni, Ni-Ce, or Ni-La) in deionized water and adjusting it to the desired pH. The solution was calculated based on the pore volume.
4. Once the vacuum agitation time elapsed, the prepared impregnation solution was slowly added drop by drop to the support using a syringe. The agitation and vacuum were maintained during the impregnation process.
5. The catalyst was left to dry overnight at 110 °C for approximately 16 hours.
6. The dried catalyst underwent reduction in a pure hydrogen flow at 160 cm^3/min to form metallic nickel, following two procedures:

A) Direct reduction: heating ramp of 5 °C/min was programmed in the reduction equipment with a flow of pure hydrogen (160 cm^3/min), starting from room temperature up to 260 °C and held at that temperature for 1 hour. Then, the ramp continued until reaching 480 °C, holding it at this temperature for 10 hours. Subsequently, the catalyst was

cooled inside the same reactor using the same hydrogen flow until reaching room temperature, without a ramp (Figure 1). B) Reduction under reaction conditions: This procedure is a continuation of the direct reduction, where the catalysts are further reduced in the reactor prior to the experiment. The temperature of the reactor is raised to 600 °C (reaction temperature), and pure hydrogen is flowed at an average pressure of 20 psi for 20 minutes. Afterward, the H_2 flow is cut off, and argon is introduced at 20 psi to purge the gases. Following this, the experiment is initiated.

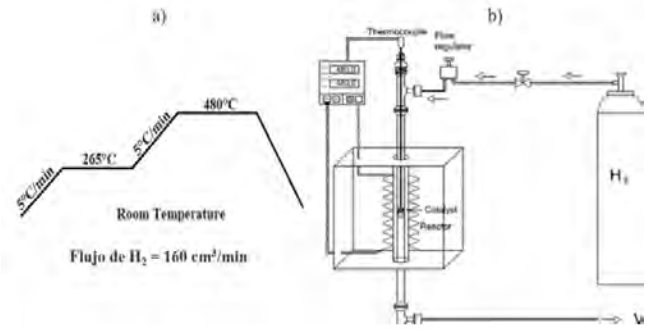


FIGURE 1. a) Heating ramp diagram. b) Catalyst reduction equipment.

B. Catalyst stability test.

The gasification experiments were conducted in a fluidized bed reactor called CREC Riser Simulator [14] under the following experimental conditions: reaction temperature of 600 °C, inert atmosphere (argon) at 1 atm, injection volume of 25 microliters, and a reaction time of 20 seconds. A catalyst loading of 0.050 grams with a Catalyst / Biomass ratio of 3.2 and steam/biomass ratios (S/B) of 1 was used, with glucose as the representative biomass molecule. Further information on the methodology and operation of the reactor can be found in the literature [16].

To verify the influence of the pH of the impregnation solution on the catalyst synthesis, a series of glucose gasification experiments with steam were designed and carried out following these steps:

1. A certain amount of catalyst was introduced into the reactor, which was then sealed and heated to 600 °C. Hydrogen was circulated to the catalyst for complete reduction, followed by purging the catalyst with argon. Once purged and at 600 °C, a solution of glucose and deionized water was injected to carry out the gasification. The reaction was allowed to proceed for 20 seconds with the impeller agitation promoting fluidization. After 20 seconds, the resulting gas mixture was separated from the catalyst in a vacuum capsule and stored at 200 °C for subsequent analysis using an Agilent 7890A gas chromatograph with TCD and FID detectors.

2. To reset the catalyst properties and remove any possible carbon deposits, the catalyst underwent regeneration. This process involved circulating air to the catalyst at 600 °C for 20 minutes, followed by hydrogen at 600 °C for another 20 minutes, and then purging with argon at 600 °C for 15 minutes, with all gases introduced at 20 psi. Once this process was completed, the catalyst was ready for a second experiment. Subsequent experiments after regeneration were carried out similarly to step 1, except for the step where hydrogen is introduced for complete reduction, as this step was encompassed in the regeneration process.

A total of 5 consecutive injections (experiments) were performed for each catalyst to test its stability and regenerability. The first injection followed the procedure described in step 1, while the 4 subsequent injections followed the process described in step 2. Each cycle of five injections had 2 experimental replicates, resulting in a total of 90 injections for the 6 catalysts.

The equilibrium data were obtained from a thermodynamic equilibrium model developed by Kuhn Bastos [17], adapted to the operating conditions of this work. The model is based on the main components present in biomass (carbon, hydrogen, and oxygen) and various product species (H_2, CO, CO_2, CH_4, and H_2O). The thermodynamic chemical equilibrium model was developed using Aspen-Hysys process simulation software.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

A. Performing test

The results of the gasification and stability tests are presented below. After analyzing the gas mixture product using a gas chromatograph, the average molar fractions of each product gas, including hydrogen (H_2), carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO_2), and methane (CH_4), were graphed.

The molar fractions of each gas are shown in Figure 2, compared, and contrasted with the predicted molar fractions from the thermodynamic equilibrium (EQ) model. Understood. From now on, the catalyst names will be abbreviated for practical purposes, omitting the percentage symbols, gamma-alumina, and representing the pH value with only its numeric value. For example, 5%Ni-2%La/γ-Al_2O_3-pH4 will be abbreviated as 5Ni-2La4.

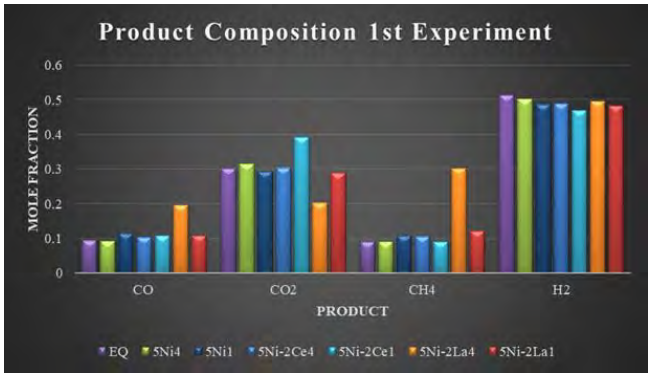


FIGURE 2. Mole fractions of the products obtained on each catalyst in their first experiment, contrasted with the equilibrium values.

Figure 2 shows the molar fraction values for each product, and the bars are labeled according to the catalyst names, starting from left to right. It can be observed that, for the hydrogen product, the values for each catalyst are similar or close to the equilibrium. Similarly, for the other products (CO, CO_2, and CH_4), the values are also in line with the equilibrium.

However, there are notable differences for the catalysts promoted with cerium at pH 1 (5Ni-2Ce1), where the CO_2 product is above the equilibrium value, and the catalyst promoted with lanthanum at pH 4 (5Ni-2La4), which exceeds the equilibrium values for CH_4 and CO products. This discrepancy could indicate a deficiency in secondary reactions such as Water Gas Shift (WGS), Steam Reforming of Methane (SRM) and Dry Reforming of Methane (DRM). For the remaining catalysts, their performance in terms of biomass conversion and hydrogen production is desirable.

Speaking of biomass conversion or hydrogen production, the pH does not seem to have a significant influence on the catalyst's activity. Based on this observation, a decision was made to design experiments to test the catalyst's stability in terms of conversion activity and hydrogen formation. The objective was to determine the point at which the catalysts could potentially decrease their performance.

The stability test involved consecutive testing of the catalysts to identify the point where their performance might decrease. After each experiment, a regeneration process was conducted to try to maintain the catalysts in their initial conditions after synthesis and remove any possible carbon residue deposits that could inhibit catalytic activity. This regeneration process included oxidizing the catalyst with air at the reaction temperature, followed by reduction with hydrogen to restore the catalysts, and finally, purging with argon to remove any residues. The results of these stability experiments are presented below.

B. Stability test

After the first experiment, the results of which were shown in the previous section, the catalysts were subjected to a complete regeneration to restore their initial conditions and conduct consecutive experiments with the same catalyst to determine when its performance starts to decline.

For each catalyst, after the first experiment, the regeneration process was carried out before conducting the second experiment. Upon completing the second experiment, the catalyst was regenerated again for the third experiment, and this process continued until the fifth experiment was conducted.

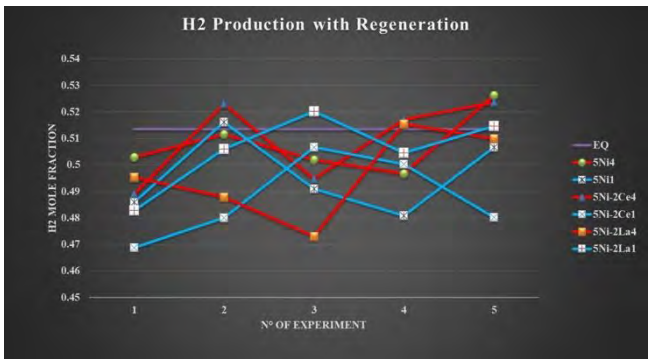


FIGURE 3. Representation of the hydrogen molar fractions obtained by each catalyst in each experiment compared to the equilibrium.

To make it easier to identify the catalysts (Figure 3,4,5, and 6), markers have been added and are described below. Additionally, to visualize the trends of the catalysts with the same pH, their markers have been connected with lines of the same color.

For the equilibrium, a solid purple line without a marker is shown. The catalysts are indicated as follows:

- 5Ni4: Circular green marker linked with a red line.
- 5Ni1: * marker with a blue line.
- 5Ni-2Ce4: Triangular marker with a red line.
- 5Ni-2Ce1: X-shaped marker with a blue line.
- 5Ni-2La4: Square marker with a red line.
- 5Ni-2La1: + shaped marker with a blue line.

In Figure 3, we can observe the molar fractions obtained by each catalyst in each experiment. In the first experiment, when the catalysts are brand new, the values are close to but below the equilibrium, as described in the performance testing section. In the second experiment, two catalysts, 5Ni-2Ce4 and 5Ni1, exceed the equilibrium values. Additionally, most of the catalysts show a slight increase in molar fraction, except for 5Ni-2La4.

In the third experiment, the catalysts with pH 4 tend to decrease their molar fraction, while those with pH 1 tend to increase, except for 5Ni1. For the fourth and fifth experiments, the molar fraction values of the catalysts with pH 4 show a tendency to increase, while those with pH 1 generally show a decrease.

These results could be attributed to various circumstances:

The catalysts with pH 4 retain or increase their effectiveness after multiple uses and regenerations, remaining stable, while the catalysts with pH 1 show a tendency to decrease in activity, indicating they are more susceptible to the regeneration process.

During the regeneration process, the catalysts may undergo physisorption of hydrogen on their surfaces, which may not be completely removed during the argon purging at 600 °C. This suggests that regeneration may be affecting the readings and could be questionable.

However, when considering the results of the molar fractions of CO_2 and CH_4 figures 4, 5 and 6, which need to be consumed to produce more hydrogen, there is consistency in the experiments. More hydrogen production coincides with higher consumption of CH_4 and CO_2, which may support the idea that physisorption due to regeneration is less likely. This would further substantiate the trend that pH 1 catalysts are more susceptible to a loss of activity for biomass conversion to hydrogen formation when undergoing complete regeneration.

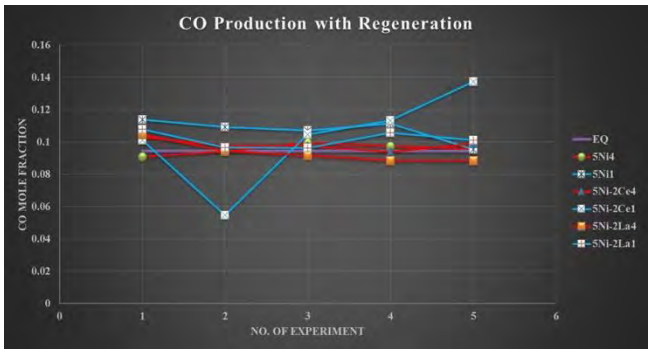


FIGURE 4. Representation of the carbon monoxide molar fractions obtained by each catalyst in each experiment compared to the equilibrium.

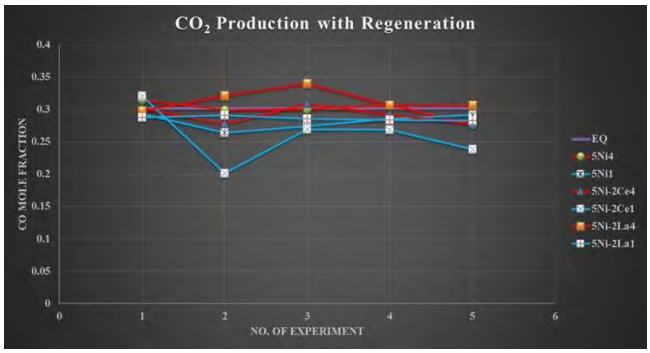


FIGURE 5. Representation of the carbon dioxide molar fractions obtained by each catalyst in each experiment compared to the equilibrium.

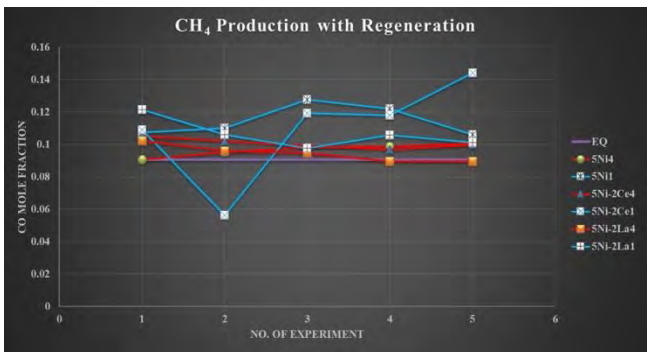


FIGURE 6. Representation of the methane molar fractions obtained by each catalyst in each experiment compared to the equilibrium.

IV. CONCLUSIONS

In biomass gasification for hydrogen formation, all six catalysts prove to be effective, displaying molar fractions close to equilibrium for the hydrogen product, as well as for the CO, CO_2, and CH_4 products. The results also show values near equilibrium for these products.

During the stability and regenerability tests of the catalysts, the promoters cerium and lanthanum do not appear to significantly affect the catalysts' durability. However, the pH

does show a slight impact on the catalysts' durability. Those synthesized at pH 1 exhibit a tendency to decrease in performance after multiple experiments and regeneration cycles, indicating a pH-related effect on the catalysts when subjected to regeneration.

Overall, the six catalysts demonstrate effectiveness in biomass gasification for hydrogen production. While the promoters cerium and lanthanum do not significantly affect the catalysts' stability, the pH level does play a minor role in the durability of the catalysts, particularly when subjected to regeneration.

REFERENCES

[1]. Bartholomew, C. H., & Farrauto, R. J. *Chemistry of nickel-alumina catalysts. Journal of Catalysis*, 45(1), 41–53 (1976). https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90054-3

[2]. Castañeda, D. G. G., Enríquez, A. S., Reyes, I. C., Hernández, A. R. C., & Rosales, B. S. (n.d.). *Catalytic Steam Gasification of Glucose for Hydrogen Production Using Stable Based Ni on a γ–Alumina Fluidizable Catalyst.* International Journal of Chemical Reactor Engineering.

[3]. Chaiprasert, P., & Vitidsant, T. *Effects of promoters on biomass gasification using nickel/dolomite catalyst.* Korean Journal of Chemical Engineering, 26(6) (2009), 1545–1549.

[4]. de Lasa, H. I. (1992). United States Patent (19) (30) Foreign Application Priority Data (Patent 5,102,628). https://patentimages.storage.googleapis.com/e4/1d/e5/adb93d709676d6/US5102628.pdf

[5]. de Lasa, H., Salaices, E., Mazumder, J., & Lucky, R. *Catalytic Steam Gasification of Biomass: Catalysts, Thermodynamics and Kinetics. Chemical Reviews*, 111(9), 5404–5433 (2011). https://doi.org/10.1021/cr200024w

[6]. Gao, N., Li, A., Quan, C., Qu, Y., & Mao, L. *Characteristics of hydrogen-rich gas production of biomass gasification with porous ceramic reforming*. International Journal of Hydrogen Energy, 37(12), 9610–9618 (2012). https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.069

[7]. González Castañeda, D. G. *Catalytic Steam Gasification of Glucose for Hydrogen Production Using Stable Based Ni on γ-Alumina Fluidizable Catalyst* [Thesis] (2019). Universidad Autónoma de Zacatecas.

[8]. Guan, G., Kaewpanha, M., Hao, X., & Abudula, A. *Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 58, 450–461 (2016). https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.316

[9]. Kuhn Bastos, A. *CO_2 Biomass Fluidized Gasification. Thermodynamic and Reactivity Studies*.(2018).

[10]. Maniatis, K., Guiu, G., & Riesgo, J. *The European commission perspective in biomass and waste thermochemical conversion*. ChemInform, 35(20), no-no (2004).

[11]. Moghadam, R. A., Yusup, Ss., Uemura, Y., Chin, B. L. F., Lam, H. L., & Shoaibi, A. Al. *Syngas production from palm kernel shell and polyethylene waste blend in fluidized bed catalytic steam co-gasification process*. Energy, 75, 40–44 (2014). https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.04.062

[12]. Nahil, M. A., Wang, X., Wu, C., Yang, H., Chen, H., & Williams, P. T. *Novel bi-functional Ni–Mg–Al–CaO catalyst for catalytic gasification of biomass for hydrogen production with in situ CO2 adsorption*. Rsc Advances, 3(16), 5583–5590 (2013).

[13]. Nishikawa, J., Nakamura, K., Asadullah, M., Miyazawa, T., Kunimori, K., & Tomishige, K. *Catalytic performance of Ni/CeO2/Al2O3 modified with noble metals in steam gasification of biomass.* Catalysis Today, 131(1–4), 146–155 (2008).

[14]. Salaices, E., de Lasa, H., & Serrano, B. *Steam gasification of a cellulose surrogate over a fluidizable Ni/α-alumina catalyst: A kinetic model.* AIChE Journal, 58(5), 1588–1599 (2012).

[15]. Sasikala, R., Sudarsan, V., Sudakar, C., Naik, R., Panicker, L., & Bharadwaj, S. R. *Modification of the photocatalytic properties of self doped TiO2 nanoparticles for hydrogen generation using sunlight type radiation*. International Journal of Hydrogen Energy, 34(15), 6105–6113 (2009).

[16]. Srinakruang, J., Sato, K., Vitidsant, T., & Fujimoto, K. *A highly efficient catalyst for tar gasification with steam.* Catalysis Communications, 6(6), 437–440 (2005).

[17]. Torres, C., Urvina, L., & de Lasa, H. I. *A chemical equilibrium model for biomass gasification*. Application to Costa Rican coffee pulp transformation unit. Biomass and Bioenergy, 123,

89–103 (2019). https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.025

D. Gibran González Castañeda. He was born in the city of Fresnillo, Zacatecas, in 1988. He holds a Bachelor's degree in Mechanical Engineering from the Autonomous University of Zacatecas (UAZ) since 2012. In 2015, he earned a Master's degree in Applied Engineering with a focus on Processes and Manufacturing from the Autonomous University of Zacatecas (UAZ). In 2019, he obtained his Doctorate in Engineering Sciences with a specialization in Catalysis and Renewable Energies from the Autonomous University of Zacatecas (UAZ). His field of study revolves around the development of materials for energy production, such as magnetocaloric alloys, catalysts for solar cells, and biomass conversion. He is a full-time professor and researcher at the Autonomous University of Zacatecas in the Mechanical Engineering and Master's in Science and Materials Engineering programs. He has been a member of the National Researchers System of Mexico (SNI) since 2020.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-022

Implementación de control difuso para la optimización del crecimiento microalgal en un fotobiorreactor airlift

Gustavo A. Nuñez-Álvarez[1], Armando González-Sánchez[2], Guadalupe Olmedo-Obrero[1], Wenceslao C. Bonilla-Blancas[1, 2]

[1]Tecnológico Nacional de México/ TES-Ecatepec. Posgrado en Eficiencia Energética y Energías Renovables. División de Ingeniería Mecánica, Mecatrónica e Industrial, Av. Tecnológico S/N Colonia Valle de Anáhuac, C.P. 55210, México.

[2]Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Escolar, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, Ciudad de México, México.

Autor de Correspondencia: Wenceslao C. Bonilla-Blancas (e-mail: wcbonilla@tese.edu.mx).

RESUMEN Se han implementado diferentes estrategias de control en fotobiorreactores para optimizar el crecimiento microalgal. En la presente investigación se presenta el diseño de un controlador difuso para regular el pH de *Chlorella vulgaris cf.* en un fotobiorreactor *Airlift* para optimizar el crecimiento microalgal. El diseño del controlador difuso se presenta a nivel teórico, simulación y aplicado en este caso a un Fotobiorreactor *Airlift*. Para el diseño y análisis se utilizó el script Matlab y Fuzzy logic Toolbox. Se definió el universo discurso de 6.5 a 9 acotando los posibles valores que puede tener el pH, posteriormente se establecieron cuatro funciones de membresía de entrada (*pHB, pHI, pHLA, pHA*), de igual manera se declararon las funciones de membresía de salida (*0GRA, 40GRA y 50GRA*). Las reglas difusas se definieron mediante el motor de inferencia Mamdani. Se utilizó un motor a pasos acoplado a una válvula en un generador de dióxido de carbono (CO_2) para regular el caudal. La regulación se realizó a partir del monitoreo y adquisición de datos mediante un sensor de pH, variando el caudal del generador de CO_2 mediante el ángulo de apertura del motor a pasos. Se realizó el diseño del controlador difuso con el software de Arduino (IDE Arduino), mediante un Arduino mega 2560.

La validación del controlador difuso se realizó analizando 35 datos de la variable de salida que corresponde al ángulo de apertura de la válvula y obtenidos del Fuzzy Logic Toolbox, Script y Arduino Mega2560, los cuales se compararon con los resultados obtenidos en la simulación del script, Fuzzy logic Toolbox y Arduino mega 2560 observando cuatro datos con un error menor a cuatro grados, para el resto de los datos el error no fue significativo. Los resultados del controlador difuso muestran una variación del pH de 7.25 ± 0.05, logrando un incremento mayor a 400 mg/L en cuanto a la cinética de crecimiento con una inyección de CO_2 a demanda y obteniendo un crecimiento menor a 150 mg/L sin control, por lo que el control difuso optimizó el crecimiento de biomasa en el fotobiorreactor *Airlift*.

PALABRAS CLAVE: Control difuso, *Chlorella* vulgaris cf., Airlift, Arduino mega.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la sociedad ha enfrenado tres grandes problemas, centrados en la búsqueda de nuevos sistemas de producción de energía, a partir de fuentes renovables, la reducción de gases de efecto invernadero y la disponibilidad de agua limpia. Estos aspectos están relacionados con los problemas ambientales existentes a nivel mundial, debido a esto existen diferentes líneas de investigación trabajando en el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan contribuir con la reducción del impacto ambiental, la captura de CO_2, el reciclaje de residuos y desarrollo de energías alternas [1].

La tecnología de bioprocesos ha desarrollado diferentes estrategias para contribuir al desafío de los problemas descritos anteriormente. Los bioprocesos hacen uso de metabolismos microbianos, de células animales, células de plantas y componentes celulares para producir nuevos productos biotecnológicos tales como alimentación animal, productos farmacéuticos, biomasa, biogás, biodiesel, etc.) y eliminación de residuos tales como CO_2 u otros tipos de contaminantes [2]. En el extenso campo de los bioprocesos las microalgas tienen un alto potencial en relación con los problemas mencionados. Las microalgas son microorganismos fotosintéticos capaces de fijar CO_2 siendo

así los principales responsables de la mitigación y transformación de CO_2 en biomasa en todo el planeta, además, poseen un alto contenido de aceites, requieren un bajo consumo de agua, su cultivo no requiere de tierras fértiles y las extensiones de tierra para su cultivo son menores en comparación con los cultivos de maíz, trigo, caña de azúcar, etc. [3].

Por otro lado, se ha demostrado que estos microorganismos son capaces de acumular hasta un 70% de su peso seco en lípidos, lo que permite producir biodiesel a través del proceso de transesterificación [2]. También son una gran opción para el tratamiento de aguas residuales debido a su capacidad de nitrógeno y fósforo para su crecimiento [1]. El cultivo de microalgas requiere del control de ciertos parámetros tales como pH, temperatura, oxígeno disuelto, iluminación, radiación, etc., esto para mantener altas producciones de biomasa microalgal. Existen dos tipos de sistemas para el cultivo de microalgas: los reactores abiertos; dichos sistemas son estanques expuestos a la atmósfera, además, son los más utilizados debido a los bajos costos de operación y facilidad de escalarlos a nivel industrial, sin embargo, este tipo de sistemas son susceptibles a contaminación y el control de parámetros es más complejo. Por otro lado, los sistemas cerrados son contenedores transparentes donde el cultivo se encuentra aislado del ambiente permitiendo tener mejor control de sus parámetros para optimizar el crecimiento microalgal, sin embargo, es costosa la construcción, operación y mantenimiento en comparación con los sistemas abiertos, lo que dificulta su escalamiento industrial. Los sistemas cerrados se clasifican en diferentes tipos como: tubular, columna de burbujeo, panel plano, tanque agitado, columna vertical, *airlift*, etc. [1], [4].

La complejidad para el cultivo de microalgas está dada por el número de variables a controlar, algunas de estas son: pH, oxígeno disuelto, radiación solar, temperatura e intensidad de la luz este último depende del tipo de fotobiorreactor. Las variables principales por controlar son el pH y el oxígeno disuelto ya que poseen una alta dependencia para optimizar la productividad del cultivo microalgal. Las estrategias de control y modelos que describen el comportamiento del sistema son requeridos para lograr mantener estos parámetros en sus valores óptimos [5].
Es posible encontrar diferentes estrategias como el control *On*/*Off*, implementado en su mayoría por su simplicidad, control PID, control PI + retroalimentación, control con compensación de retardo, control predictivo basado en modelo, control basado en eventos, entre otros [1]. En este trabajo se implementó el control del pH mediante lógica difusa (*Fuzzy Logic*), la cual permite diseñar controladores a partir de un experto sobre el sistema que se desea controlar, no es necesario partir de un modelo matemático ya que en la mayoría de los casos no son lineales y aumenta la complejidad del control. En el presente trabajo se logró diseñar un controlador difuso de pH a partir de parámetros de diseño previamente establecidos con base a caracterizaciones cinéticas con la microalga *Chlorella vulgaris cf.,* debido a que actualmente no se cuenta con modelos matemáticos específicos para cada cepa, permitiendo regular el pH en un rango de 7.25 ± 0.05 para lograr optimizar el crecimiento de *Chlorella vulgaris cf.*

1. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Descripción del Fotobiorreactor *Airlift*

La Figura 1 muestra la representación esquemática del fotobiorreactor *Airlift,* con un volumen de operación de 8.0 L, los soportes para la iluminación se desplazan y se implementó un PWM (Modulación de Ancho de Pulso) para garantizar el rango de longitud de onda (*540-680nm*) requerido por las microalgas para realizar la fotosíntesis, proceso por el cual sintetizan carbohidratos. La columna externa de acrílico denominada *Downcomer* tiene una altura de 150 cm, con una zona de desgasificación de 30 cm y un diámetro interno de 10.16 cm. El tubo concéntrico, también conocido como *Riser* tiene 95 cm de altura y un diámetro de 5.08 cm, este se encuentra a 5 cm del difusor garantizando un flujo de mezclado homogéneo. La iluminación en el fotobiorreactor es artificial mediante diodos emisores de luz de alta intensidad de luz blanca, integrada en cuatro soportes con una longitud de 80 cm.

La intensidad de luz que incide dentro del sistema se midió con un sensor de luz digital BH1750. El pH se midió con una sonda tipo (Oakton; EUA), con un rango de 0.0 – 14.0. dicho electrodo permite obtener lecturas con tres cifras después del punto. Las señales emitidas por los sensores se registraron en una base de datos conectados a una computadora, siendo monitoreados mediante una gráfica en tiempo real.

El fotobiorreactor *Airlift* operó por lotes, con inóculo de *Chlorella vulgaris cf.,* medio BG11 modificado [6], un volumen de operación de 8.0 L y tiempos de luz oscuridad de 16 - 8 horas. La concentración de CO_2 fue de 26% con un flujo de 0.26 L/min regulador mediante el ángulo de apertura de un motor a pasos acoplado a la válvula del sistema generador de CO_2 y se suministró aire con un flujo de 1.8

L/min desde la parte inferior del fotobiorreactor mediante el difusor.

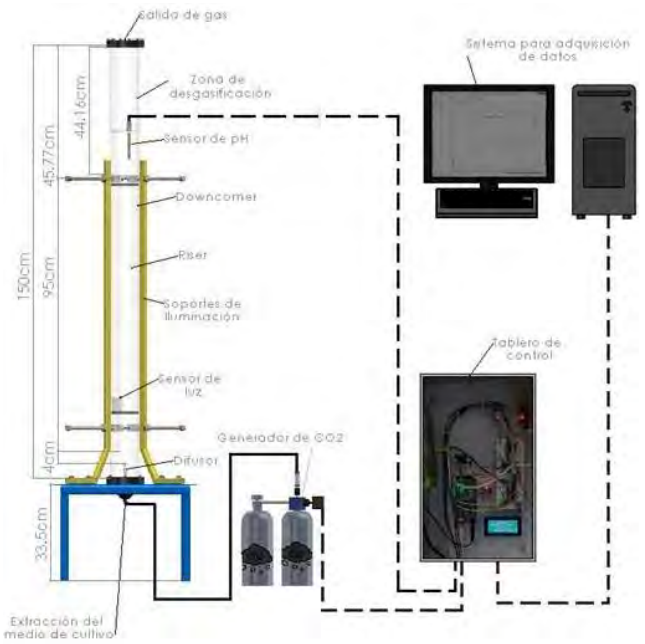


FIGURA 1. Diagrama esquemático del Fotobiorreactor Airlift.

2.2. Diseño del controlador difuso

Se presenta en la figura 2 el diagrama del controlador difuso utilizado para el diseño del control del fotobiorreactor *Airlift*. Se establecieron las variables lingüísticas del controlador permitiendo realizar la etapa de fuzzificación, proceso que permite asociar a una variable numérica a un conjunto difuso, estableciendo un grado de pertenencia según la función de membresía. Se seleccionó el motor de inferencia de Mamdani para poder establecer las reglas difusas *"si-entonces" (If-Then)* para la variable a controlar. Para obtener la respuesta del controlador difuso, se llevó a cabo el proceso de defuzzificación permitiendo asociar un conjunto difuso a un valor numérico, utilizado para calcular la salida del controlador difuso, mediante el método del centroide.

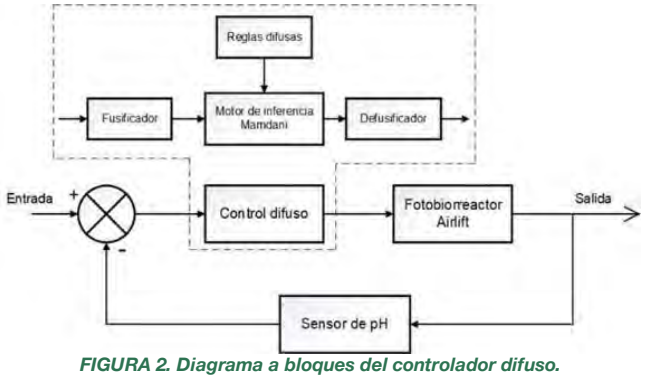


FIGURA 2. Diagrama a bloques del controlador difuso.

2.2.1 Etapa de fuzzificación

La primer etapa del control difuso es la fuzzificación, proceso que permite asociar a una variable numérica a un conjunto difuso, estableciendo un grado de pertenencia según la función de membresía, esto se realizó definiendo el universo discurso de entrada (pH: 6.5 – 9.0) para establecer las variables lingüísticas necesarias para tener en consideración cada estado posible en el que puede estar la variable de entrada, en este caso el pH, de acuerdo con los parámetros mínimos y máximos (7.25 ± 0.05) requeridos por la microalga *Chlorella vulgaris cf.* [6]. Se propusieron cuatro conjuntos difusos para la variable "pH" etiquetados como pH bajo (pH_B), pH ideal (pH_I), pH ligeramente alto (pH_{LA}) y pH alto (pH_A). En la figura 3 y tabla 1 se observa la función de membresía de entrada descrita por los posibles estados que puede tener el pH.

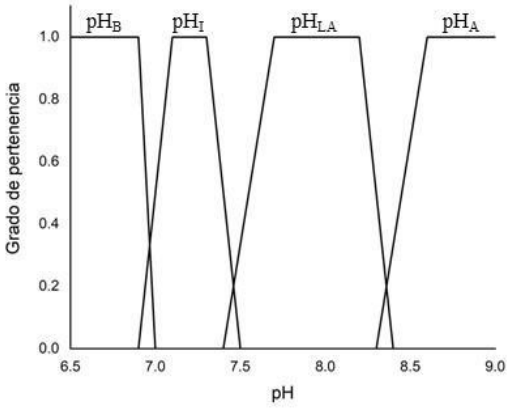


FIGURA 3. Función de membresía de entrada.

Tabla 1. Dimensiones de conjuntos difusos de entrada "pH".

Conjunto pH_B		Conjunto pHI		Conjunto pH_{LA}		Conjunto pHA	
a1=6.5	b1=6.5	a2=6.9	b2=7.1	a3=7.4	b3=7.7	a4=8.3	b4=8.6
c1=6.9	d1=7.0	c2=7.3	d2=7.5	c3=8.2	d3=8.4	c4=9.0	d4=9.0

Después, se definió el universo discurso de salida de 0 a 60 grados representando el ángulo de apertura que tendrá el motor a pasos. Asmismo, se propusieron tres conjuntos difusos para la variable "Ángulo de apertura" etiquetados como sin apertura (SNA), 40 grados (40GRA) y 50 grados (50GRA). En la figura 4 y se muestra la función de membresía de salida descrita por el ángulo de apertura en el que puede moverse el motor a pasos.

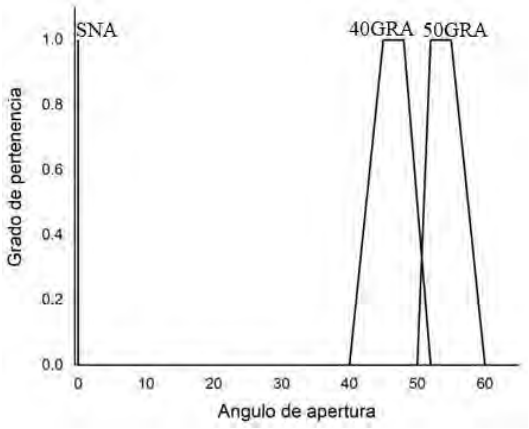


FIGURA 4. Función de membresía de salida.

Tabla 2. Dimensiones de conjuntos difusos de salida "ángulo de apertura".

Conjunto SNA		Conjunto 40GRA		Conjunto 50GRA	
a5=0	b5=0	a6=40	b6=45	a7=50	b7=52
c5=0	c5=0	c6=48	d6=52	c7 = 55	d7=60

2.2.2 Inferencia de Mamdani

Una vez establecidas las funciones de membresía de entrada y funciones de membresía de salida, se definieron a través de cuatro términos lingüísticos las reglas de control basadas en la inferencia de Mamdani (*"Si-Entonces"*), que se muestran a continuación:

Si "pH" es pHB, entonces "Ángulo de apertura" es 0GRA.
Si "pH" es pHI, entonces "Ángulo de apertura" es 0GRA.
Si "pH" es pHLA, entonces "Ángulo de apertura" 40GRA.
Si "pH" es pHA, entonces "Ángulo de apertura" 50GRA.

A continuación, se muestran en la Figura 5 la inferencia de Mamdani en Matlab utilizando Fuzzy logic Toolbox, script y Arduino mega2560.

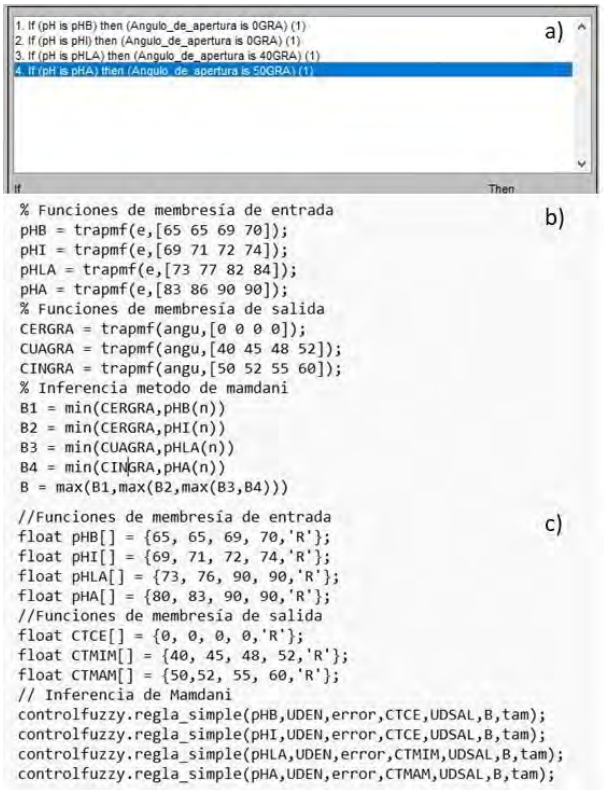


FIGURA 5. Inferencia de Mamdani a) Fuzzy Logic Toolbox, b) Script Matlab, c) Arduino mega2560.

2.2.3 Defuzzificación

Como resultado se obtiene un conjunto difuso a la salida del controlador, el cual no puede ser interpretado por el Fotobiorreactor Airlift como una respuesta, para eso es necesario obtener un solo valor de salida, esta acción se le conoce como defuzzificación, para este caso en específico se obtuvo mediante el método del centroide como se muestra en la ecuación 1.

$$y_0 = \frac{\sum y\mu(y)}{\sum \mu(y)}, f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}} \quad (1)$$

Se muestra en la figura 6 la etapa de defuzzificación de controlador difuso representado por Fuzzy Logic Toolbox, script de Matlab y lo obtenido en el Arduino Mega2560.

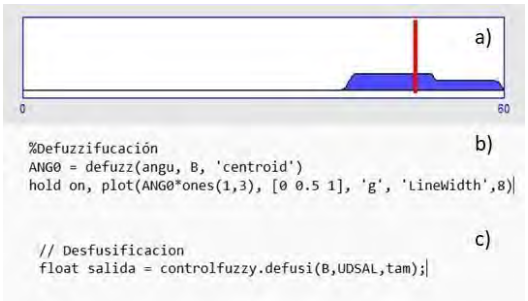


FIGURA 6. Defuzzificación a) Fuzzy Logic Toolbox, b) Script, c) Arduino Mega2560.

2.3 Condiciones del cultivo

El fotobiorreactor *Airlift* se operó por lotes, con la microalga *Chlorella vulgaris cf*., con el medio BG11 modificado, se implementó lógica difusa para regular el pH del cultivo, con tiempos de luz-oscuridad de 16 y 8 horas [6]. El fotobiorreactor *Airlift* estuvo operando en el laboratorio de Energías Alternas y Renovables (LEAR) perteneciente al Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec (TESE), en el Estado de México, México.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Sistema experimental

En la Figura 7 se muestra la representación del fotobiorreactor *Airlift* con el tablero de control y el generador de CO_2 al cual esta acoplado un motor a pasos permitiendo la apertura de la válvula con ángulo de giro dado por el controlador difuso. El tablero de control incorpora un Arduino Mega2560 para procesar el algoritmo del controlador difuso, los datos como la fecha, hora, luz que incide dentro del fotobiorreactor, pH y la respuesta del control difuso en grados para la apertura del motor a pasos dichos parámetros se visualizan a través de una pantalla LCD (20x4) (LCD204, Teknomovo, China).

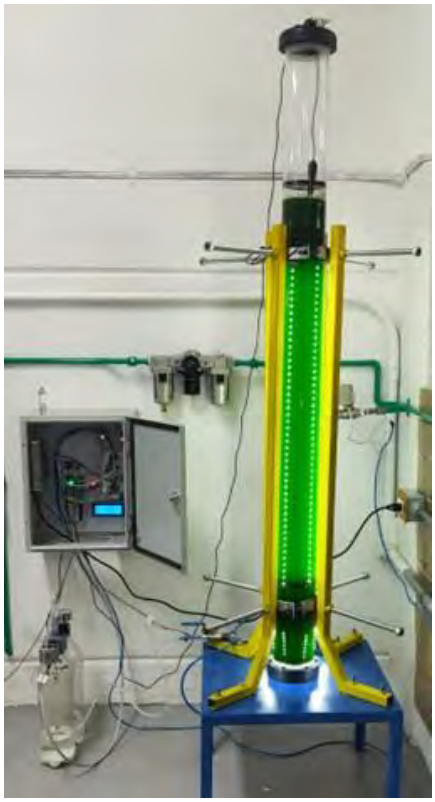


FIGURA 7. Representación fotográfica del Fotobiorreactor Airlift.

3.2 Análisis de simulación

La validación del controlador difuso se realizó ingresando diferentes valores de pH en la simulación, permitiendo mostrar el comportamiento que tuvo el controlador difuso en diferentes escenarios. Proponiendo un pH de 8.35, como se muestra en la Figura 8, en la etapa de fuzzificación se observa que el grado de pertenencia respecto a las funciones de membresía definidas previamente es mayor en la función de membresía de pH_{LA}, posteriormente es evaluado por el motor de inferencia de Mamdami, obteniendo como resultado un conjunto difuso, posteriormente en la etapa de defuzzificación el conjunto difuso es resuelto mediante el método del centroide para obtener un único valor como respuesta, es decir, el motor a pasos anclado al generador de dióxido de carbono tendrá un ángulo de apertura de 49.18 grados tanto en Fuzzy logic toolbox, como en el script.

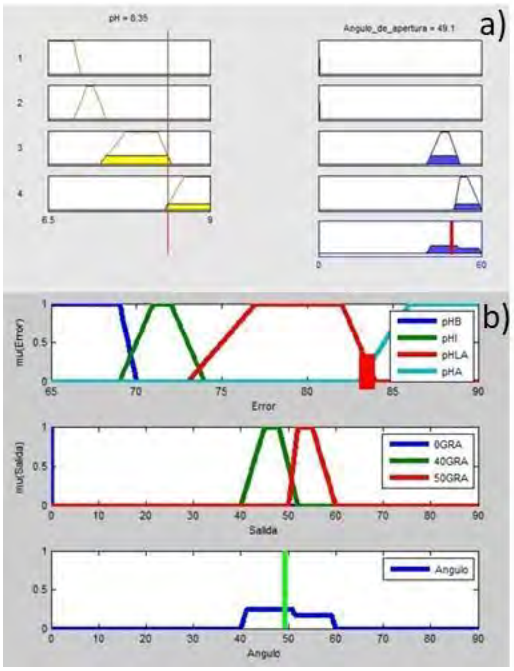


FIGURA 8. Simulación de respuesta del controlador difuso a) Fuzzy Logic Toolbox, b) Script.

Derivado del diseño y construcción del control de pH mediante lógica difusa se obtuvo la implementación al sistema experimental. El fotobiorreactor *Airlift* operó por lotes por periodos de 360 horas (15 días), en la Figura 9 a) se observa el comportamiento que tuvo el controlador, al tener el sistema con un escenario cuya concentración de biomasa fue de 35 mg/L manteniendo el pH en el rango propuesto por las reglas del controlador difuso, las líneas rojas horizontales señalan el punto pH_B =7.2 y pH_A =7.32 que indican las variables lingüísticas donde que se definieron como los puntos bajos y altos para el controlador manteniendo el pH dentro de pH_I. También se puede observar que, al momento de accionar el controlador, el pH no cambia drásticamente lo cual mantiene estable el cultivo, esto se debe al controlador que acciona adecuadamente al detectar un incremento de pH.

Por otro lado, en la Figura 9 b) se muestra el comportamiento del control difuso con una concentración de biomasa superior a 400 mg/L al finalizar el cultivo a diferencia de lo mostrado en la Figura 9 a), el accionamiento del sistema de control tuvo mayor tiempo de activación, además la regulación se mantiene más estable a pesar de ser más exigida por el fotobiorreactor con respecto a lo mostrado en el escenario con baja concentración de biomasa. Trabajos previos han desarrollado diferentes estrategias de control de pH, por ejemplo, un control predictivo lineal, que reguló el pH 7.8 (±0.2) y 7.8 (±0.1) [7]. En otro trabajo un control en un reactor raceway basado en eventos Wiener se logró regular el pH en 8.0 (±0.2) [8], en comparación con el presente trabajo se logró una regulación satisfactoria del pH (7.25) con restricciones menores a 0.1 (0.05) permitiendo mantener el pH óptimo para el crecimiento de *C. vulgaris cf.*

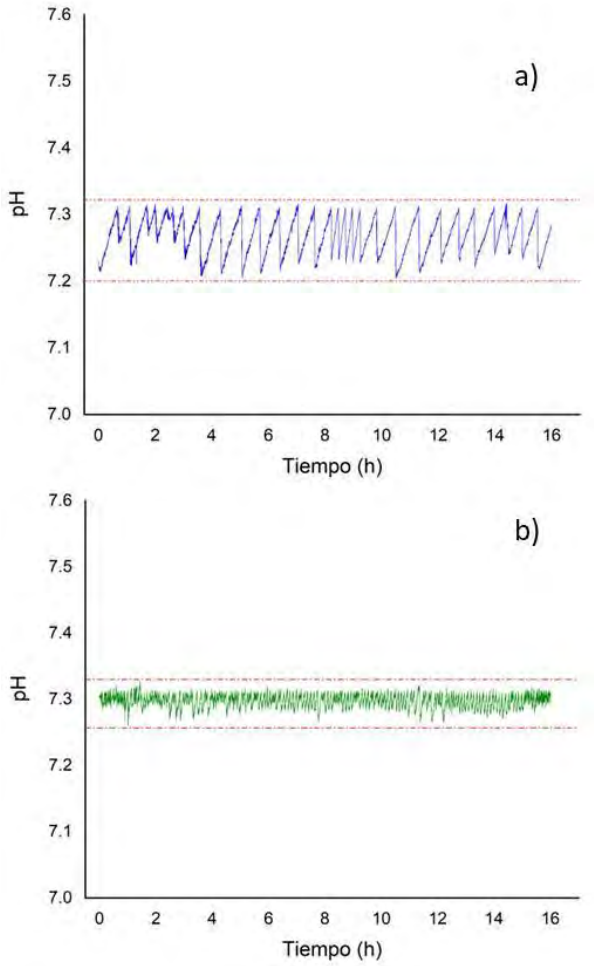


FIGURA 9. Comportamiento del pH, a) Baja concentración de biomasa, b) Alta concentración de biomasa.

En la Figura 10 se presentan las gráficas del crecimiento de *C. vulgaris cf.* En ambas gráficas se muestran curvas de crecimiento típicas de los cultivos en lote, sin embargo, en la curva b) se aprecia un incremento mayor a 400 mg/L en cuanto a la curva a) donde se mantuvo la cinética con inyección de CO_2 a demanda obteniendo un crecimiento menor a 150 mg/L, por lo que se puede concluir que el

control difuso optimizó la productividad de biomasa en el fotobiorreactor *Airlift*.

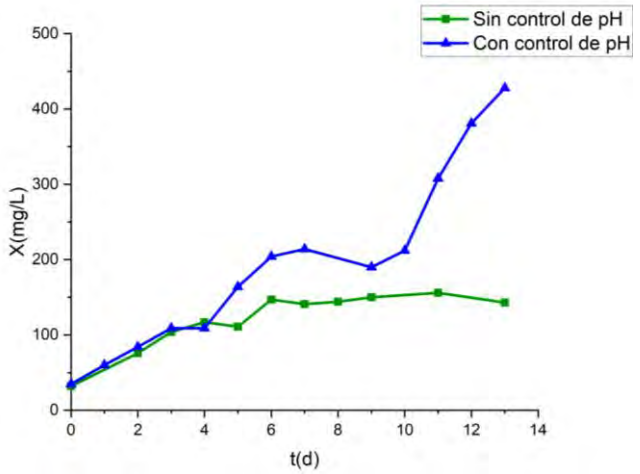


FIGURA 10. a) Curva de crecimiento sin control, b) Curva de crecimiento con control difuso.

6. CONCLUSIONES

El diseño del controlador difuso permitió una mejor adaptación a la regulación de pH mediante un generador de CO_2 con un motor a pasos acoplado a la válvula de regulación de caudal. Los resultados adquiridos por ambas simulaciones confirman los resultados obtenidos de manera experimental logrando aumentar la productividad del sistema experimental. Además, se observó que el escenario con mayor concentración de biomasa, el control difuso mantuvo estable el pH a pesar de ser activado con mayor frecuencia respecto a una concentración menor de biomasa, por lo que se puede concluir que el sistema reguló satisfactoriamente el pH en ambos escenarios. Con ello se logró la optimización del fotobiorreactor en cuanto la productividad de biomasa pues, los resultados muestran que el control difuso incrementó 267 % la producción.

Como trabajo a futuro de la presente investigación se considera operar el fotobiorreactor en continúo manteniendo el cultivo en su rango óptimo de concentración de biomasa, instrumentar el sistema experimental para diluir el cultivo de manera automática, diseñar e implementar un sensor para cuantificar de manera directa la cantidad de biomasaealizar pruebas con diferentes ciclos luz-oscuridad para el análisis del crecimiento microalgal así como modificar el controlador difuso para agregar la intensidad de luz como una entrada para retroalimentar la lógica del sistema.

AGRADECIMIENTOS

El autor Gustavo Alberto Nuñez Alvarez agradece al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECYT), por la beca otorgada con número ESYCA2023-112214.

REFERENCIAS

1.

[1] J. L. Guzmán, F. G. Acién y M. Berenguel, «Modelado y control de la producción de microalgas en fotobiorreactores industriales,» *Revista Iberoamericana de Automática e Informática Industrial,* pp. 1-18, 2023.

[2] B. Bunushree, A. Anwesha , A. G. Iragavarapu, A. Nazimdhine y B. P., «Bioprocess engineering principles of microalgal cultivation for sustainable biofuel production,» *Bioresource Technology Reports,* 2019.

[3] C. Malena, P. Otálora, J. L. Guzmán y M. Berenguel, «Modelado y control adaptativo de pH en reactores raceway para la producción de microalgas,» *XLIII Jornadas de Automática,* 2022.

[4] Á. Hoyo Sánchez, M. Ú. Guzmán Sánchez y A. Baños Torrico, «Control robusto de pH en un fotobiorreactor raceway,» *Revista Iberoamericana de Automática e Informática Industrial,* pp. 274 - 283, 2022.

[5] J. L. Guzmán, F. G. Acién y M. Berenguel, «Modelling and control of microalgae production en industrial photobioreactors,» *Revista Iberoamericana Automatiza e Informatica Indistrial,* vol. Vol. 18, pp. 1 - 18, 2021.

[6] E. L. García Cruz, «Caracterización cinética de microalgas bajo condiciones representativas del tratamiento de emisiones de CO2 de gases de combustión,» *Universidad Nacional Autonoma de México,* 2020.

[7] C. Moreno y M. Berenguel, «Control predictive lineal del pH de un fotobiorreactor raceway,» *XL Jornadas de Automatica, Ingenieria de control,* 2019.

[8] A. Pawlowski, M. Berenguel y F. G. Acién, «Control System for pH in Raceway Photobioreactors Based on Wiener Models,» *XL Jornadas de Automatica, Ingeniería de control,* vol. Vol.1, pp. 928 -933, 2019.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-023

Optimización de un reactor solar-Fenton para la remoción de contaminantes en agua residual textil: efecto de la radiación

Luis Antonio Castillo-Suárez, [1]* Carolina Álvarez Bastida,[2] Ivonne Linares-Hernández,[1] y Verónica Martínez-Miranda[1]

[1]Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA), Universidad Autónoma del Estado de México, Unidad San Cayetano, Km. 14.5, carretera, Toluca-Atlacomulco, C.P. 50200 Toluca, Estado de México, México.

[2]Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Cerro de Coatepec S/N Ciudad Universitaria C.P. 50100. Toluca, Estado de México.

Autor de Correspondencia: Luis Antonio Castillo-Suárez (lacastillos_s@uaemex.mx).

"Este trabajo fue financiado por, la Universidad Autónoma de México a través de la convocatoria Proyectos de Investigación con Enfoque de Inclusión e Integridad en el Marco de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) 2023 bajo el convenio 6738/2022 CIB

RESUMEN La industria de la mezclilla es un sector económico muy importante. Sus aguas residuales generan un impacto ambiental negativo en la zona de la Laguna Chignahuapan, donde nace el río Lerma, en el Estado de México. Los procesos de oxidación avanzada han demostrado efectividad en la remoción de compuestos orgánicos persistentes como los colorantes, debido a la alta producción de radicales hidroxilo, sin embargo, a gran escala son costosos por el consumo excesivo de reactivos. Un reactor Solar Fenton (rSF) fue optimizado utilizando un diseño experimental Box-Behnken evaluando el efecto de la concentración de peróxido hidrógeno (H_2O_2) a 500, 1000 y 1500 mg/L, tiempo de retención hidráulica (TRH) a 20, 30 y 40 min y la relación masa-volumen del catalizador a 0.1, 0.2 y 0.3 (g/mL) a través de su liberación *in situ*. El programa de Statgraphics Centurion fue utilizado para modelar las condiciones óptimas. Las variables de respuesta fueron el porcentaje de remoción de color y demanda química de oxígeno (DQO). Un concentrador parabólico cilíndrico (CPC) con una inclinación de 60°, fue empleado para concentrar la radiación solar. Las condiciones óptimas fueron TRH de 30 min, relación masa-volumen de 0.2 y H_2O_2 de 1000 mg/L (deseabilidad= 0.9955), la remoción de color fue de 98.2% y DQO de 98.7% aplicando energía solar. En ausencia de radiación solar, las eficiencias fueron 47.9 y 16.3 %, respectivamente. Esta tecnología permite incrementar la remoción de contaminantes en las reacciones Fenton, haciendo más eficiente el consumo de reactivo y disminuyendo los tiempos de tratamiento.

PALABRAS CLAVE: Fenton, Oxidación, Concentrador solar, Aguas residuales.

1. INTRODUCCIÓN

La industria textil de la mezclilla representa un sector económico muy importante, sin embargo, la huella hídrica de esta industria se estima en 11,000 L por pantalón, que va desde la generación del tejido hasta el acabado [1]. El impacto de las aguas residuales no tratadas de esta industria es debido principalmente a los altos niveles de DQO (107-4400 mg/L) y color (1147-3547 Pt-Co) [2,3].

La presencia del colorante en cuerpos de agua impide el paso de la luz y baja concentración de oxígeno necesarios para la vida acuática[4]. La degradación del colorante vía anaerobia pude generar aminas aromáticas que pueden ser carcinogénicas [5].

La zona de la Laguna Chignahuapan, en donde nace el río Lerma, en el Estado de México está rodeada de diversas industrias, entre ellas la industria del lavado de la mezclilla. En 2013 y 2015, la muerte de carpas, charales y ajolotes fue reportada, lo que generó pérdidas económicas y un impacto ambiental. Las causas se atribuyeron a las bajas concentraciones de oxígeno en la laguna [6].

Los tratamientos para la remoción de color han mostrado bajas eficiencias y altos costos, principalmente debido a la poca biodegradabilidad del colorante, por lo la aplicación de procesos avanzados deben ser usados[7,8].

Los procesos de oxidación avanzada han mostrado altas eficiencias en la remoción de compuestos orgánicos persistentes como los colorantes. Sin embargo, el consumo de reactivos suele ser elevado, requieren de energía eléctrica, equipos especializados y largos tiempos[9–11]. Los procesos Fenton han sido evaluados en la remoción de color en aguas textiles, teniendo altas eficiencias de remoción en tiempos cortos debido a la generación de radicales hidroxilo ($\bullet OH$) como se muestra en la reacción (1):

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow .OH + -OH + Fe^{3+} \quad (1)$$

La variante Foto Fenton ha permitido mejorar la eficiencia de la reacción debido a que aprovecha la radiación UVA emitida por una lámpara para la recuperación del catalizador o la conversión directa del peróxido, lo que aumenta la tasa de generación de• OH como se muestra en las reacciones (2-3)[12,13]:

$$H_2O_2 + Fe^{3+} + hv \rightarrow .OH + H^+ + Fe^{2+} \quad (2)$$

$$H_2O_2 + hv \quad \rightarrow 2.OH \quad (3)$$

Los procesos Solar Fenton utilizan la radiación solar UVA, estos han mejorado la cinética de las reacciones, optimizando el consumo de reactivo en tiempos cortos de tratamiento [14,15]. Adicionalmente, la radiación solar ha mostrado efectos en la foto corrosión de metales, este fenómeno permite la liberación *in situ* de Fe^{2+}utilizado como catalizador en la reacción Fenton. Los fotones (h) generan la descomposición del agua en oxígeno molecular y protones acelerando la corrosión. Otros procesos también podrían involucrar la oxidación directa de Fe^0 a Fe^{2+} (4-5) [16]:

$$3H_2O \quad + Fe^0 + 3h^+ + O_2 \rightarrow +5OH^- + Fe^{2+} + H^+ \quad (4)$$

$$Fe^0 + 2h^+ \rightarrow Fe^{2+} \quad (5)$$

La radiación solar mejora la cinética de las reacciones, el consumo de reactivo, al mismo tiempo que podría permitir la liberación del catalizador sin el consumo de energía eléctrica. Por lo tanto, el objetivo de la siguiente investigación es evaluar el efecto de la radiación solar sobre la remoción de DQO y color en agua residual textil en un reactor Solar-Fenton a través de la liberación *in situ* del catalizador.

2. METODOLOGÍA

2.1. Reactor Solar-Fenton (SFr)

Un reactor cilíndrico de borosilicato fue utilizado, con un volumen de operación de 45 mL, en modo continuo a flujo descendente. Un alambre de acero al carbón fue empacado en forma de espiral al interior del reactor a 3 relaciones diferentes de masa/volumen. Peróxido de hidrógeno fue dosificado en modo continuo a la entrada del reactor con una premezclado, el flujo de H_2O_2 fue ajustado a partir de una solución de una concentración determinada por yodometría. Un concentrador parabólico cilíndrico (CPC) con una inclinación de 60°, fue empleado para concentrar la radiación solar, con una lámina Miro-Sun® con una reflectancia del 93% [17]. La Figura 1 muestra la unidad experimental el reactor Solar-Fenton.

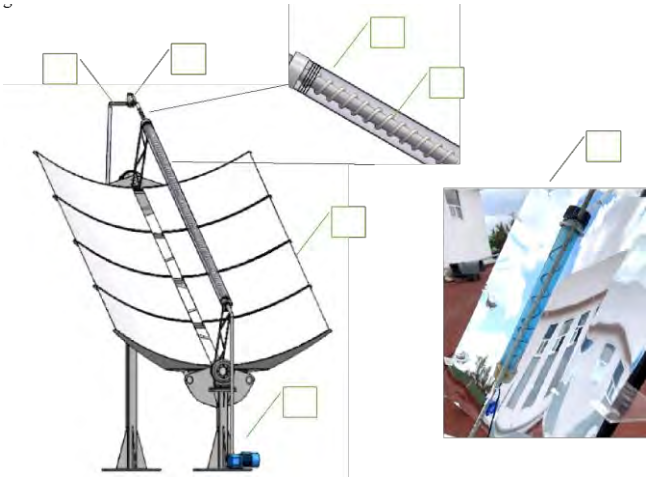


FIGURA 1. Reactor Solar-Fenton, a) influente, b) entrada de peróxido, c) tubo de borosilicato, d) alambre de acero al carbón, e) CPC, f) efluente, g) imagen real del sistema.

2.2. Optimización

Las condiciones de operación del reactor SFr fueron optimizadas utilizando un diseño experimental Box-Behnken a través de una metodología de superficies de respuesta (MSR) evaluando el efecto de la concentración de peróxido (H_2O_2) a los niveles de 500, 1000 y 1500 mg/L, tiempo de retención hidráulica (TRH) de 20, 30 y 40 min y la relación masa-volumen del catalizador de 0.1, 0.2 y 0.3 (g/mL). El programa de Statgraphics Centurion XVI fue empleado para modelar las condiciones óptimas y evaluar el diseño experimental. Las variables de respuesta fueron el porcentaje de remoción de color y DQO usando agua residual textil. La función de deseabilidad fue usada para optimizar ambas variables de respuesta.

2.2. Radiación solar UV y energía acumulada

La radiación UV A fue medida con un radiómetro solar light modelo PMA 2100 Dual-Input Data Logging, el cual tiene un rango de longitud de onda de 320–400 nm, a una resolución de 0.001 mW/cm^2 y una escala de 200 mW para determinar la energía en W/m^2. La radiación fue medida durante los experimentos de optimización en un horario de 10:00 a 15:00 h. La energía acumulada fue calculada mediante la ecuación 6 [13]:

$$Quv,_n = Quv,_{n-1} + \Delta t_n \underline{UV} \ * \frac{ACP}{V} \quad (6)$$

Donde:
Quv,n= energía acumulada (J/L)
Quv,n-1=energía acumulada anterior (J/L)
Δt=tiempo transcurrido (s)

UV =luz ultravioleta global (W/m^2)
ACP= área del concentrador parabólico (m^2)
V= Volumen de operación (L)

2.2. Cinética: energía acumulada

El SFr fue operado bajo condiciones óptimas. Diferentes muestras fueron tomadas a los 5, 10, 15, 20 y 25 min. Las variables de respuesta fueron la remoción de Color y DQO. El modelo cinético BMG fue usado para ajustar los datos experimentales. La energía de enlace para la degradación del colorante azul índigo fue calculada.

2.2. Efecto de la radiación solar

El SFr fue operado bajo condiciones óptimas en presencia y ausencia de radiación solar. Las variables de respuesta fueron el % de remoción de color y DQO.

3. RESULTADOS

3.1. Optimización

La función de deseabilidad permite estimar las condiciones óptimas de remoción para múltiples respuestas. Las condiciones de máxima respuesta de acuerdo con los datos ajustados en el modelo se presentan en la Tabla 1. Un TRH de 30 min, una relación masa del catalizador/ volumen del reactor de 0.2 y una dosis de 1000 mg/L de peróxido permiten obtener una máxima remoción estimada de 98.2 % de DQO y 98.7 % de color.

TABLA 1. Condiciones de máxima remoción estimadas para la operación del SFr.

Factor	Nivel	% remoción
TRH (min)	30	DQO: 98.2
Relación masa-volumen (g/mL)	0.2	Color: 98.7
Dosis H_2O_2 (mg/L)	1000	

La figura 2 presenta las superficies de respuesta para la función de deseabilidad. La interacción entre el TRH y la relación del catalizador se observa en la figura 2a, las eficiencias altas se estiman entre 0.1 y 0.2 de la relación del catalizador y un TRH entre 20 y 30 min. La interacción de los factores TRH y dosis de peróxido (Figura 2b) muestra que altas eficiencias podrían obtenerse desde 700 a 1100 mg/L de peróxido. La interacción entre los factores dosis de peróxido y relación del catalizador (Figura 2c) indican que las máximas remociones pueden ser obtenidas entre 700 y 1100 mg/L de peróxido a una relación de 0.14 a 0.22. Todos los resultados muestran zonas de isorrespuesta, por lo que, los parámetros de operación del SFr podrían ser ajustados para cumplir con los parámetros de la NOM-001-SEMARNAT-2021, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes como DQO con la finalidad de reducir el consumo de reactivos y cumplir la normativa.

La DQO inicial de 1020 mg/L, al ser tratada mediante este sistema, alcanzó una concentración final de 20.4 mg/L con un consumo de 1000 mg/L de peróxido (Tabla 1). De acuerdo con la modelación realizada, para obtener una DQO final menor de 210 mg/L (valor instantáneo para descarga en ríos, arroyos, canales, drenes NOM-001-SEMARNAT-2021) es necesario una eficiencia de 80% adicionando una dosis de 944 mg/L de peróxido.

El análisis de varianza muestra que la relación del catalizador tuvo un efecto significativo (P= 0.0243) en la remoción de DQO y color (P=0.0204). La significancia indica que la liberación del Fe ocurre se acuerdo con la reacción 4 y 5. Las dosis altas de catalizador permiten una mayor liberación de Fe^{2+}, lo que eleva el valor final de DQO y turbidez, disminuyendo la transmitancia en el SFr [18]. De acuerdo con Naeem, Hassan and Al-Khateeb, (2018) [19] los factores que afectan principalmente la eficiencia del proceso son las concentraciones de H_2O_2 y Fe, la dosis de catalizador permite el consumo máximo del peróxido.

Santana et al. (2021) [20] obtuvieron una remoción del 94.9 % de color con una dosis de 900 mg/L de H_2O_2, 4 mg/L Fe, en 180 min mediante un proceso foto-Fenton. En un proceso Fenton clásico una dosis de 2.2 g/L H_2O_2, 90 min y 0.10 g/L of Fe^{2+} alcanzó una eficiencia de 95% de color (Pt-Co) en agua residual textil[21]. En la Tabla 1 se observa que el SFr permite una alta remoción de color en menor tiempo.

3.2. Energía acumulada

La energía acumulada por el SFr y la remoción del DQO y color se presentan en la figura 3. La máxima remoción de DQO fue obtenida con 55.4 kJ/L, donde la eficiencia fue de 80%. La diferencia con respecto al 98.2 % estimado en la remoción de DQO (Tabla 1), puede deberse al ajuste del modelo (R^2=86.6), estas diferencias pueden estar relacionadas con la variación de radiación con respecto a la estación climática del año, contaminantes suspendidos en el aire y condiciones atmosféricas en particular. En los procesos Solar Fenton, la radiación solar suele tener un efecto significativo en las eficiencias [22] y en consecuencia generar menor ajuste. La remoción de DQO por arriba del 80% se alcanza en los primero 5 min de reacción.

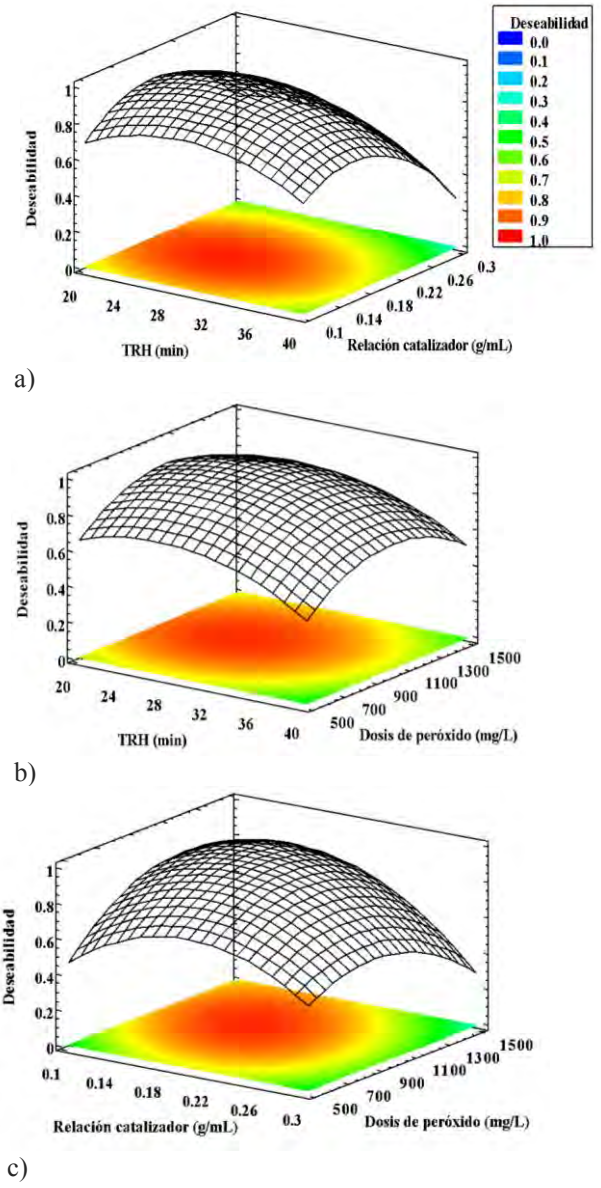


FIGURA 2. Superficies de respuesta para la función de deseabilidad para la remoción máxima de las variables % de remoción de Color y DQO.

Cambios en la radiación solar pueden tener un mayor efecto en la remoción de DQO debido a su efecto en la generación de radicales y corrosión del filamento de Fe empacado en el interior del reactor. Otro efecto importante es la energía de activación del radical hidroxilo que se estima entre 5-10 kJ/mol [23], la energía acumulada podría contribuir a mejorar su consumo. Bajo condiciones de máxima remoción 29 mol/L de H_2O_2 son dosificados, por lo tanto, entre 146.9 y 293.9 kJ/L son necesarios para su activación. El sistema permite una energía acumulada a los 30 min de 1231 kJ/L, lo que permite el máximo consumo de reactivo.

La remoción de color de 98% alcanza su equilibrio a los 20 min. de iniciado el proceso, con una energía acumulada de 333 kJ/L. Los resultados estimados vs observados fueron consistentes.

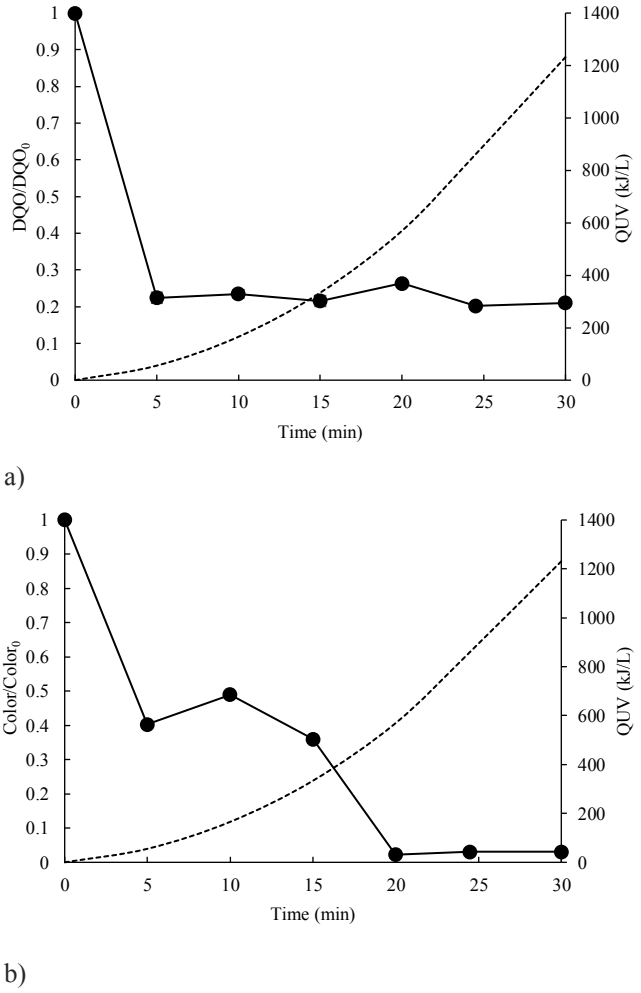


FIGURA 3. Remoción de a) DQO (•) y b) color (•) y energía acumulada (----)en el SFr operado a condiciones óptimas.

Se han estimado concentraciones de 63.4 mg/L de azul índigo en aguas residuales textiles [24]. La energía de enlace del azul índigo fue calculada de acuerdo con su estructura química, tipo y número de enlaces, los resultados se muestran en la tabla 2.

TABLA 2. Energía de enlace de acuerdo con la estructura del azul índigo.

Tipo de enlace	Energía (kJ/mol)	Número de enlaces	Energía total	
C-N	285	4	1140	
C=O	743	2	1486	
C=C	610	7	4270	
C-C	347	9	3123	
C-H	415	8	3320	
N-H	390	2	780	
		Total	14119	kJ/mol

Por lo tanto, son necesarios 14119 kJ/mol de colorante para romper todos los enlaces de la molécula. Considerando una concentración de 63.4 mg/L del colorante, 3.4 kJ/L son necesarios para romper los enlaces y remover el color del agua residual textil. En el SFr 569 kJ/L fueron obtenidos cuando la remoción de color (Pt-Co) alcanzó la máxima remoción, por lo que el concentrador solar es altamente eficiente.

3.3. Efecto de la luz solar

El efecto en la remoción de DQO y color fue evaluado en el SFr, las eficiencias alcanzadas fueron de 91.8 % de DQO y 98.4 % de color radiación solar y en ausencia de UV se obtuvieron 16.3 % y 47.9 %, respectivamente.

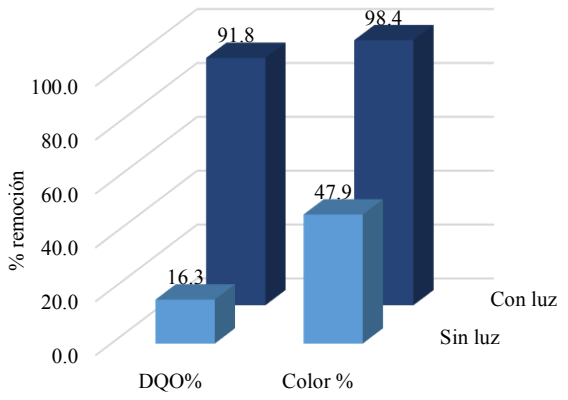


FIGURA 4. Efecto de la radiación solar en la remoción de DQO y color.

En el SFr, la luz solar tiene un efecto significativo, debido a que la eficiencia mejora 75.5% en DQO y 50.5 % en color. La energía solar contribuye a optimizar el consumo de reactivo, facilitando la energía de activación del oxidante, estimulando su máximo consumo, favorece la foto corrosión del catalizador y la reducción de este, permitiendo su recuperación. La radiación solar directa puede generar mayor concentración de radicales y la fotólisis de compuestos orgánicos presentes en el agua residual [25]

3.4. Mecanismo

El SFr genera una alta concentración de radicales debido a la aplicación de radiación solar. La Figura 5 muestra las principales reacciones de podrían ocurrir dentro del reactor Solar Fenton. La radiación permite la generación del radical hidroxilo en forma directa, permite la liberación del catalizador a partir del filamento de acero al carbón empacado al interior del reactor por un proceso de foto corrosión, al mismo tiempo que facilita la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+}. Mejora la energía de activación del peróxido para la generación del radical. La radiación directa podría genera la fotólisis de otros compuestos. La alta eficiencia del SFr se debe principalmente a la energía acumulada que estimula, facilita y acelera la reacción de generación del oxidante, lo que reduce el tiempo del tratamiento y mejora el consumo del reactivo.

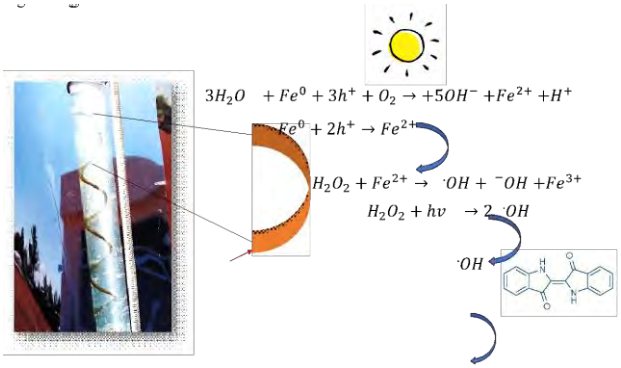


FIGURA 5. Mecanismo propuesto para la remoción de contaminantes en el SFr.

6. CONCLUSIONES

El SFr tuvo una eficiencia de remoción de DQO entre el 80-91.8 % en agua residual de la industria textil. Las condiciones de máxima remoción fueron un TRH de 30 min, una dosis de 1000 mg/L de peróxido y una relación masa del catalizador/volumen del reactor de 0.2. La radiación solar permite la liberación *in situ* del catalizador a través de un proceso de foto corrosión, con la ventaja de que no requiere ser dosificado como una sal, ni electrogenerado como un proceso electro-Fenton, mejora la formación de radicales por la energía de activación elevada, permite la reducción del catalizador para su recuperación. El proceso evaluado permite dar cumplimiento a la legislación vigente en México en relación con los límites permisibles de contaminantes. Será necesario evaluar el cumplimiento de otros parámetros de control para determinar el cumplimiento de la normativa.

Nuevos estudios que permitan el escalamiento y una caracterización fisicoquímica detallada son necesarios.

REFERENCIAS

Artículos

[1] Sharma D. Water footprint of denim industry (Read from pg 111) in Sustainability in denim (Elsevier). 2020.

[2] Yaseen DA, Scholz M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. Int J Environ Sci Technol 2019;16:1193–226. https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z.

[3] Periyasamy AP, Militky J. Denim processing and health hazards. Elsevier Ltd; 2017. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102043-2.00007-1.

[4] Shinde SG, Patil MP, Kim G Do, Shrivastava VS. Multi-doped ZnO Photocatalyst for Solar Induced Degradation of Indigo Carmine Dye and as an Antimicrobial Agent. J Inorg Organomet Polym Mater 2020;30:1141–52. https://doi.org/10.1007/s10904-019-01273-2.

[5] Gürses A, Güneş K, Şahin E. Removal of dyes and pigments from industrial effluents. 2023. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817742-6.00005-0.

[6] 8 Columnas. Cementerio de peces en la laguna de Chignahuapan. 8 Columnas La Nueva Era Del Periodísmo 2015.

[7] Zhao Z, Wang L, Fan J, Song Y, Chu G, Shao L. Degradation of indigo carmine by coupling Fe(II)-activated sodium persulfate and ozone in a rotor-stator reactor. Chem Eng Process - Process Intensif 2020;148:107791. https://doi.org/10.1016/J.CEP.2019.107791.

[8] Couto CF, Marques LS, Balmant J, de Oliveira Maia AP, Moravia WG, Santos Amaral MC. Hybrid MF and membrane bioreactor process applied towards water and indigo reuse from denim textile wastewater. Environ Technol (United Kingdom) 2018;39:725–38. https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1310307.

[9] Das A, Adak MK. Photo-catalyst for wastewater treatment: A review of modified Fenton, and their reaction kinetics. Appl Surf Sci Adv 2022;11:100282. https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100282.

[10] Shahid MK, Kashif A, Fuwad A, Choi Y. Current advances in treatment technologies for removal of emerging contaminants from water – A critical review. Coord Chem Rev 2021;442:213993. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213993.

[11] Rekhate C V., Srivastava JK. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review. Chem Eng J Adv 2020;3:100031. https://doi.org/10.1016/j.ceja.2020.100031.

[12] Vilar VJP, Capelo SMS, Silva TFCV, Boaventura RAR. Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. Catal Today 2011;161:228–34. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.08.025.

[13] Belalcázar-Saldarriaga A, Prato-Garcia D, Vasquez-Medrano R. Photo-Fenton processes in raceway reactors: Technical, economic, and environmental implications during treatment of colored wastewaters. J Clean Prod 2018;182:818–29. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.058.

[14] Silva TFCV, Fonseca A, Saraiva I, Vilar VJP, Boaventura RAR. Biodegradability enhancement of a leachate after biological lagooning using a solar driven photo-Fenton reaction, and further combination with an activated sludge biological process, at pre-industrial scale. Water Res 2013;47:3543–57. https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.008.

[15] Peralta-Hernández JM, Vijay S, Rodríguez-Narváez O, Pacheco-Álvarez MA. Photo and solar fenton processes for wastewater treatment. Electrochem Water Wastewater Treat 2018:223–37. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813160-2.00009-2.

[16] Castillo-Suárez LA, Linares-Hernández I, Vasquez-Medrano R, Ibanez JG, Santoyo-Tepole F, López-Rebollar BM, et al. Commercial herbicide degradation by solar corrosion Fenton processes of iron filaments in a continuous flow reactor and its computational fluid dynamics (CFD) simulation. J Photochem Photobiol A Chem 2021;412. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113249.

[17] Castañeda Juárez M, Castillo Suárez LA, Martínez Miranda V, Almazán Sánchez PT, Linares Hernández I, Lugo Lugo V, et al. Oxidation of N-acetyl-para-aminophenol (acetaminophen) by a galvanic Fenton and solar galvanic Fenton processes. Sol Energy 2020;199:731–41. https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.070.

[18] Spasiano D, Marotta R, Malato S, Fernandez-

Ibañez P, Di Somma I. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. Appl Catal B Environ 2015;170–171:90–123. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.050.

[19] Naeem HT, Hassan AA, Al-Khateeb RT. Wastewater-(Direct red dye) treatment-using solar fenton process. J Pharm Sci Res 2018;10:2309–13.

[20] Santana RMR, Napoleão DC, dos Santos Júnior SG, Gomes RKM, de Moraes NFS, Zaidan LEMC, et al. Photo-Fenton process under sunlight irradiation for textile wastewater degradation: monitoring of residual hydrogen peroxide by spectrophotometric method and modeling artificial neural network models to predict treatment. Chem Pap 2021;75:2305–16. https://doi.org/10.1007/s11696-020-01449-y.

[21] Cetinkaya SG, Morcali MH, Akarsu S, Ziba CA, Dolaz M. Comparison of classic Fenton with ultrasound Fenton processes on industrial textile wastewater. Sustain Environ Res 2018;28:165–70. https://doi.org/10.1016/j.serj.2018.02.001.

[22] Almazán-Sánchez PT, Linares-Hernández I, Solache-Río MJ, Martínez-Miranda V. Textile wastewater treatment using iron-modified clay and copper-modified carbon in batch and column systems. Water Air Soil Pollut 2016;227. https://doi.org/10.1007/s11270-016-2801-7.

[23] Elovitz MS, Von Gunten U, Kaiser HP. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties. Ozone Sci Eng 2000;22:123–50. https://doi.org/10.1080/01919510008547216.

[24] De León-Condés CA, Roa-Morales G, Martínez-Barrera G, Menchaca-Campos C, Bilyeu B, Balderas-Hernández P, et al. Sulfonated and gamma-irradiated waste expanded polystyrene with iron oxide nanoparticles, for removal of indigo carmine dye in textile wastewater. Heliyon 2019;5. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02071.

[25] Ding Y, Jiang W, Liang B, Han J, Cheng H, Haider MR, et al. UV photolysis as an efficient pretreatment method for antibiotics decomposition and their antibacterial activity elimination. J Hazard Mater 2020;392:122321. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122321.

Septiembre 2023
ID: CIE2023-024

Método para la Evaluación de Riesgos en Instalaciones Industriales

R. López Serrazina[a]*, F. Toledo Toledo[b], M. A. Tabares Sanchez[c]

[a] Desarrollo e Investigación en Seguridad Eléctrica, Campus Guayacán, Universidad Católica del Norte, Larrondo 1281, Coquimbo, Atacama, 1781421, CHILE;

[b] Área Eléctrica, Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Pablo 180, col. Reynosa Tamaulipas, CDMX, 02200, MÉXICO;

[c] ESIME Zacatenco, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Politécnico Nacional, Nueva Industrial Vallejo, CDMX, 07700, MÉXICO.

*Ronaldo.lopez@ucn.cl

ABSTRACT*:* Se presenta un nuevo método para evaluar la probabilidad y las consecuencias para los riesgos de choque y arco eléctrico agregando el factor personal. La propuesta parte de la inclusión de la probabilidad y consecuencia de la fiabilidad humana recomendadas. Para definir los criterios de cada variable, se utilizaron las recomendaciones de las normas NFPA 70E e ISO 31010. Para incluir los controles, se utilizaron los principios del método *Bow Tie*, considerando el factor personal y los controles preventivos y mitigatorios por separado. El método propuesto se aplicó, con resultados satisfactorios, a una muestra de personal relacionado con el mantenimiento en el medio industrial, permitiendo evaluar de forma objetiva los riesgos eléctricos con criterios específicos.

Keywords: Risk assessment, Electrical safety, Bowtie, Incidet energy, Arc flash boundary.

I. Introducción

Desde la incorporación de la electricidad en los procesos industriales el riesgo de incidentes ha estado presente. Los primeros estudios se centraron en las lesiones debidas a choque eléctrico, y posteriormente incluyeron las lesiones debidas a un arco eléctrico [5].

El choque eléctrico, es el flujo de corriente eléctrica a través del cuerpo humano [15] y es causado por contacto o mayor acercamiento a un conductor eléctrico energizado o parte del circuito [16]. El arco eléctrico se definió como una descarga disruptiva generada por la ionización de un medio gaseoso, entre dos superficies o elementos a diferente potencial [9], lo que es producto de la corriente de cortocircuito y el tiempo de apertura del dispositivo de protección [13].

El método de evaluación de riesgo utilizado de forma tradicional no es objetivo ni específico, lo que ocasiona que las medidas de control no siempre sean las óptimas, ya que no se evalúan de acuerdo con las tareas específicas que se realizan en cada empresa. El método más utilizado para evaluar los riesgos industriales ha sido el método de probabilidad por consecuencia, el que, según la Organización

Internacional de Normalización (ISO) en su norma *31010* (ISO 2013), presenta las siguientes limitaciones:

- Dificultad al definir criterios que no sean ambiguos.
- Uso muy subjetivo, ya que depende del criterio de cada evaluador.
- Dificultad para combinar o comparar el nivel de riesgo dado que estos presentan diferentes consecuencias.
- El nivel de riesgo real puede verse subestimado, debido a que los resultados dependen del nivel de detalle del análisis y además la cantidad de tareas a las que esté expuesto cada trabajador.

Se propone un método de evaluación de riesgos donde la probabilidad y la consecuencia se evalúen de forma propia y específica para los riesgos de choque y arco eléctrico, agregando la variable de factores personales con la misma importancia en la evaluación de riesgos haciendo que este método sea mucho más efectivo al momento de evaluar e implementar los respectivos controles.

II. Estructura del método

2.1. Método de evaluación de riesgos

La evaluación de riesgos está basada en el estudio de la probabilidad de ocurrencia del riesgo y la severidad del riesgo dando como resultado la fórmula $R = P * C$ en donde: R = riesgo, P = probabilidad de ocurrencia de un incidente y C = consecuencias ocasionadas o severidad [1]. Pero, debido a que los accidentes eléctricos son el resultado de varios factores y condiciones específicas [2]. Este método no es lo suficientemente eficiente para la evaluación de los riesgos de arco y choque eléctrico, ni para la incorporación de controles específicos.

2.2 Probabilidad y consecuencias de los riesgos eléctricos

La posibilidad de que se generen peligros en la industria se conoce como nivel de probabilidad, calificándose en cinco escalas que van desde raro hasta casi seguro. Estas calificaciones son específicas de la industria y se basan en las medidas de seguridad existentes y la gestión de seguridad. Por otro lado, la gravedad de los peligros se conoce como consecuencia. El efecto de esas consecuencias se categorizará en diferentes niveles para conocer su impacto en la salud y seguridad de los trabajadores y van desde despreciable hasta catastrófico [3].

La NFPA [14] establece que, si los conductores eléctricos no estuviesen expuestos, o si los trabajadores estuviesen fuera de sus respectivos límites de seguridad, la probabilidad de choque eléctrico es tan bajo como sea razonablemente practicable y viceversa.

Si se tiene en cuenta que la impedancia del cuerpo humano fue establecida como 2500 Ω [6], los efectos del choque eléctrico pueden variar entre ligero hormigueo hasta un paro cardíaco inmediato. Existen demasiadas variables en un choque eléctrico para asumir que solo provocará un "leve cosquilleo", mientras que otro, será una muerte segura, por lo que todos los choques eléctricos de más de 50V deben considerarse potencialmente mortales [7].

Del mismo modo, la probabilidad de un incidente de arco eléctrico se relaciona directamente con la posibilidad de que se produzca un cortocircuito. Los factores que afectan esta probabilidad se pueden agrupar en dos categorías amplias, pero interrelacionadas:

- Actividades o tareas que implican interactuar con equipos eléctricos energizados
- El estado del equipo eléctrico.

Los efectos del arco y su gravedad dependerán principalmente de la cantidad de energía involucrada en un arco eléctrico [8]. La principal preocupación con la temperatura del relámpago y la ignición de la ropa [9]. Aproximadamente a 960 °C, o 10.7 cal/cm^2, durante una décima de segundo, la piel se vuelve incurable y aproximadamente a 780 °C, o 1,2 cal/cm^2, durante una décima de segundo, la piel es curable, pero tiene quemaduras de segundo grado [10]. No se necesita una temperatura muy alta o demasiada energía incidente para causar lesiones graves, que pueden resultar en dolor extremo y malestar o la muerte del trabajador.

2.3 Factor personal

El factor humano fue definido como el estudio científico de la interacción entre el hombre y la máquina [11], esta definición se ha ampliado para abarcar los efectos que los factores individuales, grupales y organizativos tienen sobre la seguridad. Esto proporciona la base para definir los factores personales que influyen en el comportamiento de las personas, de manera que pueden aumentar o disminuir la productividad de un proyecto [12]. El humano tiene una capacidad de procesamiento de información limitada [13], el error personal es la causa más frecuente de los incidentes eléctricos. Es por esto, que se agregó a la ecuación de evaluación del riesgo, una variable de factor personal "*Q*".

La nueva ecuación propuesta, para evaluar la magnitud del riesgo, incluye la variable probabilidad, la cual contiene la falla de equipo como un evento; la variable consecuencia, que mide la severidad, a nivel del personal de cada evento y el factor personal, el cual incluye que el personal sea capacitado, calificado y apto para cada tarea.

2.4 Controles para los riesgos

Según la ISO, en la norma 45001 [7] es preciso establecer e implementar la planificación y los controles de los procesos cuando sea necesario, para aumentar la seguridad y salud en el trabajo, eliminando los peligros o, si eso no es factible, reduciendo los riesgos a niveles tan bajos como sea razonablemente viable para las áreas y actividades operacionales. Estas medidas de control se centran en: los controles de ingeniería, que sirven para aislar a las personas del peligro; implementar medidas de protección colectiva; disminuir la energía incidente del arco para prevenir la victimización. Estos controles se pueden separar en controles preventivos, los cuales se encargan de disminuir la probabilidad de ocurrencia de un incidente y los controles mitigatorios, que son los encargados de reducir las consecuencias antes mencionadas.

Los controles administrativos, se encargan de regular y disminuir las fallas personales en los procesos productivos, que consisten en llevar a cabo inspecciones periódicas de los equipos de seguridad; gestionar la coordinación de la seguridad y salud con las actividades de los subcontratistas; llevar a cabo cursos de inducción, administrar los permisos de trabajo; cambiar los modelos de trabajo de los trabajadores, entre otras labores.

Al utilizar el método *Bowtie* se deben considerar medidas de control de escalamiento como formación, certificación, procedimientos, inspección y pruebas. Estas medidas proporcionan directrices para evaluar con independencia a las medidas de control, evitando que fallen.

2.5 Criterios específicos

Basados en el método de probabilidad por consecuencia, se definieron los criterios específicos de evaluación para ambas variables de riesgo de choque eléctrico, (Tablas 5 y 6) y criterios específicos para la probabilidad y consecuencia del riesgo de arco eléctrico, (Tablas 7 y 8*)*. Posteriormente, se le incluyó la variable del factor personal siguiendo las recomendaciones del método de fiabilidad humana presentado en la *ISO 31010*, (Tabla 9).

En base al problema planteado, se propuso evaluar la magnitud de los riesgos de choque y arco eléctrico siguiendo las recomendaciones de las normas NFPA 70E e ISO 31010. Para esto, al método de probabilidad por consecuencia ya adaptado, se le incorporó la variable del factor personal. El método propuesto se representa mediante la ecuación 1.

$$MR = P * C * Q \qquad (1)$$

Dónde:

M Magnitud del Riesgo
P Probabilidad
C Consecuencia o Severidad
Q Factor Personal

Para seleccionar las medidas de control específicas, se utilizó una matriz basada en los principios del método *Bowtie* (Tabla 10), donde se incluyeron controles separados para cada riesgo. Estos controles, en la matriz se dividieron en: controles preventivos y controles mitigatorios. De la reducción de estas variables con controles específicos, eficientes y eficaces, dependerá la magnitud del riesgo final al que se expongan los trabajadores. Adicionalmente para asegurar la eficacia de los controles propuestos, se definieron factores y controles de escalamiento aplicados a cada uno de los controles propuestos.

Especialistas de mantenimiento eléctrico y especialistas en prevención de riesgos, realizaron evaluaciones de riesgos eléctricos en distintas tareas eléctricas y no eléctricas. Se presentó al usuario la matriz de riesgos en forma de archivo Excel automatizada y con esta aplicación se realizaron las evaluaciones solicitadas. Después, los especialistas que desarrollaron las evaluaciones completaron una encuesta de respuestas cerradas, que permitió evaluar el uso del método propuesto.

Se creó una encuesta llamada *Encuesta de validación del método de evaluación de riesgos eléctricos*, con el estilo de "pregunta cerrada" para determinar si la herramienta de evaluación de riesgos propuesta cumple con los parámetros de utilidad necesarios para gestionar los riesgos a partir de sus factores, es de fácil entendimiento y responde a los requerimientos de los usuarios, entre otros parámetros de evaluación.

La encuesta se construyó con 39 preguntas, las cuales se agruparon en 4 grandes tópicos: efectividad de la matriz de evaluación de riesgo eléctrico (Tabla 1), la utilidad de las matrices de evaluación de riesgo (Tabla 2), la claridad y fácil entendimiento que poseen estas matrices de evaluación (Tabla 3) y cómo influye el factor personal en la evaluación de riesgos (Tabla 4). Además, se empleó un análisis de datos a través de tabla Excel y gráficos, en donde cada pregunta se analizó mediante estadística descriptiva. Estos datos fueron procesados por separado y posteriormente fueron estudiados y evaluados según el tipo de respuesta obtenida, acorde a las propuestas en el cuestionario, estas fueron: de acuerdo o en desacuerdo.

La encuesta de validación del método fue desarrollada en software *Microsoft Forms*. Esta encuesta de evaluación funciona desde cualquier navegador web y en cualquier dispositivo computador o teléfono celular.

Tabla 1. Preguntas referentes a la efectividad de la matriz de evaluación de riesgos eléctricos propuesta.

Pregunta	Tópico de efectividad de la matriz de riesgo
1	¿La probabilidad y la consecuencia para el análisis de arco eléctrico es la adecuada?
2	- ¿La probabilidad y la consecuencia para el análisis de choque eléctrico es la adecuada?
3	- ¿la matriz de riesgos elaborada cuenta con una estructura lógica para su desarrollo?
4	¿Los controles que aparecen en la cartilla son fáciles de gestionar y eliminan o minimizan los riesgos eléctricos?
5	¿La separación del riesgo eléctrico en Choque Eléctrico y Arco Eléctrico es necesaria ya que corresponde a fenómenos de diferente naturaleza y distintos controles?
6	¿La matriz presentada muestra una nueva metodología para la evaluación de riesgos, tanto de actividades de personal electricista como también de usuarios de la electricidad?
7	Junto para prevenir y mitigar el riesgo del arco y choque eléctrico ¿considera apropiado el análisis del control del factor humano, cuando se realizan las actividades del mantenimiento como son; motores, transformadores, switchgear, ¿aire acondicionado y presurizadores de aire?
8	Según su experiencia, ¿resulta comprensible la matriz de riesgo enviada para evaluar los riesgos asociados a una actividad eléctrica?
9	¿Se entiende claramente cómo se determina la probabilidad de un choque y arco eléctrico y a que se refiere en la matriz de riesgo eléctrico?
10	¿Cómo le resulta la aplicación de riesgo puro y residual en la matriz de riesgo eléctrico?

Tabla 2. Preguntas referentes a la utilidad de las nuevas matrices de evaluación de riesgo eléctrico.

Pregunta	Tópico de utilidad de las nuevas matrices de riesgo
1	¿Considera que esta cartilla, es útil, para completar en terreno como documentos o preferiría un sistema digital para realizar este chequeo?
2	El uso de la matriz, ¿ayuda a entender la diferencia entre medidas de control preventivas, mitigatorias y administrativas?
3	¿Cree usted que la matriz propuesta puede implementarse en cualquier área, proceso o actividad independiente el rubro?
4	¿Aplicaría esta misma matriz para la identificación de peligros y evaluación de riesgo?
5	¿Implementaría esta herramienta para su proceso de trabajo actual?
6	De las medidas de control identificadas, ¿benefician en relación con la evaluación de riesgo?
7	¿Cómo considera la implementación de esta nueva tabla de probabilidad (nivel de eficiencia), respecto a la clase según al número de incidentes?
8	¿Qué le parece la incorporación de la verificación de las medidas de control a esta nueva matriz de riesgos eléctrica?
9	¿Cómo evalúa que este tipo de matriz de riesgo se aplique a la organización?
10	¿La Cartilla de Controles Críticos para trabajos Eléctricos presentada es útil, para eliminar o minimizar los riesgos eléctricos?

Tabla 3. Preguntas referentes a la claridad y facilidad de entender de las nuevas matrices de evaluación de riesgo eléctrico.

Pregunta	Tópico de claridad de las nuevas matrices de riesgo
1	¿Los controles considerados como preventivos se identifican en forma clara?
2	¿Es fácil de entender y de utilizar la matriz propuesta?
3	La matriz presentada ¿permite establecer actividades de seguimiento de los controles y así poder evaluar su efectividad, pudiendo utilizarse de base para el establecimiento de un sistema de gestión de seguridad eléctrica?
4	¿Las medidas de control estipuladas en la evaluación del riesgo son claras y precisas?
5	¿Se entiende en la matriz todos los conceptos y terminologías señaladas en cada una de sus tablas?
6	¿Se entiende claramente cómo se determinan los niveles de consecuencias en la matriz de riesgos eléctricas?
7	¿Se entienden claramente los conceptos de riesgo residual y puro en la matriz de riesgos eléctricos?
8	¿Se entiende claramente cómo se determina el valor esperado de perdida, en la matriz de riesgos eléctricos?
9	¿Son claros y entendibles los niveles establecidos para evaluar el riesgo (Probabilidad, factor humano y consecuencias)?
10	¿Se entiende claramente lo que se define factor humano y a que se refiere la matriz de riesgos eléctricos?

Tabla 4. Preguntas referentes a cómo influye el factor humano en la evaluación de riesgo.

Pregunta	Tópico del factor personal
1	¿Los controles del factor humano se logran identificar fácilmente?
2	¿El factor humano, permite ampliar la visión en base a la evaluación de los riegos?
3	¿Considera que el factor humano aporta en la medición del riesgo?
4	¿Consideraría incorporar el control del factor humano en la matriz de riesgo?
5	¿Cree que al evaluar el riesgo eléctrico y se considera el error humano se logre una evaluación más precisa de este?
6	En una matriz de riesgo para el área eléctrica, ¿consideraría evaluar junto a los controles mitigatorios y preventivos, el factor humano para la medición de la magnitud del riesgo?
7	Si una matriz de riesgo para el área eléctrica incluye el factor humano como parte de los controles para realizar una actividad de mantención u operación ¿ayuda esto a medir mejor la magnitud del riesgo?
8	De acuerdo con sus respuestas. ¿Consideraría adoptar la empresa en que trabaja una matriz de riesgo que incluya el factor humano como un control en el análisis de la magnitud de riesgo?
9	¿Está de acuerdo que se agregue en la valoración de la magnitud del riesgo, la variable del factor humano?

En la encuesta de validación del método de evaluación de riesgos eléctricos se empleó un tipo de muestreo intencional de población, la cual se enfocó principalmente a personal relacionado con la seguridad y salud ocupacional, mantenedores y supervisores eléctricos. El proceso de recolección de información se llevó a cabo aplicando la encuesta y entregando la matriz de riesgo para su validación a una población de 49 individuos compuestos por: 21 especialistas SSO y 28 especialistas eléctricos. A cada uno de los especialistas, se le presentó la matriz, se le explicó el contenido y la forma de utilizar la herramienta de evaluación.

III. Resultados

La condición para la probabilidad de ocurrencia de un choque eléctrico está determinada por la exposición de los puntos energizados, si el trabajador se encuentra o no en los límites de seguridad, las condiciones del equipo y finalmente si el diseño es apropiado o no (Tabla 5).

Tabla 5: Criterios y valores creados para determinar probabilidad de ocurrencia para choque eléctrico [4][15].

Criterios de probabilidad	valor
+ Circuito con puntos energizados expuestos + Límite de seguridad dentro de la frontera limitada + Condición del equipo: Existen evidencias visibles de que el equipo o sistema no está adecuadamente mantenido o evidencias de fallas y/o defectos + Diseño: No cumple con los criterios de diseño	4
+ Circuito con puntos energizados expuestos + Límite de seguridad dentro de la frontera limitada + Condición del equipo: Existen evidencias visibles de que el equipo o sistema no está adecuadamente mantenido o evidencias de fallas y/o defectos + Diseño: Cumple con los criterios de diseño	3
+ Circuito con puntos energizados no expuestos + Límite de seguridad dentro de la frontera limitada + Condición del equipo: Existen evidencias visibles de que el equipo o sistema no está adecuadamente mantenido o evidencias de fallas y/o defectos + Diseño: Cumple con los criterios de diseño	2
+ Circuito con puntos energizados expuestos + Límite de seguridad dentro de la frontera limitada + Condición del equipo: Sometido a un plan de mantenimiento sistemático y no presenta evidencia de fallas o defectos + Diseño: Cumple con los criterios de diseño	1

La severidad de las consecuencias depende directamente de la tensión a la que se puede entrar en contacto y la impedancia que pueda presentar el cuerpo humano. Esto hace que los criterios de evaluación de las consecuencias dependan de la tensión del equipo o sistema donde se realizará el trabajo, como se muestra en la Tabla 6**.**

Tabla 6**:** Criterios y valores creada para determinar las consecuencias del choque eléctrico [7].

Criterios	Choque eléctrico	Valor
Criterios de Consecuencia de Choque Eléctrico	ALTA: 110-220V y mayor	4
	MEDIA: 80 – 110V	3
	BAJA: 50 – 80V	2
	INSIGNIFICANTE: 12 – 50V	1

Los factores para determinar los criterios de la probabilidad de un arco eléctrico fueron definidos por la condición en se encuentra en equipo y la interacción que se pueda tener con dicho equipo como lo muestra la Tabla 7.

Tabla 7. Criterios y valores creados para determinar probabilidad de ocurrencia para Arco Eléctrico [7].

Criterios de probabilidad	Valor
• Interacción con el equipo eléctrico energizado: Actividad conlleva a realizar movimiento del equipo • Condición del equipo: existen evidencias visibles de que el equipo o sistema no está adecuadamente mantenido o evidencias de fallas y/o defectos. • Diseño: No cumple con criterios de diseño.	4
• Interacción con el equipo eléctrico energizado: Actividad conlleva a realizar movimiento del equipo • Condición del equipo: existen evidencias visibles de que el equipo o sistema no está adecuadamente mantenido o evidencias de fallas y/o defectos. • Diseño: Cumple con criterios de diseño.	3
• Interacción con el equipo eléctrico energizado: Actividad no conlleva a realizar movimiento del equipo • Condición del equipo: existen evidencias visibles de que el equipo o sistema no está adecuadamente mantenido o evidencias de fallas y/o defectos. • Diseño: Cumple con criterios de diseño.	2
• Interacción con el equipo eléctrico energizado: Actividad no conlleva a realizar movimiento del equipo • Condición del equipo: Sometido a un plan de mantenimiento sistemático y no presenta evidencia de fallas o defectos. • Diseño: Cumple con criterios de diseño.	1

Para los criterios de las consecuencias del arco eléctrico se usa como parámetro la energía incidente del relámpago de arco, el cual, proporciona una medida del impacto térmico directo sobre la superficie expuesta de la piel. La unidad de la energía incidente es cal/cm^2 como muestra la Tabla 8.

Al igual que con las otras variables, también se establecieron criterios para la aplicación del factor personal en la evaluación de riesgos eléctricos (Tabla 9), poniendo énfasis en evaluaciones físicas, psicológicas, capacitaciones, entrenamientos y prácticas de trabajo.

Tabla 8. Criterios y valores creados para determinar las consecuencias del arco eléctrico [12].

Variable	Criterio	Valor
Criterios de consecuencia de arco eléctrico.	ALTA: 8-40 cal/cm^2 y mayor	4
	MEDIA: 4-8 cal/cm^2	3
	BAJA: 1.2-4.0 cal/cm^2	2
	INSIGNIFICANTE: 0-1.2 cal/cm^2	1

Al implementar el método de evaluación de riesgos en una matriz, se procede a incluir las medidas de control, con la finalidad de disminuir el riesgo. Estos controles se separaron en: preventivos, mitigatorios y administrativos para que el evaluador que trabaja con esta matriz (Tabla 10*)* sepa que variable está influyendo en los controles que va proponiendo en forma específica.

Tabla 9. Criterios y valores creados para determinar el Factor Personal para Choque y Arco eléctrico.

Variable		Criterio	Valor
Factor Humano Q	A	- El personal no ha pasado por un proceso de evaluación formal ni calificación. -Tampoco cuenta con experiencia en la tarea a realizar.	4
	M	- El personal solo se ha evaluado física y psicológicamente. - Cuenta con las inducciones y capacitaciones para la tarea a realizar. - Cuenta con experiencia en la tarea a realizar.	3
	B	- El personal se ha evaluado física y psicológicamente. - Cuenta con capacitación y entrenamiento de la tarea a realizar. - No existe evaluación del aprendizaje.	2
	I	- El personal se encuentra apto física y psicológicamente. - Se ha capacitado, entrenado, evaluado cada 12 meses y con experiencia con respecto a la tarea a realizar	1

A Alta, M Media, B Baja, I Insignificante.

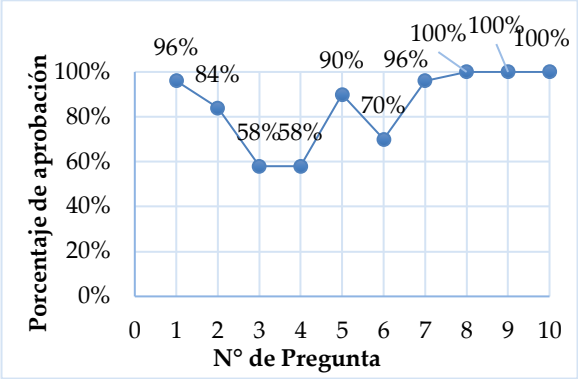


Figura. 1. Gráfico de tendencia aprobación-efectividad de la matriz de riesgos eléctricos

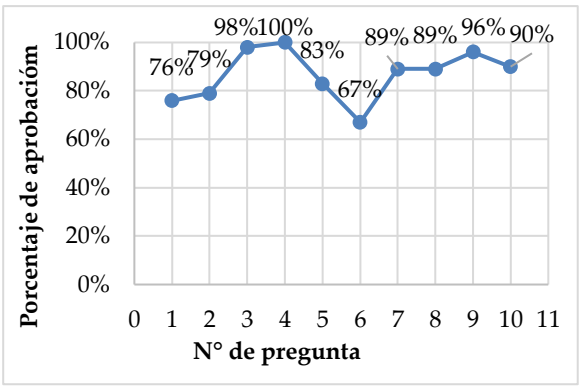


Figura. 2. Gráfico de tendencia indicando la gran aceptación de la utilidad de la implementación de la matriz de riesgo propuesta

Tabla 10. Controles preventivos, mitigatorios y administrativos.

RIESGO	Controles Preventivos (probabilidad)	Controles Mitigatorios Consecuencias	Controles administrativos (F. personal)
Choque eléctrico	Equipos e instalaciones según diseño. Mantenimiento Aplicar pruebas según indicaciones de fabricante. Verificar efectividad del sistema. Inspecciones periódicas. Equipos aislantes y/o aislados.	Protección diferencial. Rescate y primeros auxilios. Sistemas de protección a tierra.	Condición física y psicológica. Calificación y entrenamiento. Procedimiento para trabajos des-energizados. Requerimiento para trabajo energizado. Señalización.
Arco eléctrico	Equipos e instalaciones según diseño. Mantenimiento. Aplicar pruebas según indicaciones de fabricante. Verificar efectividad del sistema. Inspecciones periódicas.	Energía incidente menor a 40 cal/cm². Coordinación de protecciones. Relé y tablero a prueba de arco. Tablero a pruebas de arco Operación a distancias. EPP ignifugo seleccionado en base a la energía incidente.	Condición física y psicológica. Calificación y entrenamiento. Procedimiento para trabajos des-energizados. Requerimiento s para trabajos energizados. Señalización.

VALIDACIÓN DEL MODELO.

Para la validación se presentan figuras que representan gráficamente la tendecia a la aprobación de cada uno de los tópicos tratados, en donde el porcentaje promedio de aprobación acerca de la efectividad de la matriz de riesgos eléctricos (Fig. 1) es del 85%, con respecto a la utilidad (Fig. 2) es de un 87%, la claridad de la matriz (Fig. 3) fue validada con un 85% y finalmente la aprobación por la incorporación del factor personal (Fig. 4) es de un 87%.

.

.

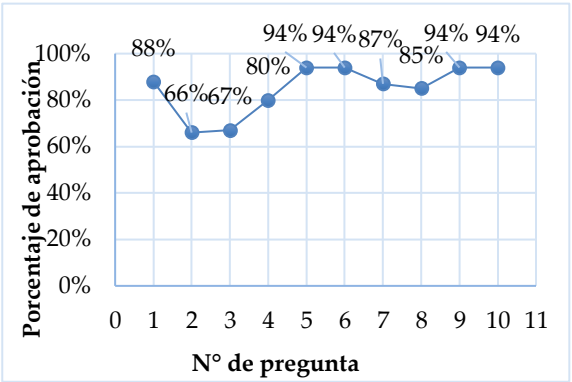


Fig. 3. Gráfico de tendencia indicando la gran aceptación de la utilidad de la implementación de la matriz de riesgo propuesta.

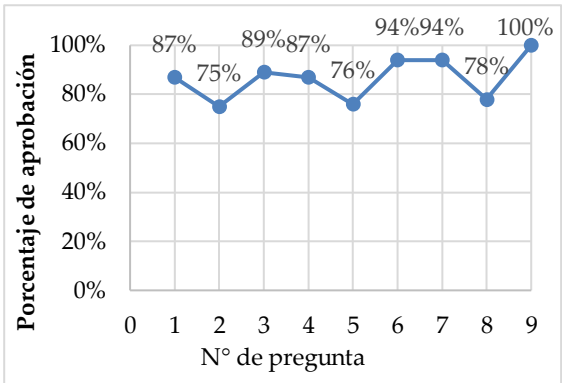


Fig. 4. Gráfico de tendencia indicando la aprobación aplicadaal tópico acerca de la implementaci aceptación de la utilidad de la implementación de la matriz de riesgo propuesta.

IV. DISCUSIÓN

La ecuación propuesta para evaluar la magnitud del riesgo incluye las variables de probabilidad, la cual contiene el estado del equipo como una condición que aumenta la probabilidad de que se produzca el choque o el arco eléctrico,

según sea el caso. La variable consecuencia, que mide la severidad a nivel del daño al personal en cada evento y la variable que considera el factor personal, la cual implica que el personal sea capacitado, calificado y apto para cada tarea**.** Cada una de estas variables va acompañada con sus respectivos controles para cada fenómeno, con la finalidad de disminuir el valor del riesgo y hacer más efectivo el modelo.

Criterios de probabilidad y consecuencias de choque y arco eléctrico. Para evaluar la probabilidad de que ocurra un choque eléctrico, se toma en consideración los límites de seguridad, el estado del equipo y el diseño de este mismo (Tabla 5). Estos criterios al ser analizados, se les da un valor para el riesgo de que pueda ocurrir un incidente de choque eléctrico.

Para los criterios de las consecuencias del choque eléctrico se considera la tensión del sistema ya que se evaluó la impedancia más baja del cuerpo humano. Considerando ambas variables, por Ley de Ohm podemos obtener la corriente que puede pasar por el cuerpo humano y conocer los daños que puede producir dicha corriente (Tabla 6).

Para la probabilidad del arco eléctrico, se toma en consideración la interacción con el equipo eléctrico energizado, el estado del equipo y el diseño, que al ser analizados se le otorga un valor cuantitativo a la probabilidad que ocurra este incidente (Tabla 7).

El daño ocasionado por el arco eléctrico depende de la energía incidente que afecta la piel (Tabla 8), la que causa un alza de temperatura de forma abrupta. Pero una energía incidente por encima de 40 cal/cm^2 no es lo suficientemente predecible, salvo que existe el riesgo de quemaduras significativas, por sobre el tercer grado. Por esto, cualquier evento con energía incidente superior a este valor se considera un riesgo no tolerable.

Análisis de la variable que considera el factor personal. El principal factor de riesgo, dentro de la variable del factor personal, son los problemas con los procedimientos, la falta de calificación y entrenamiento [4], la mala implementación de éstas puede significar una conducta peligrosa de dichos trabajadores. Por lo mismo, se considerarán estos problemas al momento de evaluar los factores personales (Tabla 9**)**.

Identificación e implementación controles. Los controles para la prevención de los riesgos están centrados en evitar que las personas entren en contacto con la electricidad [10], para el caso del choque eléctrico. Por su parte para disminuir la probabilidad de que ocurra un arco eléctrico, el foco estará puesto en los controles que eviten que se produzca un cortocircuito.

Es necesario tener claro, cuáles son los controles mitigatorios para arco y choque eléctrico. Para que en caso de que ocurran, saber cuáles son las medidas de control para reducir al mínimo las consecuencias.

En la matriz de riesgos resultante (Tabla 10), se incluyen por separado los controles preventivos, encargados de disminuir la probabilidad, con respecto a los controles mitigatorios que se encargan de disminuir las consecuencias, y estos, independientes de los controles administrativos que se enfocan en reducir el riesgo que puede producir la variable del factor personal. Además, se identifican los factores de escalamiento y se proponen medidas de mitigación para estos factores, para asegurar la efectividad de los controles principales.

Análisis de la validación del método de evaluación de riesgos eléctricos. Según el análisis de los resultados, se pudo determinar que la efectividad (Fig. 1), la utilidad (Fig. 2) y la claridad (Fig. 3), tienen una alta aprobación. Los especialistas encontraron que el método de evaluación de riesgos eléctricos es sencillo y fácil de aplicar, lo cual es una gran ventaja, ya que esto puede marcar una gran diferencia en el momento de interpretar los riesgos y por consiguiente en la objetividad de esta evaluación. Dieron una gran aprobación de un promedio de 87%, a la incorporación de la variable de factores personales a la matriz (Fig. 4), destacando que la aprobación de la incorporación del factor humano (pregunta 9 del tópico de factores personales), llega a un 100%.

III. CONCLUSIONES

- Aunque se debe tener en cuenta que ningún control es infalible, todos están sujetos a errores de desempeño, ya sea en la fase de diseño, implementación o de uso.

- Los controles primarios por sí solos no aseguran en la práctica la disminución de los riesgos, necesitan controles secundarios, actualmente no considerados en la mayoría de los métodos.

- Se recomienda utilizar el método en conjunto con la matriz de evaluación propuesta, ya que facilita la evaluación de riesgos eléctricos, donde evaluadores, revisores y usuarios utilizan los mismos criterios; separa los riesgos de arco y choque eléctrico, en evaluaciones específicas para cada uno; con separación de controles, ya sean preventivos, mitigatorios y administrativos lo que en la práctica facilita la disminución del riesgo y permite medir la eficacia al implementar controles secundarios.
- El error personal es la causa más frecuente de los incidentes eléctricos; por esto se agregó a la ecuación de evaluación del riesgo, una variable de factor personal "*Q*".

- La nueva ecuación propuesta, incluye la variable probabilidad, la cual contiene la falla de equipo como un evento; la variable consecuencia, que mide la severidad, a nivel del personal, de cada evento y el factor personal, el cual incluye que el personal sea capacitado, calificado y apto para cada tarea.

- La metodología y matriz de riesgos propuestas, puede ser utilizada para la evaluación de riesgos distintos a los

eléctricos; obre todo por la incorporación del factor personal como una variable independiente de la evaluación de riesgos.

IV. REFERENCIAS DOCUMENTALES

[1] Ajith, S., Arumugaprabu, V., Ajith, V., Naresh, K., & Sreekanth, P. (2021). Hazard identification and risk assessment in firework industry. Materials Today: Proceedings, (2214-7853).

[2] Cockshott, J. E. (2005). Probability bow-ties a transparent risk management tool. *Process Safety and Environmental Protection*, *83*(4 B).

[3] Doherty, M. (2017). NFPA 70E-15 Shock and Arc Flash Risk Assessment best practices. *IEEE Conference Record of Annual Pulp and Paper Industry Technical Conference*.

[4] Gholizadeh, P., & Onuchukwu, I. S. (2021). Trends in Catastrophic Occupational Incidents among Electrical Contractors , 2007 – 2013. 1–24.

[5] Gordon, L. B., Cartelli, L., & Graham, N. (2018). A Complete Electrical Shock Hazard Classification System and Its Application. *IEEE Transactions on Industry Applications*.

[6] Haluik, P. E. (2016). ESW 2016 : changing the electrical safety culture : the 2016 IEEE IAS Electrical Safety Workshop : Jacksonville, FL USA, March 7-11, 2016. 122–129.

[7] ISO. (2013). NORMA CHILENA NCh-ISO 31010. Gestion del riesgo- Técnicas de evaluación de riesgo. 109.

[8] ISO. (2018). Sistema de Gestión de la Seguridad y Salud en el Trabajo. *Informacion Tecnologica*, *30*(4), 1.

[9] Lee, R. H. (1982). The Other Electrical Hazard: Electric Arc Blast Burns. *IEEE Transactions on Industry Applications*, *IA-18*(3), 246–251.

[10] Liggett, D. (2007). HAZARD / RISK EVALUATION – WHAT IS IT ? 1–7.

[11] Mitolo, M. (2007). Safety and risk analysis of standard protective measures against electric shock. *Conference Record - IAS Annual Meeting (IEEE Industry Applications Society)*, 2122–2127.

[12] Neitzel, D. K. (2011). Controlling electrical hazards through effective risk management. *Record of Conference Papers - Annual Petroleum and Chemical Industry Conference*.

[13] Neitzel, D. K. (2016). Electrical hazard assessments - Do i still need to do them? *Conference Record - Industrial and Commercial Power Systems Technical Conference*, *2016-June*, 1–5.

[14] NFPA.70e. Standard. for Electrical Safety. in the Workplace®. 2021 Edition.

[15] Ning, Z., Guang, F., Zimo, Z., Kun, Y., Mingqi, Y., & Xiangjun, Z. (2018). Personal electric shock situation analysis method for distribution network. *China International Conference on Electricity Distribution, CICED*, *201805280000036*, 1654–1658.

[16] Pender, S. (2001). Managing incomplete knowledge: Why risk management is not sufficient. *International Journal of Project Management*, *19*(2), 79–87.

[17] Pigl, J. (2018). Arc Flash Risk Assessment Using Methodology FMECA. Proceedings - 2018 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 2018 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe, EEEIC/I and CPS Europe 2018, 2, 1–4.

[18] Roberts, B. Y. D. (2013). *Management of Electrical Hazards*. 21–26.

[19] Suhardi, B., Estianto, A. A. V., & Laksono, P. W. (2017). Analysis of potential work accidents using hazard identification, risk assessment and risk control (HIRARC) method. *2016 2nd International Conference of Industrial, Mechanical, Electrical, and Chemical Engineering, ICIMECE 2016*, 196–200.

[20] Tan, S., & Moinuddin, K. (2019). Systematic review of human and organizational risks for probabilistic risk analysis in high-rise buildings. *Reliability Engineering and System Safety*, *188*(August 2018), 233–250.

[21] Thevendran, V., & Mawdesley, M. J. (2004). Perception of human risk factors in construction projects: An exploratory study. *International Journal of Project Management*, *22*(2), 131–137.

[22] UNE. (2021). Efectos de la corriente sobre el hombre y los animales domésticos.

[23] Villarrubia, M. (2000). Seguridad eléctrica: efectos de la corriente eléctrica sobre el cuerpo humano. *Montajes e Instalaciones: Revista Técnica Sobre La Construcción e Ingeniería de Las Instalaciones*, 51–59.

Autores

Ronaldo López Serrazina. Ingeniero Industrial con Mención en Electricidad. Realizó estudios de Maestría y Doctorado (Prevención de Riesgos) en la Universidad Politécnica de Valencia. Desde 2017 es profesor e investigador extraordinario de la Universidad Católica del Norte, Campus Guayacán, donde es responsable del desarrollo e investigación en seguridad eléctrica. Instructor y revisor técnico de la norma NFPA 70E y 70B para Latinoamérica. *Ronaldo.lopez@ucn.cl*

Fernando Toledo Toledo. Ingeniero Industrial en Electricidad. (ITRO). Realizó estudios de Maestría y Doctorado (Ing. Eléctrica) en la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIME-IPN. Desde 1981 es profesor investigador de la UAM-A donde produce software didáctico y comercial para el análisis de sistemas eléctricos. *ftoledo2@azc.uam.mx*

Miguel Angel Tabares Sánchez. Ingeniero Electricista. (UAM). Realizó estudios de Maestría (Ing. Eléctrica) en la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIME-IPN. Trabaja en el CENACE en áreas de análisis de sistemas de potencia, coordinación de protecciones, análisis de suministro de energía, seguridad eléctrica y desarrollo de software. *mtabaress1900@alumno.ipn.mx*

EVALUACIÓN DEL EFECTO CAPACITIVO EN REDES SUBTERRÁNEAS DE MEDIA TENSIÓN

F. TOLEDO TOLEDO [1]*, M. A. TABARES SANCHEZ [2], J. D. RODRÍGUEZ ROMERO [3] R. LÓPEZ SERRAZINA [4]

[1] Área Eléctrica, Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Pablo 180, col. Reynosa Tamaulipas, CDMX, 02200, MÉXICO;

[2] ESIME Zacatenco, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Politécnico Nacional, Nueva Industrial Vallejo, CDMX, 07700, MÉXICO;

[3] Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Xochicalco s/n, 62588, Temixco, Morelos, MÉXICO;

[4] Desarrollo e Investigación en Seguridad Eléctrica, Campus Guayacán, Universidad Católica del Norte, Larrondo 1281, Coquimbo, Atacama, 1781421, CHILE.

*ftoledo2@azc.uam.mx

ABSTRACT: Con los lineamientos del Código de Red, los estudios de tensión, factor de potencia y calidad de potencia, siempre fundamentales en la operación de los sistemas eléctricos; han alcanzado un nuevo auge que incorpora nuevas tecnologías y elementos al análisis del sistema. Para el caso específico de Centros de Carga, se analizan los modelos de representación para redes subterráneas en media tensión. Se presentan modelos computacionales para el análisis de la regulación de tensión y balance reactivo aplicándose a una red típica, haciendo un análisis comparativo sobre la inclusión del efecto capacitivo de los cables.

Keywords: Distribution systems, load power analysis, power system sturdiness, voltage regulation, Thevenin´s theorem.

I. INTRODUCTION

El Código de Red 2.0 (CDR) establece los requerimientos técnicos-operativos mínimos que están obligados a cumplir los usuarios del SEN. Existen 10 tipos de usuarios, para cada uno de los cuales el CDR describe Manuales Regulatorios de Requerimientos Técnicos. Un grupo importante dentro de los usuarios se encuentran los Centros de Carga en media tensión, su correspondiente Manual Regulatorio presenta los requerimientos mínimos, en cuanto a estudios a realizar (tabla 1).

Este trabajo se enfoca a los puntos de Tensión, Factor de Potencia y Calidad de la potencia; estudios enfocados principalmente a estudios en Régimen Permanente Equilibrado (RPE), en los que el estudio de flujos de potencia representa una importante herramienta.

Tabla 1. Requerimientos de Centros de Carga [1].

Requerimiento	Centro de Carga conectados en Media Tensión con demanda contratada de < 1MW	Centro de Carga conectados en Media Tensión con demanda contratada de ≥ 1MW	Centro de Carga conectados en Alta Tensión
2.1 Tensión	Aplica	Aplica	Aplica
2.2 Frecuencia	Aplica	Aplica	Aplica
2.3 Corto circuito	Aplica	Aplica	Aplica
2.4 Factor de potencia	No aplica	Aplica	Aplica
2.5 Protecciones	Aplica	Aplica	Aplica
2.6 Control	Aplica solo para RDC	Aplica solo para RDC	Aplica solo para RDC
2.7 Intercambio de información	Aplica conforme lo señale el manual de TIC	Aplica conforme lo señale el manual de TIC	Aplica conforme lo señale el manual de TIC
2.8 Calidad de la potencia	Aplica solo el desbalance de tensión y corriente	Aplica	Aplica

II. FLUJOS DE POTENCIA

Existe un gran número de metodologías para el cálculo de flujos de potencia, las principales diferencias son su complejidad y fortaleza numérica. Se pueden considerar como extremos: Gauss-Seidel y Newton-Raphson. Generalmente el modelo de red utilizado es el de admitancias nodales (Y_{BUS}), aunque existen aplicaciones con la matriz Z_{BUS}.

Lo que diferencia los métodos es la forma en la que se resuelve el sistema no lineal de voltajes nodales. El problema de flujos de potencia puede ser dividido en los siguientes subproblemas, *cada uno de los cuales puede ser tratado individualmente [2]*.

a) *Formulación de un modelo matemático confiable del sistema*. El modelo debe describir adecuadamente las relaciones entre voltajes y potencias en el sistema interconectado.

b) *Especificación de las restricciones de potencia y voltaje* que deben ser aplicadas a los nodos del sistema.

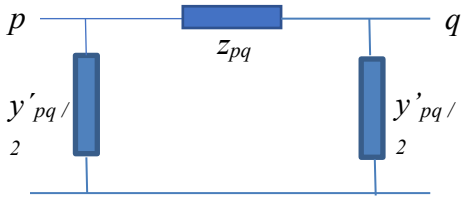
c) Cálculo numérico de las ecuaciones de voltaje

sujetas a restricciones establecidas. Estos cálculos deben proporcionar, con suficiente exactitud, los valores de voltaje en todos los nodos.

d) Una vez que todos los voltajes han sido determinados, se debe finalmente *calcular los flujos de potencia* en todos los elementos de la red.

MODELADO DE ENLACES

Independientemente del método de cálculo empleado para la determinación de tensiones nodales, el cálculo de flujos de potencia en los elementos utiliza las mismas ecuaciones. Parte del modelo generalizado π para enlaces (normalmente para líneas y transformadores) referido en la figura 1.



p, q	*nodos de conexión*
z_{pq}	*impedancia serie*
$y'_{pq}/2$	*admitancia en derivación / 2*

FIGURA 1. Modelo generalizado de enlaces.

El término $y'pq / 2$ se utiliza para incluir la impedancia de circuito abierto para transformadores o el efecto capacitivo para alimentadores. En ambos casos para redes de distribución en media tensión, su efecto normalmente se desprecia [3].

El estudio de flujos de potencia tiene una gran variedad de aplicaciones. A nivel sistemas de distribución permite determinar, adicionalmente a los voltajes nodales, las características de factor de potencia, regulación de voltaje, eficiencia y otros parámetros requeridos por el CDR; todo esto para una gran variedad de escenarios operativos.

FLUJOS DE POTENCIA EN LÍNEAS

Con el modelo de la figura 1, se calculan los flujos de potencia de acuerdo a las expresiones 1 y 2.

$$P_{pq} - Q_{pq} = E_p^* \left(E_p - E_q \right) y_{pq} + E_p^* E_p \frac{y'_{pq}}{2} \qquad (1)$$

$$P_{qp} - jQ_{qp} = E_q^* \left(E_q - E_p \right) y_{pq} + E_q^* E_q \frac{y'_{pq}}{2} \qquad (2)$$

El término $E_p^* E_p \frac{y'_{pq}}{2}$ representa la *inyección reactiva* de la línea, la cual es fundamental para el análisis del balance reactivo del elemento:

- La inyección reactiva del alimentador prácticamente es constante y no depende de las condiciones de carga impuestas al alimentador (v^2/X_C).
- El sentido del flujo de potencia reactiva es del nodo de mayor magnitud de voltaje al nodo de menor magnitud de voltaje.

- La cantidad de potencia reactiva demandada por el alimentador es proporcional al valor de reactancia inductiva total por el cuadrado de la magnitud de la corriente circulante (i^2X_l).

- Las potencias reactivas, inductiva y capacitiva pueden igualarse a un nivel de carga específico (*surge impedance loading, SIL)* para el cual el alimentador se comportaría como una simple resistencia y no habría flujo de potencia reactiva hacia el exterior.

- Al no existir flujo de potencia reactiva se tendrían las mismas magnitudes de voltaje en ambos extremos y la regulación sería óptima.

El valor de la inyección reactiva del alimentador depende de su reactancia capacitiva total y de la tensión la cual cae en los márgenes de regulación (E_p^2 / X_c). Esta es la razón por la que se evalúa su efecto sobre el comportamiento de los voltajes [4].

III. CASO DE ANÁLISIS

Se propone el análisis de un sistema de distribución en media tensión con una capacidad de alrededor de 60MVA con cables de potencia de gran ampacidad, para poder evaluar comparativamente la inclusión o no de los efectos capacitivos, el sistema de distribución se analiza inicialmente hasta tableros principales en media tensión, donde los valores asignados de carga a buses corresponden a los parámetros de potencia nominal de trasformación afectados por los correspondientes factores de demanda (90% y factor de potencia 0.9 atrasado). Tomando en cuenta el no sobrepasar la capacidad del transformador de potencia (60 MVA) que proporciona el suministro de energía a toda la red de media tensión, donde los parámetros de carga asociados son los mostrados en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de potencia asociados a los nodos del sistema SIN y CON efecto capacitivo.

NODO	TIPO	VOLTAJE (pu)	POTENCIA DE GENERACION (MW)	(MVAR)	POTENCIA DE CARGA (MW)	(MVAR)
1	1	1.000 +j .000	.000 +j	.000	.000 +j	.000
2	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	.000 +j	.000
3	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	.000 +j	.000
4	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	.000 +j	.000
5	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	.000 +j	.000
6	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	.000 +j	.000
7	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	.000 +j	.000
8	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	7.507 +j	3.636
9	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	7.177 +j	3.476
10	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	.456 +j	.221
11	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	2.632 +j	1.275
12	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	2.758 +j	1.336
13	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	4.757 +j	2.304
14	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	8.521 +j	4.127
15	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	1.081 +j	.524
16	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	2.460 +j	1.192
17	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	3.965 +j	1.920
18	2	1.000 +j .000	.000 +j	9.000	.000 +j	.000

Potencia total de carga = 41.314 (MW) + j 20.009 (MVAR)
fp = .9000 (ATRAS.)

La simulación computacional se realizó mediante el paquete *FLU_GVC* desarrollado en el lenguaje Visual Fortran, en la plataforma Microsoft Visual Studio 2017. Los cuales representan las herramientas de máxima precisión numérica existente en la actualidad. El programa cumple con los lineamientos de las normas IEEE Std 493™-2007 [5], IEEE Std 399-1997 [6] y IEEE Std 141-1999 [7], referentes al modelado de la red y el método iterativo empleado.

Este programa computacional está bsado en el método de la Y_{BUS} asociado al método iterativo de Gauss-Seidel para la determinación de voltajes, presentando en los listados de resultados, la matriz Y_{BUS}, los vectores y matrices de parámetros auxiliares *KLp* y *YLpq*. Para las simulaciones preliminares, se consideró como (1.0 + j 0.0) p.u. el voltaje del nodo compensador (nodo 1).

Conforme a las consideraciones descritas del caso preliminar, considerando el estudio hasta tableros principales, se visualizan los resultados de los voltajes nodales obtenidos para cada uno de los escenarios descritos en las tablas 2 y 3.

Con los resultados de voltajes a tableros principales se desglosa los estudios en los subsistemas establecidos por las diferentes configuraciones de la red de distribución que se presentan, siendo el valor del nodo compensador (slack-nodo 1) en cada uno de los subsistemas resultantes, el valor obtenido en el estudio previo y de su correspondiente tablero. La figura 2 muestra uno de los subsistemas analizados, tal como en el estudio previo el subsistema considera las cargas derivadas de cada tablero principal, estos son los valores nominales de transformación afectaos por su correspondiente factor de demanda. Además, de contar con un arreglo en anillo que opera en condiciones normales en anillo abierto, generando dos redes radiales independientes.

Tabla 2. Voltajes nodales asociados al sistema CON efecto capacitivo.

SISTEMA CONVERGE EN 720 ITERACIONES <<

< VOLTAJES CALCULADOS (PU) magnitud, angulo >>

Voltaje en el NODO 1 = 1.0000000E+00 .000000 grados
Voltaje en el NODO 2 = 9.9999980E-01 -.000016 grados
Voltaje en el NODO 3 = 9.9987250E-01 -.011804 grados
Voltaje en el NODO 4 = 9.9986040E-01 -.012711 grados
Voltaje en el NODO 5 = 9.5854470E-01 -7.369534 grados
Voltaje en el NODO 6 = 9.5835460E-01 -7.409641 grados
Voltaje en el NODO 7 = 9.5779710E-01 -7.418210 grados
Voltaje en el NODO 8 = 9.5480130E-01 -7.577651 grados
Voltaje en el NODO 9 = 9.5257630E-01 -7.650843 grados
Voltaje en el NODO10 = 9.5526890E-01 -7.550306 grados
Voltaje en el NODO11 = 9.5316660E-01 -7.660018 grados
Voltaje en el NODO12 = 9.5189540E-01 -7.703619 grados
Voltaje en el NODO13 = 9.5179960E-01 -7.713361 grados
Voltaje en el NODO14 = 9.4010140E-01 -7.703485 grados
Voltaje en el NODO15 = 9.4360840E-01 -7.682726 grados
Voltaje en el NODO16 = 9.4986440E-01 -7.559828 grados
Voltaje en el NODO17 = 9.4933000E-01 -7.562628 grados
Voltaje en el NODO18 = 9.5921340E-01 -7.448937 grados

Tabla 3. Voltajes nodales asociados al sistema SIN efecto capacitivo.

SISTEMA CONVERGE EN 721 ITERACIONES <<

< VOLTAJES CALCULADOS (PU) magnitud, angulo >>

Voltaje en el NODO 1 = 1.0000000E+00 .000000 grados
Voltaje en el NODO 2 = 9.9999980E-01 -.000017 grados
Voltaje en el NODO 3 = 9.9994420E-01 -.003708 grados
Voltaje en el NODO 4 = 9.9993100E-01 -.004595 grados
Voltaje en el NODO 5 = 9.5194050E-01 -7.401278 grados
Voltaje en el NODO 6 = 9.5172110E-01 -7.441380 grados
Voltaje en el NODO 7 = 9.5116290E-01 -7.450145 grados
Voltaje en el NODO 8 = 9.4813080E-01 -7.611422 grados
Voltaje en el NODO 9 = 9.4588600E-01 -7.685468 grados
Voltaje en el NODO10 = 9.4856030E-01 -7.582479 grados
Voltaje en el NODO11 = 9.4641150E-01 -7.692848 grados
Voltaje en el NODO12 = 9.4512360E-01 -7.736708 grados
Voltaje en el NODO13 = 9.4504420E-01 -7.747344 grados
Voltaje en el NODO14 = 9.3330130E-01 -7.737064 grados
Voltaje en el NODO15 = 9.3683270E-01 -7.715903 grados
Voltaje en el NODO16 = 9.4312320E-01 -7.590427 grados
Voltaje en el NODO17 = 9.4258530E-01 -7.593281 grados
Voltaje en el NODO18 = 9.5257490E-01 -7.480720 grados

Para el sistema analizado de la figura 2, se consideran los dos escenarios de operación previos, los cuales son en considerar y excluir los efectos capacitivos de los elementos en derivación hasta el tablero principal de la red de media tensión, y donde los parámetros de carga asociados a este subsistema son los mostrados en la tabla 4.

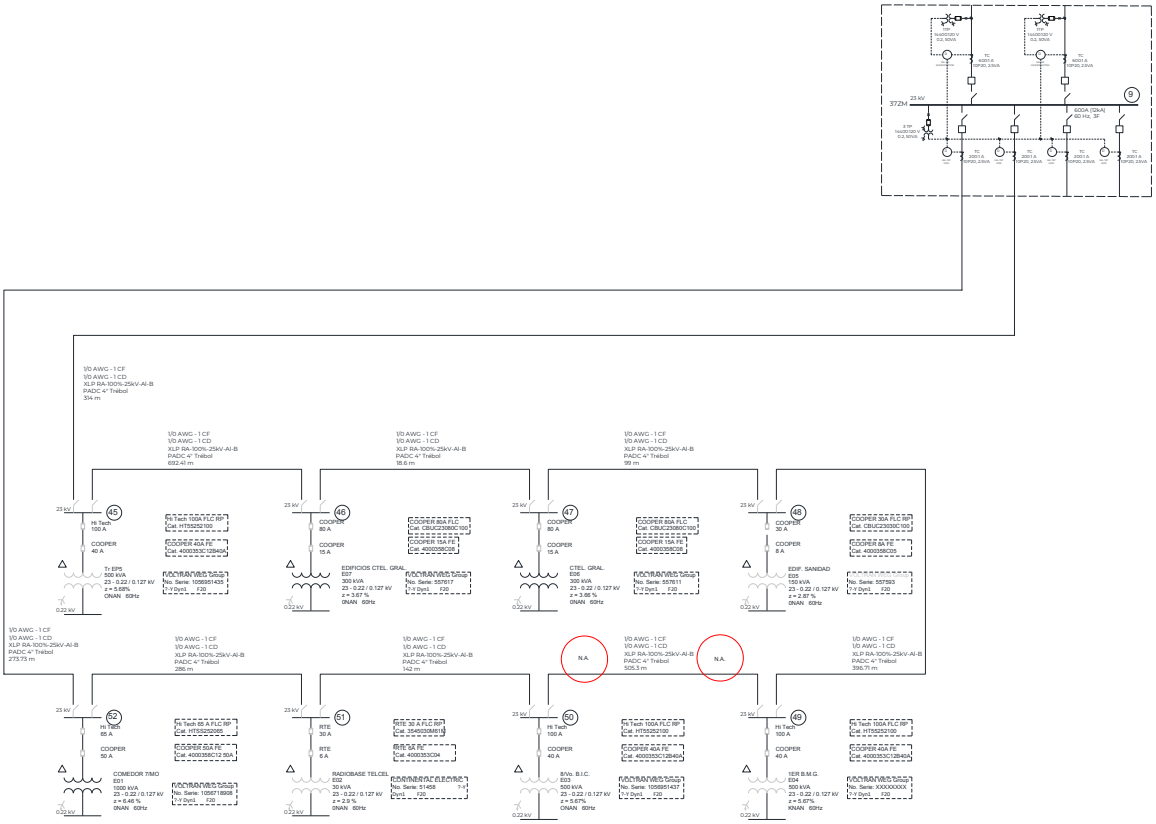


Figura2. Diagrama unifilar del sistema analizado.

Tabla 4. Parámetros de potencia asociados a los nodos del sistema SIN y CON efecto capacitivo.

NODO	TIPO	VOLTAJE (pu)	POTENCIA DE GENERACION (MW)	(MVAR)	POTENCIA DE CARGA (MW)	(MVAR)
1	1	.944 +j -.127	.000 +j	.000	.000 +j	.000
2	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	.405 +j	.196
3	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	.243 +j	.118
4	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	.243 +j	.118
5	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	.122 +j	.059
6	2	1.000 +j .000	.000 +j	.000	.405 +j	.196

Potencia total de carga = 1.418 (MW) + j .687 (MVAR)
fp = .9000 (ATRAS.)

Conforme a las consideraciones descritas y considerando el estudio hasta tableros principales, se presentan los resultados de los voltajes nodales obtenidos para el subsistema para cada uno de los escenarios descritos en las tablas 5 y 6.

Tabla 5. Voltajes nodales asociados al subsistema CON efecto capacitivo y Potencia del Nodo Compensador.

```
>> EL  SISTEMA  CONVERGE  EN  353 ITERACIONES <<

     << VOLTAJES CALCULADOS (PU) magnitud, angulo >>

        Voltaje en el NODO 1 =  9.5269200E-01   -7.641369 grados
        Voltaje en el NODO 2 =  9.5221120E-01   -7.693963 grados
        Voltaje en el NODO 3 =  9.5164010E-01   -7.809589 grados
        Voltaje en el NODO 4 =  9.5162520E-01   -7.811376 grados
        Voltaje en el NODO 5 =  9.5154160E-01   -7.812682 grados
        Voltaje en el NODO 6 =  9.5125650E-01   -7.811823 grados

POTENCIA NETA DEL NODO COMPENSADOR =     1.421 (MW) + j    -1.346 (MVAR)
                                fp =   .7260  (ADEL.)


     >>>   BALANCE DE POTENCIAS DEL SISTEMA   <<<

     **    PERDIDAS TOTALES =       .006 (MW)     **
     **    BALANCE REACTIVO =     -2.031 (MVAR)   **
```

Tabla 6. Voltajes nodales asociados al subsistema SIN efecto capacitivo y Potencia del Nodo Compensador.

```
>> EL  SISTEMA  CONVERGE  EN  340 ITERACIONES <<

     << VOLTAJES CALCULADOS (PU) magnitud, angulo >>

       Voltaje en el NODO 1 =  9.5269200E-01   -7.641369 grados
       Voltaje en el NODO 2 =  9.5188300E-01   -7.635240 grados
       Voltaje en el NODO 3 =  9.5060980E-01   -7.625543 grados
       Voltaje en el NODO 4 =  9.5058370E-01   -7.625346 grados
       Voltaje en el NODO 5 =  9.5048860E-01   -7.624629 grados
       Voltaje en el NODO 6 =  9.5019560E-01   -7.622418 grados

POTENCIA NETA DEL NODO COMPENSADOR =     1.416 (MW) + j      .687 (MVAR
                           fp =   .8997  (ATRAS.)


       >>>   BALANCE DE POTENCIAS DEL SISTEMA   <<<

       **    PERDIDAS TOTALES =       .003 (MW)     **
       **    BALANCE REACTIVO =       .001 (MVAR)   **
```

Se muestran las matrices Y_{BUS} resultantes para cada caso de estudio y de los dos sistemas eléctricos analizados, como se muestran en las tablas 7 y 8.

El análisis de flujos de potencia no solo consiste en la determinación de los flujos que fluyen a través de las ramas y enlaces del sistema estudiado, sino que también involucra el cómo seleccionar de manera óptima o de mejor configuración de los flujos, garantizando con ello la operación confiable del sistema [8].

IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

El modelo recurrentemente utilizado en redes de distribución poco malladas es el de la matriz de admitancias nodales Y_{BUS}. Como se observa en las tablas 7 al 10, la inclusión o no del efecto en derivación *no modifica las admitancias nodales propias.* La inclusión del efecto capacitivo afecta las admitancias nodales mutuas en pares de nodos que contienen elementos con efecto capacitivo. El estudio de flujos de potencia es aplicable a escenarios en RPE.

El sistema está configurado en diseño con la inclusión de bancos de capacitores, considerando que las cargas asociadas implicarían un factor de potencia global inferior a 0.95, sin embargo, las simulaciones obtenidas previamente, indican que, con la inclusión del efecto capacitivo, el factor de potencia global se torna capacitivo. Las simulaciones sin la inclusión de bancos de capacitores, bajo ciertos escenarios, permanece la condición de fp global adelantado.

Los escenarios de cargas máximas consideraron una demanda máxima de 0.9 pu a la base de la potencia nominal de los transformadores (90% carga) con factores de potencia de 0.95 atrasado.

Los parámetros obtenidos en escenarios de pesada carga brindan parámetros muy cercanos a la realidad operativa del sistema, sin embargo, las condiciones propias de demanda del sistema no han permitido a la fecha validar los resultadosa los niveles de simulación asignados a plena carga.

En todos los casos, por el número reducido de nodos, bastó el algoritmo de Gauss-Seidel, no fue necesario utilizar algoritmos más robustos numéricamente (p.e. Newton-Raphson).

Tabla 7. Matrices Y_{BUS} CON el efecto capacitivo del sistema hasta tableros principales.

```
YBUS( 1, 1) =   .550967E+06 + j  -.107479E+07
YBUS( 1, 2) =  -.550967E+06 + j   .107479E+07
YBUS( 2, 2) =   .551512E+06 + j  -.107649E+07
YBUS( 2, 3) =  -.544947E+03 + j   .169953E+04
YBUS( 3, 3) =   .735679E+04 + j  -.229437E+05
YBUS( 3, 4) =  -.681184E+04 + j   .212442E+05
YBUS( 4, 4) =   .681195E+04 + j  -.212475E+05
YBUS( 4, 5) =  -.105227E+00 + j   .336725E+01
YBUS( 5, 5) =   .163240E+03 + j  -.485182E+03
YBUS( 5, 6) =  -.815673E+02 + j   .240911E+03
YBUS( 5, 7) =  -.815673E+02 + j   .240911E+03
YBUS( 6, 6) =   .146905E+03 + j  -.329420E+03
YBUS( 6, 9) =  -.382901E+01 + j   .816122E+01
YBUS( 6,13) =  -.273546E+01 + j   .583042E+01
YBUS( 6,15) =  -.217460E+01 + j   .193203E+01
YBUS( 6,16) =  -.317922E+01 + j   .282459E+01
YBUS( 6,18) =  -.534196E+02 + j   .697666E+02
YBUS( 7, 7) =   .107754E+03 + j  -.289312E+03
YBUS( 7, 8) =  -.114068E+02 + j   .243126E+02
YBUS( 7,10) =  -.881948E+01 + j   .187980E+02
YBUS( 7,14) =  -.279320E+01 + j   .248162E+01
YBUS( 7,17) =  -.316680E+01 + j   .281355E+01
YBUS( 8, 8) =   .175492E+02 + j  -.297695E+02
YBUS( 8, 9) =  -.614243E+01 + j   .545726E+01
YBUS( 9, 9) =   .997144E+01 + j  -.136183E+02
YBUS(10,10) =   .186626E+02 + j  -.397773E+02
YBUS(10,11) =  -.984312E+01 + j   .209798E+02
YBUS(11,11) =   .240128E+02 + j  -.394849E+02
YBUS(11,12) =  -.141697E+02 + j   .185057E+02
YBUS(12,12) =   .221606E+02 + j  -.289415E+02
YBUS(12,13) =  -.799096E+01 + j   .104363E+02
YBUS(13,13) =   .107264E+02 + j  -.162664E+02
YBUS(14,14) =   .107408E+02 + j  -.700573E+01
YBUS(14,15) =  -.794764E+01 + j   .452430E+01
YBUS(15,15) =   .101222E+02 + j  -.645615E+01
YBUS(16,16) =   .177318E+02 + j  -.111085E+02
YBUS(16,17) =  -.145526E+02 + j   .828426E+01
YBUS(17,17) =   .177194E+02 + j  -.110975E+02
YBUS(18,18) =   .534196E+02 + j  -.697653E+02
```

Con la inclusión del efecto capacitivo de los cables, se obtuvo de manera natural un mejoramiento de:

+ Niveles de voltaje en todos los nodos, principalmente a los nodos adyacentes a los alimentadores.

+ Parámetros de regulación, sobre todo en los alimentadores en MT.

+ Reducción de pérdidas y mejoramiento de la eficiencia del sistema.

Tabla 8. Matrices Y_{BUS} SIN el efecto capacitivo del sistema hasta tableros principales.

```
YBUS( 1, 1) =   .550967E+06 + j  -.107479E+07
YBUS( 1, 2) =  -.550967E+06 + j   .107479E+07
YBUS( 2, 2) =   .552613E+06 + j  -.107988E+07
YBUS( 2, 3) =  -.164585E+04 + j   .509072E+04
YBUS( 3, 3) =   .845769E+04 + j  -.263349E+05
YBUS( 3, 4) =  -.681184E+04 + j   .212442E+05
YBUS( 4, 4) =   .681195E+04 + j  -.212475E+05
YBUS( 4, 5) =  -.105227E+00 + j   .336725E+01
YBUS( 5, 5) =   .163240E+03 + j  -.485189E+03
YBUS( 5, 6) =  -.815673E+02 + j   .240911E+03
YBUS( 5, 7) =  -.815673E+02 + j   .240911E+03
YBUS( 6, 6) =   .146905E+03 + j  -.329426E+03
YBUS( 6, 9) =  -.382901E+01 + j   .816122E+01
YBUS( 6,13) =  -.273546E+01 + j   .583042E+01
YBUS( 6,15) =  -.217460E+01 + j   .193203E+01
YBUS( 6,16) =  -.317922E+01 + j   .282459E+01
YBUS( 6,18) =  -.534196E+02 + j   .697666E+02
YBUS( 7, 7) =   .107754E+03 + j  -.289317E+03
YBUS( 7, 8) =  -.114068E+02 + j   .243126E+02
YBUS( 7,10) =  -.881948E+01 + j   .187980E+02
YBUS( 7,14) =  -.279320E+01 + j   .248162E+01
YBUS( 7,17) =  -.316680E+01 + j   .281355E+01
YBUS( 8, 8) =   .175492E+02 + j  -.297699E+02
YBUS( 8, 9) =  -.614243E+01 + j   .545726E+01
YBUS( 9, 9) =   .997144E+01 + j  -.136185E+02
YBUS(10,10) =   .186626E+02 + j  -.397778E+02
YBUS(10,11) =  -.984312E+01 + j   .209798E+02
YBUS(11,11) =   .240128E+02 + j  -.394855E+02
YBUS(11,12) =  -.141697E+02 + j   .185057E+02
YBUS(12,12) =   .221606E+02 + j  -.289420E+02
YBUS(12,13) =  -.799096E+01 + j   .104363E+02
YBUS(13,13) =   .107264E+02 + j  -.162667E+02
YBUS(14,14) =   .107408E+02 + j  -.700593E+01
YBUS(14,15) =  -.794764E+01 + j   .452430E+01
YBUS(15,15) =   .101222E+02 + j  -.645633E+01
YBUS(16,16) =   .177318E+02 + j  -.111089E+02
YBUS(16,17) =  -.145526E+02 + j   .828426E+01
YBUS(17,17) =   .177194E+02 + j  -.110978E+02
YBUS(18,18) =   .534196E+02 + j  -.697666E+02
```

Tabla 9. Y_{BUS} CON el efecto capacitivo del subsistema.

```
YBUS( 1, 1) =   .191900E+02 + j  -.649770E+01
YBUS( 1, 2) =  -.191900E+02 + j   .649820E+01
YBUS( 2, 2) =   .278925E+02 + j  -.944433E+01
YBUS( 2, 3) =  -.870246E+01 + j   .294686E+01
YBUS( 3, 3) =   .332663E+03 + j  -.112639E+03
YBUS( 3, 4) =  -.323961E+03 + j   .109701E+03
YBUS( 4, 4) =   .384826E+03 + j  -.130301E+03
YBUS( 4, 5) =  -.608653E+02 + j   .206105E+02
YBUS( 5, 5) =   .760545E+02 + j  -.257518E+02
YBUS( 5, 6) =  -.151891E+02 + j   .514339E+01
YBUS( 6, 6) =   .151891E+02 + j  -.514299E+01
```

Tabla 10. Y_{BUS} SIN el efecto capacitivo del subsistema.

```
YBUS( 1, 1) =   .191900E+02 + j  -.649820E+01
YBUS( 1, 2) =  -.191900E+02 + j   .649820E+01
YBUS( 2, 2) =   .278925E+02 + j  -.944506E+01
YBUS( 2, 3) =  -.870246E+01 + j   .294686E+01
YBUS( 3, 3) =   .332663E+03 + j  -.112648E+03
YBUS( 3, 4) =  -.323961E+03 + j   .109701E+03
YBUS( 4, 4) =   .384826E+03 + j  -.130311E+03
YBUS( 4, 5) =  -.608653E+02 + j   .206105E+02
YBUS( 5, 5) =   .760545E+02 + j  -.257538E+02
YBUS( 5, 6) =  -.151891E+02 + j   .514339E+01
YBUS( 6, 6) =   .151891E+02 + j  -.514339E+01
```

V. Conclusiones

- El paquete computacional FLU_GVC, ya validado con sistemas prueba IEEE, demostró su potencialidad para resolver una gran variedad de escenarios operativos de la red de estudio.
- La modificación, simulación y comparación de escenarios operativos se realiza fácilmente, a través de modificación simple de bases de datos.
- Es del todo recomendable el incluir en el modelo de la red subterránea de MT los efectos capacitivos de los cables, sobre todo en los casos en los cuales, por el calibre utilizado (Cu 3/0 y superior) la relación X/R es mayor o igual a 1 (tabla 4A-7, IEEE 141).
- Para el caso de alimentadores subterráneos con cable de aluminio, el valor de la relación X/R mayor a 1, se cumple para calibres 500 kcmil y superiores (tabla 4A-8, IEEE 141).
- La recomendación de la inclusión del efecto capacitivo se extiende a alimentadores con múltiples conductores por fase.
- Este paquete, en su versión educativa, puede obtenerse gratuitamente a las direcciones electrónicas de los autores.

Referencias

[1] Resolución Núm. RES/550/2021 de la Comisión Reguladora de Energía (CRE) por la que se expiden las disposiciones administrativas de carácter general que contiene los criterios de Eficiencia, Calidad, Confiabilidad, Continuidad, Seguridad y Sustentabilidad del SEN: Código de Red.

[2] Brown, Homer E. *Solution of large networks by matrix methods.* Wiley Interscience Publication, 1975. ISBN 0-471-11045-0.

[3] Stagg, Glenn W., El-Abiad, Ahmed H., *Computer Methods in Power System Analysis.* McGraw Hill, 1968. ISBN 0-07-Y85764-4.

[4] Elgerd, Olle I. *Electric Energy Systems Theory: An Introduction.* McGraw-Hill, New York, 1985.

[5] IEEE Std 493-2007. *IEEE Recommended Practice for the Design of Reliability Industrial and Commercial Power Systems*. ISBN:978-0-7381-5301-8

[6] IEEE Std 399-1997. *IEEE Recommended Practice for Industrial and Commercial Power Systems Analysis (Brown Book).* ISBN:978-0-7381-1146-9

[7] IEEE Std 141-1993. *IEEE Recommended Practice for Electric Power Distribution for Industrial Plants.* ISBN 1-55937-333-4.

[8] F. Toledo T., J.D. Juárez C., R. Mota P., G. Enríquez H.: *Voltage Control and Reactive Balance in Industrial Systems with own Generation.* VI Latin-American Congress: Electricity Generation and Transmission. CODE: A101. November 13th-17th 2005. Mar del Plata, Argentina.

AUTORES

Fernando Toledo Toledo. Ingeniero Industrial en Electricidad. (ITRO). Realizó estudios de Maestría y Doctorado (Ing. Eléctrica) en la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIME-IPN. Desde 1981 es profesor investigador de la UAM-A donde produce software didáctico y comercial para el análisis de sistemas eléctricos.
ftoledo2@azc.uam.mx

Miguel Angel Tabares Sánchez. Ingeniero Electricista. (UAM). Realizó estudios de Maestría (Ing. Eléctrica) en la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIME-IPN. Se interesa en temas de estudio de análisis de sistemas de potencia, coordinación de protecciones, análisis de suministro de energía, seguridad eléctrica y desarrollo de software. *mtabaress1900@alumno.ipn.mx*

Juan David Rodríguez Romero, Ingeniero Industrial Militar, con especialidad en Ingeniería Eléctrica (Escuela Militar de Ingenieros de México), realizó estudios de Maestría (Energía y Fuentes Renovables) en el Instituto de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM), actualmente cursando Estudios de Doctorado en Energía en el IER-UNAM. Miembro de la *Association of Energy Engineers.*
jdrr@ier.unam.mx

Ronaldo López Serrazina. Ingeniero Industrial con Mención en Electricidad. Realizó estudios de Maestría y Doctorado (Prevención de Riesgos) en la Universidad Politécnica de Valencia. Desde 2017 es profesor e investigador extraordinario de la Universidad Católica del Norte, Campus Guayacán, donde es responsable del desarrollo e investigación en seguridad eléctrica. Instructor y revisor técnico de la norma NFPA 70E y 70B para Latinoamérica. *Ronaldo.lopez@ucn.cl*

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-031

Síntesis Solvotermal de VS_2 Como Electrocatalizador de la Reacción de Evolución de Hidrógeno en Medio Ácido

RICARDO MONTOYA GONZÁLEZ[1], MARTHA L. HERNÁNDEZ-PICHARDO[1], ROSA DE GUADALUPE GONZÁLEZ[1], Y EDUARDO PALACIOS[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, UPALM, Av. Luis Enrique Erro S/N, Nueva Industrial Vallejo, Gustavo A. Madero, 07738 Ciudad de México

[2]Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, San Bartolo Atepehuacan, Gustavo A. Madero, 07730 Ciudad de México,

Autor de Correspondencia: Ricardo Montoya González (e-mail: richy.mg95@gmail.com).

Se agradece al Instituto Politécnico Nacional por el financiamiento a través de los proyectos SIP (20231007 y 20230934), espacios y equipos proveídos que son fundamentales para el desarrollo del proyecto. Se agradece al CONACYT, por el apoyo al proyecto CB A1-S-15770. Los autores también externan su gratitud al Instituto Mexicano del Petróleo por apoyar con algunas caracterizaciones fisicoquímicas necesarias para el desarrollo de este proyecto

RESUMEN Debido a la creciente demanda energética global es fundamental buscar nuevas formas de producción y almacenamiento de energía. El hidrógeno es una de las alternativas más favorables para ello, sin embargo, nuevas fuentes de obtención de este combustible deben ser estudiadas para su obtención a gran escala. La electrólisis de membrana de intercambio protónico (PEM) es una alternativa llamativa, pero su alto costo ha impedido su implementación, lo que se debe, en gran medida, a los catalizadores a base de metales nobles utilizados. Los dicalcogenuros de metales de transición han sido propuestos como una alternativa para reemplazar al platino en la reacción de evolución de hidrógeno, llevada a cabo en el cátodo de los electrolizadores PEM. Dentro de ellos destacan el VS_2, y en el presente trabajo se estudia la influencia del solvente durante el proceso de síntesis solvotermal. Se sintetizaron dos muestras de VS_2, utilizando diferentes proporciones de etilenglicol y se comparó su actividad electroquímica contra MoS_2 y Pt/C. La muestra 80 etil mostró un rendimiento electrocatalítico superior a la 20 etil, aunque presentó una pendiente de Tafel similar (≈ 60 mV dec^{-1}) se requirió un sobrepotencial 10 mV menor para iniciar la reacción (η_{onset}=155.8 mV) y para alcanzar una densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} ($\eta_{10\ mA\ cm^{-2}}$=223 mV).

PALABRAS CLAVE: Electrocatálisis, Dicalcogenuros de metal de transición, Reacción de evolución de hidrógeno en medio ácido, Electrólisis PEM.

1. Introducción

Existe una creciente demanda energética global, la cual, se estima que se incremente entre un 20 y 50% para el 2050 [1]. Este incremento también se verá drásticamente reflejado en las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), pues en el 2016 el 73.2% de las emisiones de GEI se debió al sector energético [2]. Dado lo anterior, el impacto ambiental de la generación de energía y el incremento proyectado en su demanda es fundamental lograr una transición energética viable para mitigar los efectos ambientales que esto puede causar. El hidrógeno ha sido fuente de atención en las últimas décadas cómo una solución atractiva para la generación y almacenamiento de energía, sin embargo, solamente el 4% del hidrógeno generado en el mundo proviene de energías renovables (hidrógeno verde) [3], , esto se debe principalmente a la baja competitividad de los costos de la energía renovables y de inversión de los equipos de generación. Una de las tecnologías más estudiadas y llamativas de producción de hidrógeno verde es la electrólisis de membrana de intercambio protónico (PEM), cuya ventaja principal es su rápida respuesta (3-5 s) a cambios de potencia, algo típico en los sistemas de generación de energías renovables, lo que los hace óptimos para su acople a estas. Por otro lado, los electrolizadores PEM poseen como principal inconveniente los altos costos de sus componentes, el 38% del costo del ensamble membrana electrodo se debe a los metales nobles utilizados como catalizadores [1], siendo los más comunes: Ir en el

ánodo donde se lleva a cabo la reacción de evolución de oxígeno y Pt en el cátodo para catalizar la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Esto ha llevado a la búsqueda de nuevas alternativas para reemplazar a los metales nobles sin sacrificar el rendimientos y vida útil del sistema, logrando a la vez disminuir costos e impacto ambiental. Dentro de los electrolizadores más prometedores para la HER se encuentras los dicalcogenuros de metales de transición (DMT) puesto que son abundantes, poseen una buena conductividad, así como excelentes propiedades intrínsecas[4, 5]. A su vez el VS_2 y el MoS_2 han sido propuestos como excelentes candidatos para reemplazar a los metales nobles en la HER. En el presente trabajo, se estudia el efecto del solvente utilizado en el proceso de síntesis solvotermal de VS_2 en su fase metálica 1T para su posterior evaluación electroquímica en la HER. Estos resultados se comparan contra MoS_2 de 90 nm comercial, dado que es el DMT más estudiado, así como, Pt soportado en carbón Vulcan al 10%, siendo este el catalizador comercial más utilizado.

2. Condiciones experimentales

2.1. Electrocatalizadores

2.1.1. Electrocatalizadores comerciales

Para comparar los catalizadores sintetizados en el presente trabajo se utilizó tanto Pt disperso al 10% en peso en carbón Vulcan (Pt/C) proveído por Fuel Cell Store, como MoS_2 nanoestructurado con 90 nm de diámetro (APS) ,99% base de trazas de metal comprado de Aldrich®

2.1.2. 80 etil

Todos los reactivos enunciados a continuación fueron proveídos por Aldrich®. Se utilizó una relación molar de 1:5 entre ortovanadato de sodio (Na_3VO_4) y tioacetamida (C_2H_5NS, TAA), estos se disolvieron en 80 mL de solvente compuesto en un 80% en volumen de monoetilenglicol y el resto de agua desionizada (DI), la mezcla se transfirió a un vaso de teflón de 100 mL y este a su vez se selló en una autoclave para llevarse a 160 °C por 24 h. El precipitado formado se lavó con agua desionizada (DI) y etanol. Por último, se secó a 60 °C por 6 h.

2.1.3. 20 etil

La metodología de síntesis seguida fue similar a la de la muestra 80 etil pero se utilizó como proporción de solventes una mezcla de 20% etilenglicol y 80% agua DI.

2.2. Caracterización electroquímica

Se utilizó la estación de trabajo electroquímica (Autolab PGSTAT302N) con una celda típica de tres electrodos con una solución 0.5 M de H_2SO_4. Se utilizó una malla de platino como contraelectrodo, un electrodo de referencia de hidrógeno y el electrodo de trabajo fue de carbón vítreo, este con un área de 0.196 cm^2 en el que se depositaron 5 µL de una dispersión compuesta por 5 mg de material en una solución 3:1 de agua DI e isopropanol respectivamente, así como 80 µL de Nafion al 5% en peso en alcohol etílico. Se realizaron pruebas de voltamperometrías cíclica para activación, así como, voltamperometrías de barrido lineal (LSV) a 5 mV s^{-1}. A partir de LSV, se determinaron parámetros operativos como el sobrepotencial necesario para alcanzar una densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} ($\eta_{10\ mA\ cm^{-2}}$) y, parámetros cinéticos, siendo estos: la pendiente de Tafel (PT) para establecer el mecanismo que sigue la reacción y la facilidad a la transferencia de carga, el sobrepotencial de inicio (η_{onset}), densidad de corriente de intercambio (J_0) que mientras menor sea su valor la cinética será más lenta y viceversa.

Se determinó el área electroquímicamente activa (ECSA) mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) a diferentes sobrepotenciales en un rango de frecuencia de 0.1 Hz a 100 kHz con una amplitud de potencial de 10 mV.

2.3. Caracterización fisicoquímica

2.3.1 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) presentados en este trabajo, se midieron con un difractómetro "Siemens D-5005", utilizando un monocromador de grafito y una longitud de onda de Cuk_{α_1}=1.5418 Å con una velocidad de barrido de 2° min-1, esto a 25 mA y 25 kV. Para el análisis de los patrones de DRX se utilizó el software DIFRAC/AC.

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido se realizó con un Microscopio electrónico de barrido Nova-200 de doble haz Nanolab con un rango de amplificación de 100 a 50,000 x, con una resolución de hasta 1.1 nm, junto con un

espectrómetro dispersivo de energía de ventana ultrafina de Si (Li) de rayos X.

2.3.3 Microscopía electrónica de transmisión

La muestra 80 etil fue estudiadas por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), las imágenes fueron obtenidas en un microscopio Titan 80-300 con emisión de campo tipo Schottky con un voltaje de aceleración de 300 kV. La resolución puntual es de alrededor de 0.0850 nm.

Las imágenes se obtuvieron con una cámara digital CCD de Gatan, el software utilizado es el Digital Micrograph que permite medir directamente planos atómicos o también utilizando la transformada rápida de Fourier (FFT). Para su observación, las muestras fueron molidas finamente en un mortero de ágata; posteriormente se agregó alcohol etílico y se dispersó ultrasónicamente. Finalmente, con una pipeta se depositaron algunas gotas en la rejilla de cobre previamente cubiertas con una película de formar y otra de carbón amorfo, transparente a los electrones.

3. Resultados

3.1. Caracterización fisicoquímica

En la Figura 1 se comparan los patrones DRX para las distintas muestras sintetizadas contra dos tarjetas cristalográficas (Fig. 1c). La presentada en negro corresponde a las difracciones de la fase hexagonal conductora 1T-VS_2, mientras que el patrón rojo corresponde a la fase hexagonal compuesta por NH_3 y VS_2.

Se observa que el patrón obtenido para la muestra 80 etil se ajusta correctamente a la fase compuesta por NH_3 y VS_2 donde el NH_3 interactúa mediante fuerzas de Van der Waals entre las láminas de VS_2. En este, se observa la reflexión característica de dicho patrón en 9.1° asociada al plano (003), lo que no solamente indica un crecimiento preferencia en dicho plano, sino también una expansión de este, puesto que en la fase 1T éste mide 5.93 Å y se incrementa a 9.21 Å, esta diferencia corresponde al diámetro del enlace del hidrógeno de 3.6 Å proveniente de la interacción del NH_3 [6, 7].

Por otro lado, el patrón DRX de la muestra 20 etil muestra una mezcla de fases, las cuales se ajustan correctamente tanto a la fase 1T- VS_2, como a la compuesta por NH_3 y VS_2. Ya que, se observa el pico prominente en 9.1° del plano expandido (003), así como las reflexiones características de la fase 1T-VS_2 en 15.4°, 35.7°, 45.2° y 57.2° asociadas a los planos (001), (011), (012) y (110) respectivamente. La reflexión observada en 35.7° presentó una mayor intensidad lo que indica un crecimiento superior en el plano (011). Además de presentar algunas reflexiones no asociadas ninguna de estas fases entre 20° y 30°, así como entre 60° y 80°, las cuales se pueden deber a óxidos de vanadio, los cuales son inevitables al usar agua como solvente.

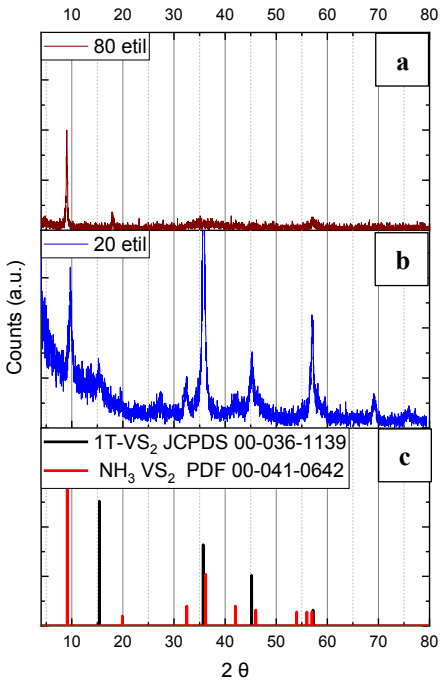
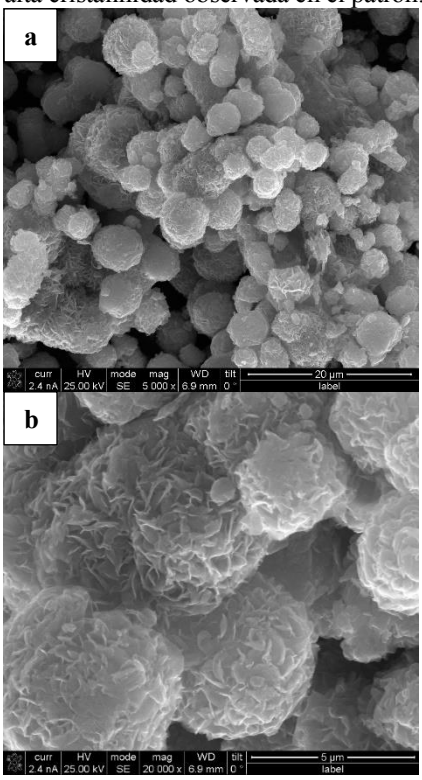


FIGURA 1. Patrones de difracción de rayos X. a. 80 etil, b. 20 etil, c. tarjetas cristalográficas JCPDS 00-036-1139 (negro) y PDF 00-041-0642 (rojo).

En la muestra 80 etil se obtuvo la morfología llamada por diversos autores como nanoflor (Fig. 2 a y b), las cuales son similares a la planta Tagetes erecta o comúnmente llamada en México "cempasúchil" esto debido a su forma casi esférica conformadas de hojuelas o pétalos. Estas tuvieron diámetros de entre 1 y 5 µm, con pétalos de 0.5 a 0.8 µm de largo y espesores de 50 a 100 nm, estas dimensiones permiten considerar a 80 etil como un material 2D. También se analizaron mediante espectroscopía de energía dispersiva, lo que mostró una relación atómica de 1:1.6 entre vanadio y azufre respectivamente, sin presencia de oxígeno lo que muestra la baja oxidación de este material.

Al analizar a 20 etil se encontraron tres diferentes morfologías las cuales se muestra en la Figura 2c dónde al centro de la imagen se observa una figura lisa amorfa que al incrementar la magnificación se encontró la malformación de hojuelas poco definidas. También se observan nanoflores (Fig. 2d) compuesta de hojuelas con diámetros de 5 a 10 µm, con pétalos de 100 a 150 nm de espesor y de 3 a 4 µm de largo.

Por último, se encontraron nanoflores casi esféricas similares a las observadas en 80 etil tanto en su forma como en sus dimensiones. Las diversas morfologías, así como sus mayores dimensiones están en concordancia con la mezcla de fases de VS_2 y la alta cristalinidad observada en el patrón.



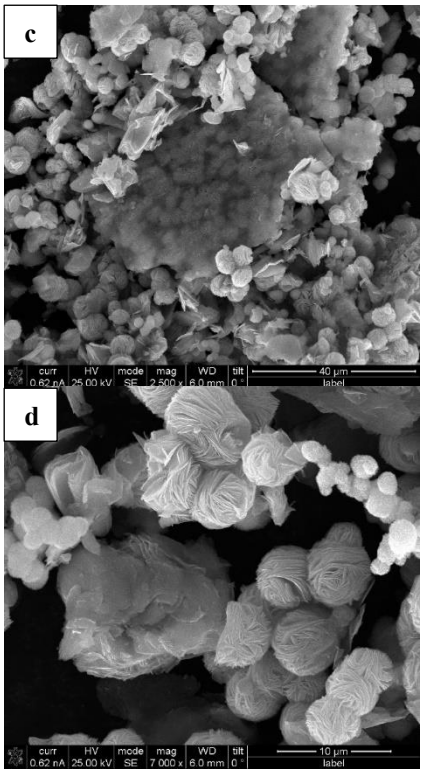


FIGURA 2. Micrografías electrónicas de barrido a diferentes magnificaciones. a-b. 80 etil. b-c. 20 etil.

Al utilizar la técnica TEM en la muestra 80 etil (Fig. 3), se midieron las distancias interplanares y se determinaron los planos cristalográficos presentes mediante la técnica de difracción electrónica de área selecta (SAED). De esta manera se comprobó la expansión de los planos cristalográficos asociados a la fase hexagonal NH_3-VS_2, reconociendo principalmente a los planos que presentan duplicidad al (001), específicamente a los planos (006) y (009), que presentaron distancias interplanares medidas de 4.55 Å y 2.91 Å respectivamente, los cuales están en concordancia con lo reportado en la tarjeta cristalográfica JCPDS 41-0642.

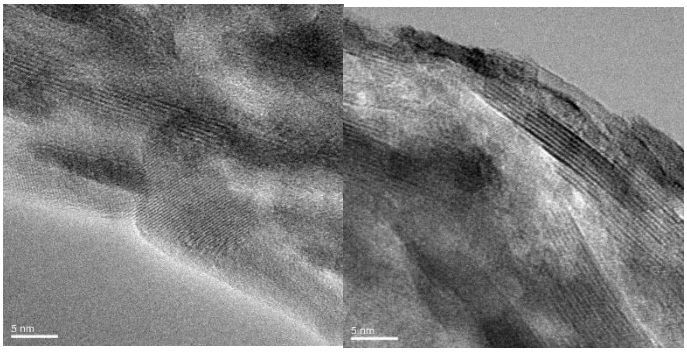


FIGURA 3. Micrografías electrónicas de transmisión de 80 etil

3.2. Caracterización electroquímica

Existen 3 mecanismo de reacción posibles para llevar a cabo la HER. Siempre el primer paso es la adsorción de protones (H_{ad}) en la superficie catalítica (1, Ec. Volmer). Posteriormente existen dos posibilidades: que H_{ad} reaccione con otro H_{ad} generando H_2 (2, Ec. Tafel), o que H_{ad} reacciones con un protón del medio obteniendo H2 (3, Ec. Heyrovsky). Mediante la PT se puede identificar el mecanismo del proceso, con la condición de presentar valores entre 30 y 120 mV dec^{-1}, esto debido a que resultados mayores a 120 mV dec^{-1} indican resistencias del sistema ajenos a la cinética del proceso. Si la PT es de 30 mV dec^{-1} el mecanismo será Volmer-Tafel, si es aproximadamente 40 mV dec^{-1} será Volmer-Heyrovsky y si vale 120 mV dec^{-1} el paso limitante será la reacción de Volmer.

$$H^+ + e^- \rightarrow H_{ad}\,(\text{Volmer})\ \text{PT: } 120\ \text{mV dec}^{-1} \quad (1)$$

$$H_{ad} + H_{ad} \rightarrow H_2\,(\text{Tafel})\ \text{PT: } 30\ \text{mV dec}^{-1} \quad (2)$$

$$H^+ + H_{ad} + e^- \rightarrow H_2\,(\text{Heyrovsky})\ \text{PT: } 40\ \text{mV dec}^{-1} \quad (3)$$

En la Figura 4a se compara la actividad electrocatalítica de las muestras sintetizadas en la segunda etapa mediante LSV a 5 mV s^{-1}. Se observa que, aunque ambos materiales exhibieron actividades similares, 20 etil comienzan los procesos faradaicos antes que 80 etil. Por otro lado, la densidad de corriente disminuye con mayor rapidez en la muestra 80 etil, alcanzando el punto de burbuja al aplicar un menor sobrepotencial.

A partir de las LSV, se calcularon los parámetros cinéticos y operativos utilizados para comparar su actividad electrocatalítica, los cuales están condensados en la Tabla 1. Se observa que el η_{onset} es 10 mV menor en 20 etil, a pesar de esto, el $\eta_{10\,mA\,cm^2}$ es menor lo que demuestra la rápida cinética de 80 etil, ya que, aunque la reacción requiere un sobrepotencial mayor para comenzar esta se llevará a cabo más rápido, lo que también se ve reflejado en su menor PT y menor J_0. Ambos procesos se rigen por el mecanismo Volmer-Heyrovsky. La ECSA fue alrededor de 4 veces mayor para la muestra 80 etil lo que indica que tanto la morfología de nanoflor como la baja cristalinidad incrementa la cantidad de sitios activos y por ende su actividad en la HER.

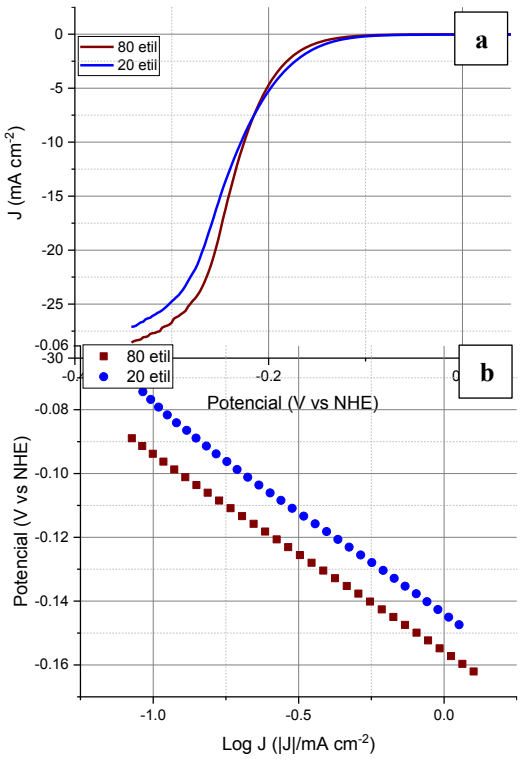


FIGURA 4. a. Voltamperometría lineal de barrido a 5 mV s^{-1}. b. Pendiente de Tafel.

TABLA 1. Propiedades catalíticas de las muestras sintetizadas

Propiedad	**80 etil**	**20 etil**
PT (mV dec^{-1})	61.6	65.5
J_0 (A cm^{-2})	2.95 x 10^{-5}	6.24 x 10^{-5}
η_{onset} (mV)	155	144
$\eta_{mA\,cm^{-2}}$ (mV)	223	229
ECSA (cm^2 g^{-1})	462	127
Mecanismo	Volmer-Heyrovsky	Volmer-Heyrovsky

En la Figura 5a, se realiza la comparación de la PT obtenida durante la caracterización electroquímica de los diversos materiales, en ella se observa que el VS_2 sintetizado durante

el presente trabajo presenta una mejor transferencia de carga que el MoS_2 comercial, el cual de acuerdo con su PT el paso limitante de la reacción es el de Volmer. Además, presenta un $\eta_{10\ mA\ cm^2}$ aproximadamente 70 mV mayor que el VS_2 sintetizado. Sin embargo, el Pt/C presenta PT considerablemente menor lo que además de demostrar que la HER se rige por un mecanismo Volmer-Tafel, indica su mejor transferencia de carga, que también se ve reflejado en un $\eta_{10\ mA\ cm^2}$ alrededor de 200 mV menor que el de su competidor más cercano. Lo anterior demuestra la excelente actividad electrocatalítica del Pt/C en la HER.

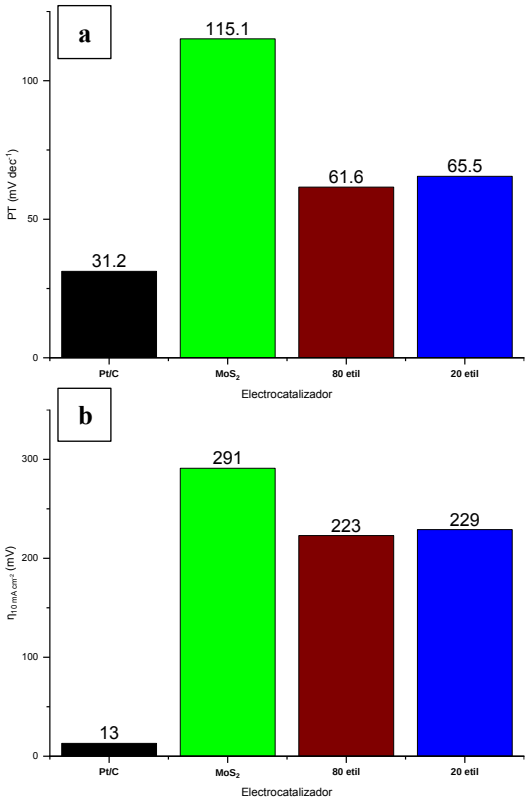


FIGURA 5. a. Pendiente e Tafel para diferentes electrocatalizadores. b. Sobrepotencial necesario para alcanzar 10 mA cm^{-2} para diferentes electrocatalizadores.

6. CONCLUSIONES

La síntesis solvotermal del VS_2 utilizando monoetilenglicol y agua DI como solventes, favorece una mayor nucleación y disminuye la maduración de Ostwald lo que se ve reflejado en una morfología con menores aglomeraciones, así como, partículas más pequeñas y uniformes que se pueden clasificar como materiales 2D. Además, esta mezcla de solventes favorece la interacción de Van der Waals entre la lámina (001) y el ion amonio liberado de la TAA, esta interacción favorece el crecimiento en dicho plano y se ve reflejado positivamente en una ECSA cuatro veces mayor. Utilizar esta mezcla de solventes disminuye la formación de fases secundarias no deseadas como los óxidos de vanadio, los cuales, según diversos autores, son inevitables durante la síntesis hidrotermal.

A pesar de las excelentes propiedades encontradas en la muestra 80 etil como: una ECSA superior, morfologías homogéneas y una menor cristalinidad, ésta no tuvo un rendimiento electrocatalítico mucho mejor. Esto se puede deber a la interacción del NH_3 con el plano (001), lo que obstruye los sitios activos del material, por lo que se liberar el NH_3 para conocer su efecto durante la HER.

APÉNDICES

Incluya apéndices si lo considera necesario, debe colocarlos antes de la sección de agradecimientos. Identifíquelos con letras: Apéndice A, Apéndice B.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Instituto Politécnico Nacional por el financiamiento a través de los proyectos SIP (20231007 y 20230934), espacios y equipos proveídos que son fundamentales para el desarrollo del proyecto. Se agradece al CONACYT, por el apoyo al proyecto CB A1-S-15770. Los autores también externan su gratitud al Instituto Mexicano del Petróleo por apoyar con algunas caracterizaciones fisicoquímicas necesarias para el desarrollo de este proyecto

REFERENCIAS

[1] E. Taibi, H. Blanco, y R. Miranda, *Green hydrogen cost reduction: Scaling up electrolysers to meet the 1.5C climate goal*, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, dic. 2020. [En línea]. Disponible en: /-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Dec/IRENA_Green_hydrogen_cost_2020.pdf?rev=4ce868aa69b54674a789f990e85a3f00

[2] H. Ritchie, M. Roser, y P. Rosado, *CO_2 and Greenhouse Gas Emissions*, *Our World in Data*, may 2020, Accedido: 13 de marzo de 2023. [En línea]. Disponible en: https://ourworldindata.org/emissions-by-sector

[3] M. Kayfeci, A. Keçebaş, y M. Bayat, *Hydrogen production*, en *Solar Hydrogen Production*, Elsevier,

2019, pp. 45-83. doi: 10.1016/B978-0-12-814853-2.00003-5.

[4] Y. Chen, K. Yang, B. Jiang, J. Li, M. Zeng, y L. Fu, *Emerging two-dimensional nanomaterials for electrochemical hydrogen evolution*, *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n.º 18, pp. 8187-8208, 2017, doi: 10.1039/C7TA00816C.

[5] J. Zhang *et al.*, *Synergistic Interlayer and Defect Engineering in VS_2 Nanosheets toward Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction*, *Small*, vol. 14, n.º 9, p. 1703098, mar. 2018, doi: 10.1002/smll.201703098.

[6] J. Xu, Y. Zhu, B. Yu, C. Fang, y J. Zhang, *Metallic 1T-VS_2 nanosheets featuring V^{2+} self-doping and mesopores towards an efficient hydrogen evolution reaction*, *Inorg. Chem. Front.*, vol. 6, n.º 12, pp. 3510-3517, 2019, doi: 10.1039/C9QI01142K.

[7] J. Feng *et al.*, *Metallic Few-Layered VS_2 Ultrathin Nanosheets: High Two-Dimensional Conductivity for In-Plane Supercapacitors*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n.º 44, pp. 17832-17838, nov. 2011, doi: 10.1021/ja207176c.

[8] A. Londono-Calderon, C.A. Campos-Roldan, R.G. González-Huerta, M.L. Hernandez-Pichardo, P. del Angel, M.J. Yacaman, *Influence of the architecture of Au–Ag–Pt nanoparticles on the electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction* doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.042.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-032

Análisis de ciclo de vida del tratamiento de aguas residuales domésticas en un reactor UASB y un SBR

Dulce A. Zaragoza[1], Mónica L. Salazar[1], Ulises Rojas[1], Yara Ramírez[1], Maria.E Ortiz[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, CDMX, 02120, México

Autor de Correspondencia: Dulce Alejandra Zaragoza Ayala (e-mail: al2212800025@azc.uam.mx).

RESUMEN En el presente estudio se evaluó el impacto ambiental por el tratamiento de aguas residuales domésticas en dos sistemas descentralizados: un reactor anaerobio de flujo ascendente y uno de lote secuenciado. Dichos sistemas fueron seleccionados como las opciones más viables a instalar en una vivienda de la alcaldía Iztapalapa, CDMX de tipo "Casa única en terreno" con promedio de habitantes de 4. Para este propósito, se realizó un Análisis de Ciclo de Vida, utilizando datos de campo para el inventario y el modelo de caracterización ReCiPe 2016 Midpoint (H). Para la evaluación, los resultados se analizaron considerando las categorías de: calentamiento global, acidificación terrestre, ecotoxicidad terrestre, toxicidad humana cancerígena y eutrofización de agua dulce. En este sentido, el reactor anaerobio presentó la mayor carga ambiental en todas las categorías mencionadas. En las primeras cuatro, esto se debió a que el sistema presentó mayor consumo eléctrico, principal proceso que contribuyó al impacto. Para la eutrofización de agua dulce, el impacto se asoció a la carga de demanda química de oxígeno y fosfato en el efluente del sistema. Así, la remoción promedio del primer parámetro en el reactor anaerobio fue 12% menor que la del aerobio y, con respecto al fosfato, el sistema no presentó remoción del compuesto, al contrario, su concentración incrementó en el efluente.

PALABRAS CLAVE: UASB, SBR, ACV, agua, residual.

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día los sistemas de tratamiento de aguas residuales además de tener como objetivo el preservar la salud humana, buscan ser ambientalmente sostenibles. En este último punto, el sistema debe reducir y/o evitar los posibles impactos ambientales propios de su operación, tales como las emisiones gases de efecto invernadero (GEI), descargas de contaminantes a cuerpos receptores y generación de residuos [1]. Ante estas condiciones, una metodología útil para la evaluación del impacto ambiental es el "Análisis de Ciclo de Vida (ACV)", en el cual, se recopilan y evalúan las entradas, salidas e impactos ambientales potenciales de un producto y/o servicio a través de su ciclo de vida que son las etapas consecutivas e interrelaciones del producto o servicio [2]. En este sentido en el presente proyecto por medio de un ACV se comparó el impacto ambiental por el tratamiento de aguas grises (AG) en dos sistemas de tratamiento descentralizado propuestos a implementar en una vivienda de la alcaldía Iztapalapa, CDMX de tipo "Casa única en terreno" con promedio de ocupantes de 4: un reactor un reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB) y uno de lote secuenciado (SBR).

2. METODOLOGÍA

2.1. Definición de objetivos y alcance

Se planteó el objetivo y alcance del análisis considerando que se buscaba comparar el impacto ambiental por el tratamiento de AG, por lo que el límite correspondió a las entradas y salidas del proceso de operación en los sistemas (Fig.1).

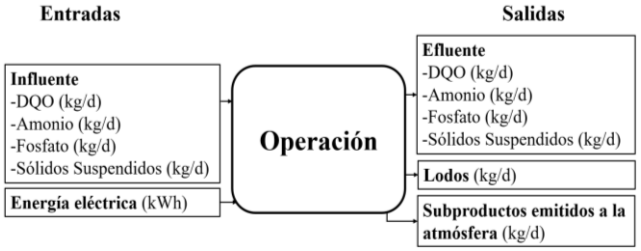


FIGURA 1. Flujos de entradas y de salidas del proceso de operación.

Posteriormente, se definió la unidad funcional (UF) de acuerdo con la función de los sistemas, su referencia temporal y el caudal de alimentación (Q_{UF}), que se estableció a partir de las AG generadas por la vivienda de estudio de caso (664L/d). Definida la UF, se planteó su flujo de referencia, que fue el peso total de cada sistema. Para determinar estas cantidades, se propusieron los elementos y materiales que constituirían a los sistemas, tomando como

referencia estudios donde se describe la construcción de los sistemas a escala piloto [3].

2.2. Análisis de inventario de ciclo de vida (ICV)

Se realizó el levantamiento de datos para cada flujo de entrada y salida de la siguiente manera:

Entradas

Influente: para ambos sistemas se consideró la caracterización de AG provenientes de una vivienda en la alcaldía Iztapalapa obtenida por Rojas (2018) a un TRH de 12 horas [4]. Posteriormente, utilizando Q_{UF} se determinó la carga de los parámetros.

Energía eléctrica: dado que el reactor UASB presenta un proceso anaerobio continuo, su consumo eléctrico se calculó a partir de la potencia de la bomba que alimentaria el influente (0.52 kWh) por las horas que el equipo estaría en funcionamiento (24 h).

En tanto para el SBR, al ser un tratamiento aerobio y por lotes, su consumo eléctrico fue el demandado por las bombas para el suministro del influente y descarga del efluente, el requerido por el soplador de diafragma que provee de oxígeno al reactor y el necesario para el controlador programable. Así, el consumo eléctrico de las bombas se estimó planteando que el sistema operaría en ciclos sucesivos de 6 horas, con 11 minutos de llenado y 3 de descarga por ciclo y considerando que la potencia de la bomba propuesta para la alimentación del influente es de 0.18 kWh y que la encargada de la descarga del efluente es de 0.552kWh. Por su parte, el consumo eléctrico del soplador de diafragma estuvo dado por el tiempo de reacción, el cual se propuso de 5.72 horas por ciclo y la potencia del equipo (0.125 kWh). Finalmente, ya que el controlador programable lleva a cabo el accionamiento de las bombas y el soplador de diafragma, este operaría todo el día, calculando su consumo a partir de su potencia (0.36 kWh) por 24 horas.

Salidas

Efluente: En esta salida, para el reactor UASB se utilizó la concentración promedio de los parámetros en el influente y el porcentaje de remoción definido para cada uno de estos en el estudio de Salazar (2011) cuando operó un UASB a TRH de 12 horas [5]. Posteriormente, utilizando Q_{UF} se determinó la carga de los parámetros. Para el SBR se utilizó la caracterización en el efluente determinada por Rojas, (2018) cuando operó el sistema a TRH de 12 horas [4] y, al igual que para el UASB se estimó la carga de los parámetros.

Lodos: la cantidad teórica de lodos producidos en los sistemas se determinó mediante la ecuación 1[6]:

$$P_l = DQO_{rem} \cdot Y \cdot Q_{AG} \qquad (1)$$

Donde:

P_l = Producción de lodos en el sistema $\left(\frac{kg\ lodo}{d}\right)$.

$Y\ (rendimiento)$= 0.08, reactor UASB y 0.31, SBR [4,5].

DQO_{rem}= Diferencia entre la DQOinfluente y la DQOefluente $\left(\frac{mg\ DQOrem}{l}\right)$.

Q_{UF} = Caudal definido para la UF.

Obtenida la producción de lodos, se estimó la cantidad de sólidos que los componen a partir del porcentaje promedio presente en el lodo (5%) [6]. Por consiguiente, se realizó el desglose de la composición de los sólidos mediante su caracterización típica (Tabla 1).

TABLA 1. Caracterización de lodos secundarios [6].

Parámetro	Valor típico
Sólidos volatiles (% S)	70
Proteínas (% S)	36
Nitrógeno (% SS)	3.8
Fósforo (% S)	5.5
Óxido de potasio (% S)	0.6
Grasas (% S)	8

Subproductos emitidos a la atmosfera: utilizando el Q_{UF} y balances de materia descritos la literatura [6] se calculó el biogás generado por el reactor UASB y el CO_2 emitido por el SBR.

Completado el levantamiento de los datos, se realizó su procesamiento en el software SimaPro 9.3.0.3 utilizando la base de datos de Ecoinvent 3.7.1, considerando procesos mexicanos (MX) en caso de existir y resto del mundo (RoW) para aquellos que no se encontraron dentro de los de México. Adicionalmente, se procesaron cada uno de los elementos planteados para la construcción de los sistemas con respecto a la UF y su referencia temporal.

2.1. Evaluación del impacto de ciclo de vida

Los resultados del ICV se convirtieron en términos de categorías de impacto y en función de estas, se definió el sistema que genera el menor y mayor impacto ambiental. Para esto, se adoptó el modelo de caracterización ReCiPe 2016 Midpoint (H) versión 1.05 (incluido en el software SimaPro 9.3.0.3). Por consiguiente, a partir de una revisión en la bibliografía se definieron las categorías de impacto más estudiadas en los últimos años para la evaluación de ACV de sistemas de tratamiento de AR y, a partir de estas, se analizaron las diferencias presentadas por los sistemas.

2.1. Interpretación de resultados

A partir de los resultados obtenidos de la etapa de evaluación se identificaron los elementos críticos del ACV y se realizaron conclusiones y recomendaciones que contribuyeran a disminuir los impactos propios de la operación de los sistemas.

3. RESULTADOS

3.1. Definición de objetivos y alcance

Objetivo: comparar el impacto ambiental por el tratamiento de AG generadas en una vivienda de Iztapalapa de tipo "Casa única en terreno con promedio de ocupantes de 4" en un reactor UASB y un SBR.

Alcance: el análisis contempló la etapa de operación de los sistemas, es decir, de la entrada del influente a la salida del efluente. Así, las consideraciones tomadas en cuenta fueron:

- El escenario de estudio fue el tratamiento biológico de las AG.
- No se consideró la disposición final de los productos originados del tratamiento.
- No se consideró el mantenimiento ni desmantelamiento de los sistemas al final de su vida útil.
- No se consideró la fabricación de los insumos, ni el transporte a los sitios de instalación de los sistemas.

Unidad funcional: Tratar 664 L/d de AG (Q_{UF}) en un sistema descentralizado de tratamiento de AR de volumen de 332 L, construido de PVC cedula 40 de 16", cuya referencia temporal se estableció en 30 años [7] y el flujo de referencia en 384 kg para el reactor UASB y en 394 kg para el SBR.

3.2. Análisis de inventario de ciclo de vida (ICV)

El ICV para cada sistema se presentan en la Tabla 2.

TABLA 2. ICV del tratamiento de AG en los reactores UASB y SBR.

Parámetro	Sistema		Flujo de referencia
	UASB	SBR	
Entradas			
	Influente		
Agua (L)	663.26	663.26	Tap water {RoW}|tap water production, underground water with disinfection |Cut-off, U
DQOinf (kg)	0.60	0.60	COD (Chemical Oxygen) Demand), MX
Amonio (kg)	0.0215	0.0215	Ammonium nitrate
Fosfato (kg)	0.0095	0.0095	Phosphate, MX
Sólidos suspendidos (kg)	0.1095	0.1095	Suspended solids, unspecified
Energía eléctrica (kWh)	12.42	11.74	Electricity, low voltage {MX}| electricity voltage transformation from medium
Salidas			
	Efluente (Vertidos al agua)		
DQOef (kg)	0.180	0.0477	COD (Chemical Oxygen Demand), MX
Amonio (kg)	0.056	0.0018	Ammonium nitrate
Fosfatos (kg)	0.0263	0.0013	Fosfato, MX
Sólidos suspendidos (kg)	0.0361	0.012	Suspended solids, unspecified
	Lodos (Sólidos Vertidos al suelo)		
Proteínas (kg)	00.0005	0.0031	Waste, unspecified
Nitrógeno (kg)	0.00064	0.0003	Nitrogen, MX
Fósforo (kg)	0.00084	0.0004	Phosphorus
Óxido de potasio (kg)	0.00001	0.00005	Potassium
Grasas (kg)	0.00013	0.00068	Waste, unspecified
	GEI (Emisiones al aire)		
Metano (kg)	0.085	-	Methane
Dióxido de carbono (kg)	0.139	0.422	Carbon dioxide

En la tabla 2 se observa que, en el flujo correspondiente al influente, la carga de los parámetros fue idéntica en ambos sistemas puesto que se evaluó su equivalencia. En cuanto al consumo eléctrico, la demanda del reactor UASB fue mayor en 5.5%. Esto debido a que la bomba que alimenta al influente operaria las 24 horas al día, a diferencia que en el SBR donde las bombas operarían menos de una hora diaria.

Con respecto a los flujos de salida, las eficiencias de remoción del SBR fueron mayores a las del UASB, teniendo como resultado menores cargas de contaminantes en el efluente del SBR (Tabla 2). En contraste con este flujo estuvieron los sólidos en los lodos generados por los sistemas que fueron menores en el reactor UASB, ya que su rendimiento celular fue aproximadamente 4 veces menor que el del SBR.

Finalmente, el reactor UASB al involucrar un tratamiento anaerobio, la materia orgánica es convertida principalmente en CH_4 y CO_2 a diferencia de los tratamientos aerobios donde como producto final se tiene CO_2, teniendo como consecuencia que el SBR no presentase carga de CH_4 y que la carga de CO_2 fuese mayor que la del UASB (Tabla 2).

3.3. Evaluación del impacto de ciclo de vida

En la Tabla 3, se presentan los resultados asociados al proceso de operación de los sistemas UASB y SBR. En esta, se observa que el SBR presentó el menor impacto ambiental pues su contribución fue menor en 17 de las 18 categorías.

TABLA 3. Resultados de caracterización de impactos ambientales en el ciclo de vida de un reactor con base en el flujo de referencia.

Categoría	Unidades	Sistema	
		UASB	SBR
Calentamiento global	kg CO_2 eq	0.00135	0.00097
Agotamiento de la Capa de Ozono	kg CFC11 eq	0.000173	0.00016
Radiación ionizante	kBq Co-60 eq	0.00123	0.00116
Formación de ozono	kg NOx eq	0.000656	0.00062

Formación de partículas finas	kg PM2.5 eq	0.000581	0.00055
Formación de ozono fotoquímico	kg NOx eq	0.00077	0.00073
Acidificación terrestre	kg SO_2 eq	0.00060	0.00057
Eutrofización de agua dulce	kg P eq	0.049	0.0317
Eutrofización marina	kg N eq	4.08E-5	4.58E-5
Ecotoxicidad terrestre	kg 1,4-DCB	0.00061	0.00058
Ecotoxicidad de agua dulce	kg 1,4-DCB	0.00593	0.00562
Ecotoxicidad de agua marina	kg 1,4-DCB	0.0046	0.00436
Toxicidad humana cancerígena	kg 1,4-DCB	0.0197	0.0187
Toxicidad humana no cancerígena	kg 1,4-DCB	0.00011	0.00011
Uso del suelo	m^2 a crop eq	7.54E-6	7.1E-6
Escasez de recursos minerales	kg Cu eq	3.22E-8	3.06E-8
Escasez de recursos fósiles	kg aceite eq	0.00245	0.00232
Consumo de agua	m^3	0.00255	0.00254

Para analizar los resultados obtenidos, se consideraron las categorías de: calentamiento global (CG), acidificación terrestre (AT), ecotoxicidad terrestre (ECT), eutrofización de agua dulce (EUAD) y toxicidad humana cancerígena (THC). Con base en estas categorías, en la Figura 2, se presenta la comparación del impacto del reactor UASB respecto al SBR y, posteriormente, en la Tabla 3 se presentan las principales sustancias y procesos que contribuyeron a las categorías.

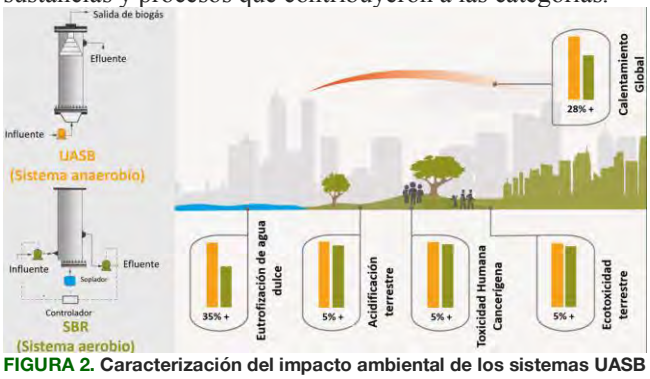


FIGURA 2. Caracterización del impacto ambiental de los sistemas UASB y SBR.

TABLA 4. Principales procesos y sustancias que contribuyeron a las categorías de impacto.

Categoría de impacto	Procesos de Ecoinvent asociados	Sustancias de Ecoinvent asociadas
CG	Consumo de energía eléctrica y GEI emitidos por la operación de los sistemas	**UASB:** Dióxido de carbono y metano **SBR:** Dióxido de carbono
AT	Consumo de energía eléctrica	Dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno
EUAD	Agua residual	Demanda química de oxígeno y fosfato
ECT	Consumo de energía eléctrica	Cobre y vanadio
THC	Consumo de energía eléctrica	Emisión al agua y suelo de Cromo IV y níquel

Calentamiento global: los principales procesos que contribuyeron a la categoría fueron el consumo de electricidad de los sistemas y los GEI emitidos por los productos de su operación, que tuvieron como contaminantes al CO_2 y CH_4 (Tabla 4). En este sentido, el reactor UASB presentó el impacto más alto (Fig. 2) debido a que su consumo eléctrico fue mayor al del SBR (Tabla 2). Y, adicionalmente, el sistema emitió CH_4 como resultado de la conversión de la materia orgánica presente en el AR, compuesto con potencial de CG 28 veces mayor al CO_2 [1] y que el SBR no produjo.

Acidificación terrestre: la principal aportación a la categoría fue causada por las emisiones de SO_2 y NOx (precursores del ácido sulfúrico y nítrico) (Tabla 4), las cuales se atribuyen al proceso de consumo de energía eléctrica de los sistemas, ya que para la producción de electricidad se combustionan diferentes tipos de combustibles fósiles produciendo estos compuestos. La mayor carga ambiental (5%+) una vez más se asoció al reactor UASB puesto que su consumo eléctrico fue mayor en 5% (Tabla 2).

Eutrofización de agua dulce: fue la categoría en que los sistemas presentaron mayor disparidad en sus resultados, siendo el reactor UASB el que obtuvo una mayor carga ambiental (Fig.2). Este resultado fue de esperarse teniendo en cuenta dos razones:1) su remoción de DQO fue menor en 12% que la del SBR y este parámetro, como se observa en la Tabla 4 fue la principal sustancia de la base de datos de Ecoinvent asociada a la eutrofización y 2) el reactor no presentó remoción de fosfato, al contrario, su carga se incrementó en el efluente, siendo este el segundo compuesto con mayor contribución en la categoría.

Ecotoxicidad terrestre y toxicidad humana cancerígena: para ambas categorías, el potencial de toxicidad dependió de los metales liberados en el aire, agua y suelo que, en este caso, fueron cobre, níquel, vanadio y cromo IV en el agua (Tabla 4), compuestos asociados a la producción de electricidad por combustión de petróleo y a la fundición de concentrados de cobre implementados en la elaboración de cátodos para los componentes eléctricos y electrónicos utilizados en las centrales de producción de electricidad, que, a pesar de que no ser una entrada del ICV se encuentran asociados al consumo de energía eléctrica de los sistemas.

3.4. Interpretación de resultados

Con base en los resultados arrojados en evaluación de ACV se reconocen dos puntos críticos: 1) la principal contribución al análisis fue el consumo eléctrico de los sistemas y 2) los componentes que principalmente contribuyeron a la EUAD fueron la DQO y fosfato en el efluente, en especial en el reactor UASB. En este sentido, es necesario recuperar el metano producido por el reactor UASB, esto con la finalidad de disminuir su potencial de CG y, así mismo compensar parte del consumo eléctrico demandado por el sistema Adicionalmente, para ambos sistemas se podría evaluar la posibilidad de utilizar energías limpias para su operación. Respecto al punto crítico de la EUAD, se requiere incluir un escenario para el reactor UASB en donde se apliqué un postratamiento viable en el que se recupere el fosfato en función de la composición del efluente, esto con la finalidad de obtener valiosos recursos tales como nutrientes, que contribuyan a un modelo de Economía Circular.

3. CONCLUSIONES

El SBR es una tecnología eficiente, la cual, puede considerarse como la opción más sostenible ambientalmente al compararse con el UASB.

El desempeño ambiental del UASB podría mejorar de recuperar el metano para la del consumo eléctrico demandado por el sistema o como aprovechamiento energético en forma de calor.

Resulta necesario aplicar un postramiento al efluente del UASB en cual se remuevan los nutrientes presentes, ya que en la gestión del tratamiento de aguas residuales debe considerar el agua, la energía y los nutrientes como recursos para reciclar en lugar de desechos para separar.

REFERENCIAS

[1]. Noyola A, Morgan J and Guereca L, *Selección de Tecnologías para el Tratamiento de Aguas Residuales Municipales: Guía de Apoyo para Ciudades Pequeñas y Medianas* (2013).

[2]. International Organization for Standardization (ISO), *"ISO 14040-Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework." (2006).*

[3]. Cid D, *Tratamiento de agua residual municipal mediante un biorreactor anaerobio de membrana a escala piloto*, Universidad Nacional Autónoma de México (2007).

[4]. Rojas U, *Tratamiento de aguas grises con lodos aerobios granulares en reactores de lote secuenciado*, Universidad Autónoma Metropolitana (2018).

[5]. Salazar M, *Influencia del tiempo de retención hidráulica en el desempeño y taponamiento de un reactor UASB acoplado a una membrana externa de ultrafiltración*, Universidad Nacional Autónoma de México (2011).

[6]. Metcalf and Eddy, *Ingeniería de las aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización*. McGraw Hill, 5 Edition (2015).

[7]. Gallagher J and Gill L, *The Life Cycle Environmental Performance of On-Site or Decentralized Wastewater Treatment Systems for Domestic Homes*, Water, 13: 2542 (2023). 10.3390/w13182542.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-033

Producción de etanol a partir de glucosa: modelado matemático

J.C. García Martínez [a*], J.M. Jacinto Nava [a], M.T. Hernández Botello [a], D.M. Hernández Martínez [a], G. Chávez-Esquivel [b], J.A. Colín-Luna [c], M.M. González-Brambila [c]

[a] Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Biofísica. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala S/N, Colonia Santo Tomás. Delegación Miguel Hidalgo, C.P. 11340. México, Ciudad de México.

[b] Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Av. San Pablo 180, Colonia Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02200, México.

[c] Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Energía, Área de Análisis de Procesos, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa, CP. 02200, México, D. F.

Autor de correspondencia: Julio César * jcgarciam@ipn.mx.

RESUMEN Actualmente, la producción de energía a partir de combustibles fósiles genera una gran contaminación. Por ello, se han buscado alternativas a estos combustibles que sean menos contaminantes, como los biocombustibles, los cuales se pueden producir a partir de glucosa, para esto se requieren microorganismos de ingeniería metabólica para consumir azúcares y mejorar la viabilidad del proceso. En este trabajo se evaluó la producción de etanol a partir de glucosa con la cepa Saccharomyces Cerevisae (*S. cerevisiae*) de forma teórica. Se realizó un análisis del biorreactor de tanque agitado en continuo (BTAC) para la producción de etanol. Este se presenta como una alternativa para disminuir el impacto ambiental, se consideró el balance de materia y energía utilizando el método de Runge Kutta de cuarto orden y con la función ode45 utilizando Matlab para la resolución de las ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas.

PALABRAS CLAVE: Etanol, Biorreactor, glucosa, modelado, Runge Kutta.

1. Introducción

La producción de etanol por fermentación a partir de glucosa puede comenzar a entenderse con la propuesta de Gay-Lussac como:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_5H_5OH + 2CO_2 \qquad (1)$$

De aquí se puede calcular el rendimiento teórico de etanol a partir de glucosa, el cual es del 51.1% en peso. Sin embargo, esta reacción no considera los distintos procesos que se llevan a cabo en el crecimiento de las células [1]. Es por ello por lo que la producción de etanol (P) por microorganismos puede expresarse mejor de la siguiente manera [2]:

$$glucosa + nutrientes \ células\ que\ catalizan \rightarrow etanol\ (P) + células(X) + subproductos \qquad (2)$$

Las vías exactas por las cuales ocurre la transformación de glucosa a etanol, así como los subproductos, varían según el microorganismo empleado, pero todas las rutas eventualmente llevan a la transformación del piruvato a acetaldehído por acción de la enzima piruvato descarboxilasa (PDC) y la posterior reducción del acetaldehído a etanol por la enzima alcohol deshidrogenasa (ADH) como se observa en la Figura 1 [3].

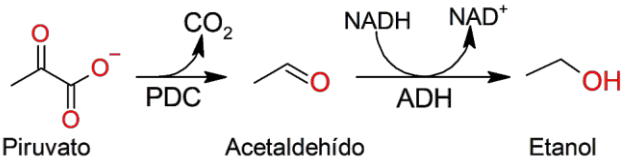


Figura 1. Reacciones de la fermentación alcohólica.

De todos los microrganismos capaces de fermentar carbohidratos para formar etanol, dos son los que reciben mayor atención por sus características: *Saccharomyces cerevisiae* (*S. cerevisiae*) y *Zymomonas mobilis* [3]. La *S. cerevisiae* es una levadura facultativa conocida comúnmente como *levadura de panificación* o *levadura de cerveza*. Es uno de los microorganismos con más aplicaciones biotecnológicas además de ser un organismo modelo para eucariotas. Al igual que otras levaduras, se encuentra comúnmente en frutas maduras [4]. La vía principal por la que *S. cerevisiae* asimila la glucosa y otros carbohidratos es la vía glicolítica Embden-Meyerhof-Parnas (EMP), en la cual por cada molécula de glucosa, se producen dos de piruvato, que después pasa a etanol en condiciones anaerobias (Figura 2). Esto genera dos moléculas de ATP que deben usarse para el crecimiento o mantenimiento de la levadura, evitando así la inhibición de la enzima PFK, por lo que la producción de etanol está acoplada al crecimiento celular [3].

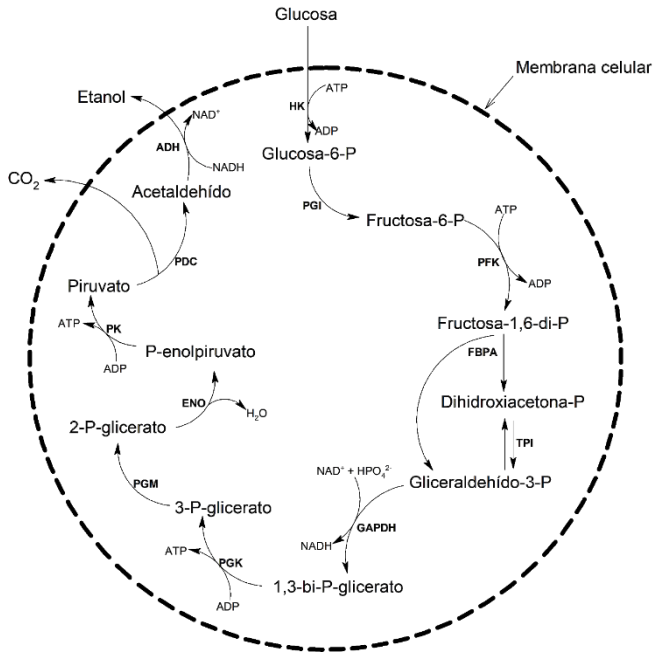


Figura 2. Ruta bioquímica de la fermentación de glucosa a etanol en *S. cerevisiae*. HK: hexocinasa, PGI: fosfoglucosa isomerasa, PFK: fosfofructocinasa, FBPA: aldolasa, TPI: triosa fosfato isomerasa, GAPDH: gliceraldehído-3-fosdato deshidrogenasa, PGK: fosfoglicerato cinasa, PGM: fosfoglicerato mutasa, ENO: enolasa, PK: piruvato cinasa, PDC: piruvato descarboxilasa, ADH: alcohol deshidrogenasa [3].

El pH es un factor para considerar, las levaduras pueden crecer a pH entre 4 y 6. Si pH < 3.5, se puede provocar estrés en las células, además que pH superiores a 5 pueden favorecer la contaminación por Lactobacillus spp., que produce ácido láctico, acético y etanol [3-5]. Así como el coeficiente de transferencia de masa en la interfase gas-líquido considerando el oxígeno.

El efecto inhibitorio del etanol se ha modelado matemáticamente de diversas maneras. El modelo de crecimiento principal es el modelo de Monod mostrado en la ecuación (3). En ella μ_0 representa la velocidad específica de crecimiento máxima en ausencia de etanol, conforme aumenta el etanol μ_0 disminuye y se transforma en μ_i, por ello, los modelos desarrollados se centraron en encontrar la relación entre ambos términos [6]. El modelo de producción sigue un tratamiento parecido usando el modelo de Monod en la mayoría de los casos presentados como se ve en la ecuación (4).

$$\mu = \mu_0 \frac{s}{k_s + s} \qquad (3)$$

$$\upsilon = \upsilon_0 \frac{s}{k'_s + s} \qquad (4)$$

El objetivo del presente trabajo es realizar el estudio para la producción de etanol en función del tiempo realizando el balance de energía, considerando el trabajo de Pachauri et al. [7], en primer lugar se muestran los resultados de las concentraciones de todos los compuestos y las temperaturas en función del tiempo. Además, se varió la temperatura de entrada al reactor, así como la concentración inicial de la glucosa y por último, el coeficiente de transferencia de masa para cuantificar su efecto en la producción de etanol.

2. METODOLOGÍA TEÓRICA

En la Figura 3 se presenta el diagrama esquemático del biorreactor en continua para el cual se hizo el balance de materia y de energía, así como se presentan las variables utilizadas en el presente trabajo.

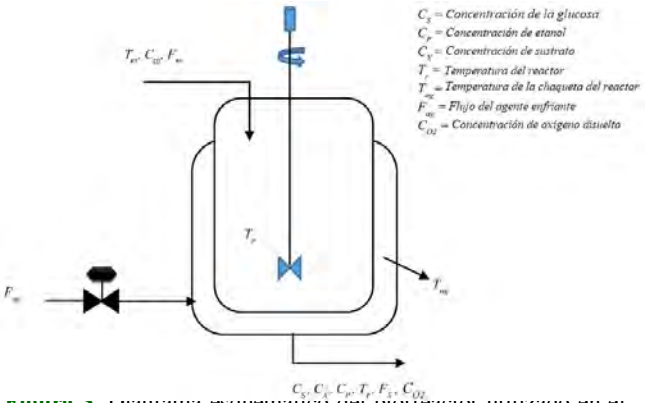


Figura 3. Diagrama esquemático del biorreactor utilizado en el balance de materia y de energía.

El problema se resolvió como un problema de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas que se presentan en la Tabla 1. Donde C_i representa la concentración del componente i-esimo (X: biomasa, S: sustrato, P: producto etanol, y O_2: oxígeno). Además, se muestra la ecuación de Monod modificada de acuerdo con la cinética de Michaelis-Menten. Para la resolución de las ecuaciones diferenciales en Matlab, en primer lugar se utilizaron los valores mostrados en el apéndice A. Se muestra la cinética de Monod (ecuación (5)), así como las ecuaciones para el balance de masa de la biomasa (ecuación (6)), la del producto (ecuación (7)), la del sustrato (ecuación (8)) y la expresión del oxígeno disuelto (ecuación (9)), además, se presenta la expresión de la concentración del oxígeno disuelto (ecuación (10)), que

mediante la ecuación (11) se consideraron los términos que se requieren para determinar los valores de la $\sum H_i I_i$. También mediante la ecuación (12) se obtuvo el coeficiente de transferencia de masa y utilizando la ecuación (13) se obtuvo la velocidad de reacción para el O_2. Ya por último, utilizando las ecuaciones (14) y (15) se presentan el balance de energía para la temperatura del reactor y de la chaqueta, respectivamente. Cabe mencionar que se modificaron algunos parámetros como por ejemplo: la temperatura de entrada en el reactor, el coeficiente de transferencia de masa, la concentración de entrada de la glucosa y el pH.

Tabla 1. Ecuaciones utilizadas para la solución del RTAC.

Ecuación	Balance para biomasa	
Cinética de Monod modificada	$\mu = \mu_o \frac{C_S}{K_S + C_S} e^{-K_1 C_P}$	(5)
Biomasa (X)	$\frac{dC_X}{dt} = \mu_X C_X \frac{C_S}{K_S + C_S} e^{-K_P C_P} - \frac{F_e C_X}{V}$	(6)
Producto (P): etanol	$\frac{dC_P}{dt} = \mu_P C_x \frac{C_S}{K_{S1} + C_S} e^{-K_{P1} C_P} - \frac{F_e C_P}{V}$	(7)
Sustrato (S)	$\frac{dC_S}{dt} = -\frac{1}{R_{SX}} \mu_X C_X \frac{C_S}{K_S + C_S} e^{-K_P C_P} - \frac{1}{R_{SP}} \mu_P C_X \frac{C_S}{K_{S1} + C_S} e^{-K_{P1} C_P} + \frac{F_i C_{S,in}}{V} - \frac{F_e C_S}{V}$	(8)
O_2 disuelto	$\frac{dC_{O_2}}{dt} = (k_l a)(C^*_{O_2} - C_{O_2}) - r_{O_2}$	(9)
Concentración de oxígeno en equilibrio	$C^*_{O_2} = (14.6 - 0.3943\, T_r + 0.00714\, T_r^2 - 0.0000646\, T_r^3) x 10^{-\sum H_i I_i}$	(10)
Donde	$\sum H_i I_i = 0.5 H_{Na} \frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}} \frac{M_{Na}}{V} + 2 H_{Ca} \frac{m_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3}} \frac{M_{Ca}}{V} + 2 H_{Mg} \frac{m_{MgCl_2}}{M_{MgCl_2}} \frac{M_{Mg}}{V}$ $+0.5 H_{Cl} \left(\frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}} + 2 \frac{m_{MgCl_2}}{M_{MgCl_2}} \right) \frac{M_{Cl}}{V} + 2 H_{CO_3} \frac{m_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3}} \frac{M_{CO_3}}{V} + 0.5 H_H 10^{-pH} + 0.5 H_{OH} 10^{-(14-pH)}$	(11)
Coeficiente de transferencia de masa	$k_l a = (k_l a)_0\, 1.024^{T_r - 20}$	(12)
Velocidad de reacción para el O_2	$r_{O_2} = \mu_{O_2} \frac{1}{Y_{O_2}} C_x \frac{1000 * C_{O_2}}{K_{O_2} + C_{O_2}}$	(13)
Balance de masa para "temperatura del reactor"	$\frac{dT_r}{dt} = \frac{F_i (T_{in} + 273)}{V} - \frac{F_e (T_r + 273)}{V} + \frac{r_{O_2} \Delta H_r}{32\, \rho_r C_{heat,r}} - \frac{K_T A_T (T_r - T_{ag})}{\rho_r C_{heat,r} V}$	(14)
Balance de masa para "temperatura de la chaqueta"	$\frac{dT_{ag}}{dt} = \frac{F_{ag}}{V_j} (T_{in,ag} - T_{ag}) + \frac{K_T A_T (T_r - T_{ag})}{V_j \rho_{ag} C_{heat,ag}}$	(15)

Estas ecuaciones acopladas se resolvieron utilizando el programa Matlab con la instrucción ode45, que utiliza el método de Runge Kutta de cuarto orden.

3. RESULTADOS

En primer lugar, se muestran los resultados de los valores del producto de interés etanol (C_P), biomasa ((C_X)), sustrato ((C_S)), y la concentración de oxígeno (C_{O_2}) (Figura 4). Se puede observar el aumento de la producción de etanol, así como la biomasa. También se ve la disminución del sustrato debido al consumo de la reacción, además, se observa la disminución de la concentración del O_2. Además, se observa que la temperatura del reactor empieza en 30 °C para terminar en aproximadamente 38 °C, mientras que la temperatura de la chaqueta del reactor comenzó a una temperatura de 26 °C y terminó en 36 °C.

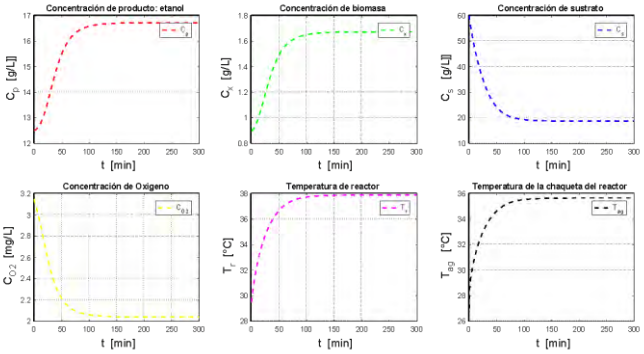


FIGURA 4. Variación de la concentración de etanol (C_p), biomasa (C_x), sustrato (C_S) y la concentración del O_2 $\left(C_{O_2}\right)$, temperatura del reactor (T_r) y temperatura de la chaqueta del reactor (T_{ag}) en función del tiempo y pH = 6.

En la Figura 5 se presentan los resultados de las concentracio-nes a diferentes valores de la concentración inicial del etanol. Se observa que la concentración del etanol presentó una mayor producción a una concentración de 70 g/L, mientras que la biomasa se disminuyó a esta misma concentración. Asimismo, las concentraciones del sustrato y del oxígeno presentaron los valores máximos a una concentración de 70 g/L. Por último, al considerar las temperaturas del reactor y de la chaqueta, no presentó cambios apreciables, presentaron los valores máximos a una concentración de 50 g/L.

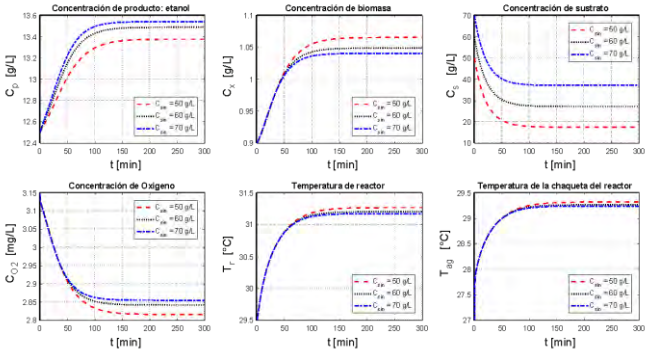


FIGURA 5. Variación de la concentración de etanol, biomasa, sustrato y la concentración del O_2 en función del tiempo y pH = 6. Se modificó concentración inicial de la glucosa.

Otro parámetro importante que se modificó fue el coeficiente de transferencia de masa (ecuación 12), en la Figura 6 se observan estos resultados. Con un valor de $(k_I a)_0 = 48^{-1}$ la concentración del etanol, la de la biomasa y la del oxígeno, presentaron los valores máximos de producción y consumo, por lo que se le atribuye que hay una mayor transferencia de masa, mientras que la concentración del sustrato presentó un menor consumo. Por último, al tener este mismo valor de $(k_I a)_0 = 48^{-1}$ se presentó una mayor temperatura, esto puede ser debido a que hay una menor resistencia a la transferencia de masa.

FIGURA 5. Variación de la concentración de etanol, biomasa, sustrato y la concentración del O_2 en función del tiempo a un pH = 6. Se modificó el coeficiente de transferencia de masa.

6. CONCLUSIONES

Se han obtenido las concentraciones del etanol, la biomasa, sustrato, del O_2 y las temperaturas del reactor y de lachaqueta a un valor de pH = 6 y se han obtenido resultados de acuerdo con lo reportado en el trabajo de Pachauri et al. [7]. Además, se modificó la concentración inicial de la glucosa, presentando los valores máximos de la producción del etanol a un valor de 70 g/L. Por último, al modificar el coeficiente de transferencia de masa cuyo valor fue $(k_I a)_0 = 48^{-1}$ presentó la mayor producción del etanol, esto se le atribuyó a la menor resistencia a la transferencia de masa.

APÉNDICE

En la Tabla A1 se presentan los valores de las constantes, así como los parámetros de entrada el reactor.

TABLA A1. Variables y valores utilizados en el presente trabajo.

Variable	Significado	Valor	Unidades
μ_X	Tasa de crecimiento específica máxima	0.35	$\frac{1}{h}$
μ_P	Tasa máxima de fermentación específica	1.79	$\frac{1}{h}$
V	Volumen total del medio de reacción	1,000	L
K_S	Constante de crecimiento del sustrato	1.03	$\frac{g}{L}$
K_P	Constante de la inhibición del crecimiento por el etanol	0.139	$\frac{g}{L}$
F_e	Flujo de salida	51	$\frac{1}{h}$
F_i	Flujo de entrada	51	$\frac{1}{h}$
$C_{S,en}$	Concentración del flujo de entrada de glucosa	60	$\frac{g}{L}$
K_{S1}	Constante del término del sustrato para la producción del etanol	1.68	$\frac{g}{L}$
K_{P1}	Constante de inhibición de la fermentación por etanol	0.07	$\frac{g}{L}$
R_{SX}	Proporción de células producidas por glucosa consumida para el crecimiento	0.067	Adimensional
R_{SP}	Proporción de etanol producido por glucosa consumida para la fermentación	0.435	Adimensional
H_{Na}	Iónico específico de ion Na	−0.550	Adimensional
m_{NaCl}	Cantidad de sal inorgánica de NaCl	500	g
M_{NaCl}	Masa molecular de la sal NaCl	58.5	$\frac{g}{mol}$
M_{Na}	Masa molecular del ion Na	25	$\frac{g}{mol}$

H_{Ca}	Iónico específico de ion Ca	-0.303	Adimensional
m_{CaCO_3}	Cantidad de sal inorgánica de $CaCO_3$	100	g
M_{CaCO_3}	Masa molecular de la sal $CaCO_3$	90	$\frac{g}{mol}$
M_{Ca}	Masa molecular del ion Ca	40	$\frac{g}{mol}$
H_{Mg}	Iónico específico de ion Mg	-0.314	Adimensional

Variable	Significado	Valor	Unidades
m_{MgCl_2}	Cantidad de sal inorgánica de $MgCl_2$	100	g
M_{MgCl_2}	Masa molecular de la sal $MgCl_2$	95	$\frac{g}{mol}$
M_{Mg}	Masa molecular del ion Mg	24	$\frac{g}{mol}$
H_{Cl}	Iónico específico de ion Cl	0.844	Adimensional
M_{Cl}	Masa molecular del ion Cl	35.5	$\frac{g}{mol}$
H_{CO_3}	Iónico específico de ion CO_3	0.485	Adimensional
M_{CO_3}	Masa molecular del ion CO_3	60	$\frac{g}{mol}$
H_H	Iónico específico de ion H	-0.774	Adimensional
H_{OH}	Iónico específico de ion OH	0.941	Adimensional
pH	Potencial de hidrogeno	6	Adimensional
T_r	Temperatura del biorreactor	27	°C
$(k_l a)_0$	Producto del coeficiente de transferencia de masa a 20◦C para el área específica de oxígeno y gas	38	h^{-1}
μ_{O_2}	Tasa máxima de consumo específico de oxígeno	0.5	h^{-1}
Y_{O_2}	Factor de rendimiento de biomasa sobre oxígeno	0.97	$\frac{mg}{mg}$
C_X	*Concentración de la biomasa*	0.9	$\frac{g}{L}$
K_{O_2}	Constante de consumo de oxígeno	8.86	$\frac{mg}{L}$
$(k_i a)$	Coeficiente de transferencia de masa para el oxígeno	38 (1024)	Tr-20
C_{O_2}	Concentración disuelta de oxígeno	3.1	$\frac{mg}{L}$
T_{in}	Temperatura del flujo de entrada	25	°C
ρ_r	Densidad	1,080	$\frac{g}{L}$
$C_{heat,r}$	Capacidad calorífica de la masa de reacción	4.18	$Jg^{-1}K^{-1}$
K_T	Coeficiente de transferencia de calor	360,000	$Jh^{-1}m^{-2}K^{-1}$
A_T	Área de transferencia de calor	1	m^3
F_{ag}	Caudal del refrigerante	18	$\frac{L}{h}$
V_j	Volumen de la chaqueta	50	L
$T_{en,ag}$	Temperatura del refrigerante de entrada	15	°C
ρ_{ag}	Densidad	1,000	$\frac{g}{L}$
$C_{heat,ag}$	Capacidad calorífica de la masa de reacción	4.18	$Jg^{-1}K^{-1}$

AGRADECIMIENTOS

J.C. García Martínez agradece a la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del IPN que financiaron el Proyecto. Se agradece a la ENCB por el apoyo recibido para que se lleve a cabo el presente trabajo de investigación y al alumno J.M. Jacinto Nava de servicio social quién ayudó en el tratamiento de datos y en la programación.

REFERENCIAS

[1]. Glazer AN. Nikaido H. (2007) Microbial Biotechnology Fundamentals of Applied Microbiology (2ª ed.). Cambridge University Press.

[2]. Maiorella, B. L., Blanch, H. W., & Wilke, C. R. (1984). Economic evaluation of alternative ethanol fermentation processes. Biotechnology and Bioengineering, 26 (9), 1003–1025.

[3]. Bai F. W., Anderson, W. A., & Moo-Young, M. Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks. Biotechnology Advances, 26 (1), (2008) 89–105. 10.1016/j.biotechadv.2007.09.002

[4]. Webster, J., & Weber, R. (2007). Introduction to Fungi (3a ed.). Cambridge University Press.

[5]. Glazer, A. N., Nikaido, H. (2007). Microbial Biotechnology Fundamentals of Applied Microbiology (2a ed.). Cambridge University Press.

[6]. Luong, J. H. T. (1985). Kinetics of ethanol inhibition in alcohol fermentation. Biotechnology and Bioengineering, 27(3), 280–285. https://doi.org/10.1002/BIT.260270311

[7]. Pachauri, N., Rani, A., Singh, V., "Bioreactor temperature control using modified fractional order IMC-PID for ethanol production". Chemical Engineering Research and Design 122 (2017) 97–112.

Julio César García Martínez. Doctor en Ciencias (Ingeniería Química) por la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) unidad Iztapalapa. Actualmente, pertenezco al Sistema Nacional de Investigadores nivel I. Cuento con 18 artículos publicados JCR, de los cuales 7 son Q1, 3 son Q2 y 5 son Q3, así como uno que está enviado, cabe mencionar que soy autor de correspondencia de 6 artículos, así como dos más de primer autor, en SCOPUS cuento con 174 citas y un factor h = 6. Además, he presentado 58 trabajos en congresos internacionales, 36 trabajos en congresos nacionales. Además, soy co-asesor de un alumno de doctorado en proceso en el posgrado de Ingeniería Química de la UAM unidad Iztapalapa, así como 3 alumnos de maestría titulados en el posgrado de Ingeniería de Procesos de la UAM unidad Azcapotzalco, 13 alumnos de licenciatura titulados. He impartido más de 190 cursos a nivel licenciatura para diferentes carreras, cabe mencionar que los cursos se han impartido en distintas universidades, principalmente en la UAM (distintas sedes; Azcapotzalco, Cuajimalpa e Iztapalapa) y en el Instituto Politécnico Nacional (IPN) (también distintas sedes, ENCB, ESIQIE y UPIBI) y 6 cursos a nivel posgrado en ingeniería de reacciones en la maestría de Ingeniería de Procesos. También, he participado en los comités organizadores del 2º y 3 er congreso de energía. Actualmente, me encuentro como profesor investigador de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas (ENCB) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) de tiempo completo, contratado en el Programa Institucional de Contratación de Personal Académico de Excelencia (PICPAE).

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-034

Momento de inercia en la fisura triangular diagonal cordal de un rotor

Homero Jiménez[1], Benjamín Vázquez[2], José Luis Ramírez[3] Adrian Gustavo Bravo[4], Pedro García[5], Joshua Ilizaliturri[6]

[1,2,3,4,5,6]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02128, México

Autor de Correspondencia: HOMERO JIMÉNEZ (e-mail: hjr@azc.uam.mx).

Este trabajo fue financiado por la Universidad Autónoma Metropolitana bajo el proyecto de investigación EN001-22 denominado EVALUACIÓN DEL EFECTO DE UNA FISURA EN EL COMPORTAMIENTO ELÁSTICO DE UN ROTOR.

RESUMEN La energía mecánica que se pierde en la industria, por rotores operando con alguna fisura, se transforma en acústica y térmica; provocando contaminación del medio ambiente. Caracterizar el comportamiento del rotor es prioritario para predecir y prevenir escenarios indeseables. La fisura en un rotor y la ulterior fractura de éste, con efectos catastróficos para la seguridad de las personas y con impacto negativo en la economía de las naciones, es un problema que por lógica industrial está poco documentado lo que no implica que su frecuencia sea mínima. Como un primer paso para la solución del problema los autores presentamos un método analítico para determinar la reducción del momento de inercia en las secciones transversales de la parte fisurada y cuantificamos el porcentaje promedio de energía que se pierde por tal reducción. La fisura virtual con inclinación a y orientación β se genera en el centro de un rotor de radio r y longitud L usando como herramienta un triángulo isósceles de ancho a y profundidad p. Para cada ciclo del rotor, desde el inicio de la fisura y durante su crecimiento, el cociente ancho entre profundidad permanece constante e igual a 0.2 con el cociente de profundidad entre radio variando de 0.2 a 0.8. Los resultados analíticos se comparan con los obtenidos por medio de simulaciones numéricas, constatando la igualdad entre ambos. Por la exactitud y precisión de los resultados analíticos, éstos pueden utilizarse como elementos de juicio novedosos e importantes en la detección temprana de fisuras en rotores, reduciendo los efectos catastróficos y los impactos negativos mencionados.

PALABRAS CLAVE: Rotor, fisura, inercia, energía.

1. INTRODUCCIÓN

Determinar momentos de inercia en secciones transversales de rotores fisurados es importante para la detección temprana del problema. El interés de la comunidad científica es evidente por la publicación de varios artículos: Nabam y Sandeep coordinaron una revisión cronológica de literatura sobre rotores fisurados, desde 2010 a 2021 [1]. Mo et al. establecieron un modelo de rigidez mejorado de una fisura en un eje compuesto basados en la teoría de capas, considerando la influencia del ángulo de orientación [2]. Mohammad y Fatima establecieron una medida de rigidez efectiva para rotores con fisura transversal [3]. Peter y Robert presentaron un método simple para medir el momento de inercia en rotores sin equipo de laboratorio especializado y sin desarmar la máquina [4]. Joseph et al. estudiaron rotores fisurados sin asumir horizontalidad del plano neutro [5]. Jameel et al. estimaron el efecto de la profundidad de una fisura en la velocidad crítica [6]. Brahim et al. utilizaron un método basado en la reducción de rigidez local para detectar rotores fisurados [7] Ahmed et al. examinaron los efectos de una fisura transversal en la frecuencia de vibración, considerando la variación de rigidez [8] Gang y Chang-Li determinaron la variación de los coeficientes de rigidez en un rotor con fisura transversal semi-elíptica [9]. Homero y Gilberto Domingo determinaron la rigidez de un rotor con fisura triangular transversal, obteniendo su curva elástica y el rango de frecuencias de resonancia [10] Mehdia propuso una simplificación para modelar la fisura en un rotor con base en los cambios de flexibilidad [11].

2. MATERIALES Y METODOS

Las Figuras 1 y 2 muestran los marcos de referencia. Las unidades de longitudes son en milímetros y de los ángulos en radianes.

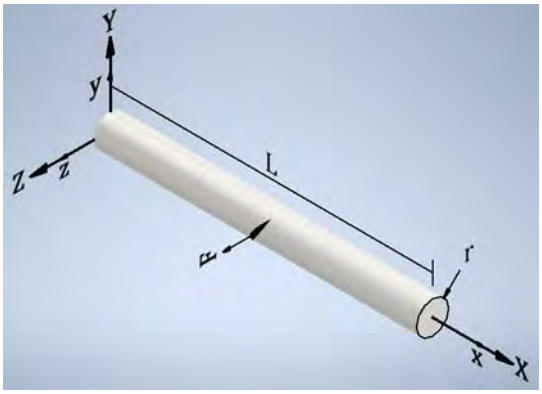


FIGURA 1. Marcos de referencia inercial (X, Y, Z) y fijo al rotor.

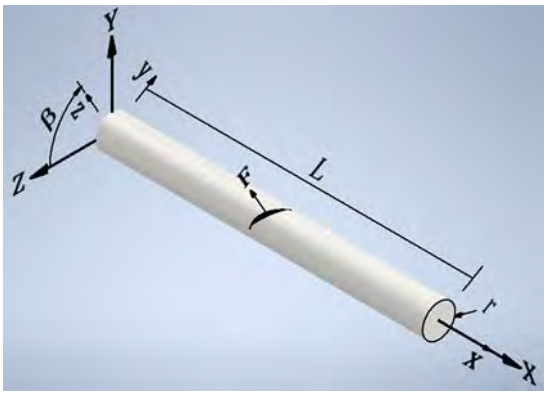


FIGURA 2. Marcos de referencia inercial y fijo al rotor (x, y, z).

En la Figura 1, cuando la orientación de la fisura (β) es cero, ambos coinciden. En la Figura 2, para cualquier valor de β, sus ejes x y X coinciden; sus ejes y y z forman dicho ángulo con los ejes Y y Z, respectivamente. En ambas Figuras se pueden observar la inclinación (α) y la orientación de la fisura. El origen de ambos marcos de referencia coincide con el centro de la circunferencia en el extremo izquierdo del rotor. La fuerza ejercida por la gravedad, la cual no se muestra en las Figuras, siempre actúa en el sentido opuesto del eje Y. El vector F representa la fisura y es siempre perpendicular al plano xy.

2.1 MAQUINADO VIRTUAL DE LA FISURA

El proceso de maquinado se describe para la orientación inicial, mostrada en la Figura 1. La Figura 3 muestra la herramienta usada para dicho maquinado. La Figura 4 muestra la proyección de la fisura sobre un plano localizado entre el observador y el plano xy, con ambos planos separados una distancia igual a $r - p$. La Figura 5 muestra la proyección de la trayectoria de la herramienta.

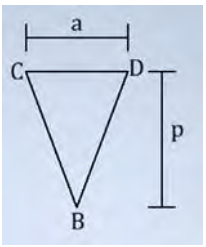


FIGURA 3. Herramienta para maquinado de la fisura.

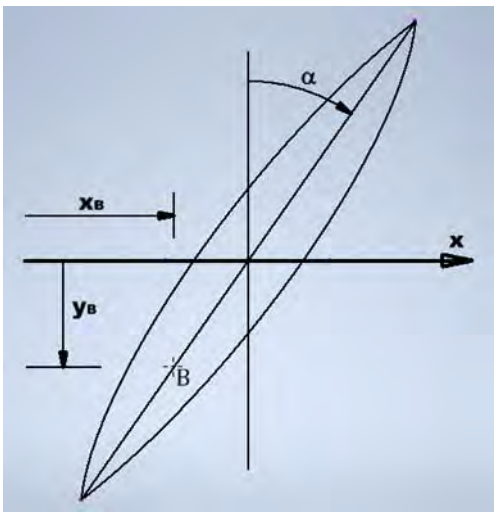


FIGURA 4. Fisura maquinada.

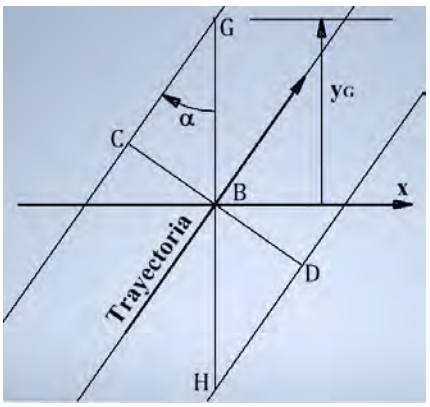


FIGURA 5. Trayectoria de la herramienta para el maquinado de la fisura.

Si a es mayor que p la curva representando al labio superior de la fisura contendría puntos con coordenada x más pequeña que cualquier x_B, esta condición que es poco

probable en una máquina real no está modelada matemáticamente por las relaciones funcionales obtenidas.

2.2 ANÁLISIS CON RESPECTO A *xyz*

De las Figuras 3, 4 y 5; discretizando la fisura con $0 \leq i \leq n$, se obtienen las ecuaciones siguientes.

$$x_B = 0.5L + Tg(\alpha)\sqrt{2rp - p^2}\left(\frac{2i-n}{n}\right), f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}} \quad (1)$$

$$y_{BP} = \sqrt{2rp - p^2}\left(\frac{2i-n}{n}\right), f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}} \quad (2)$$

$$z_{BP} = r - p\ , f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}} \quad (3)$$

$$\underline{GH} = \frac{a}{sen(\alpha)}\ , f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}} \quad (4)$$

Para la orientación general mostrada en la Figura 2, la Figura 6 muestra una sección transversal cualquiera de la fisura del rotor.

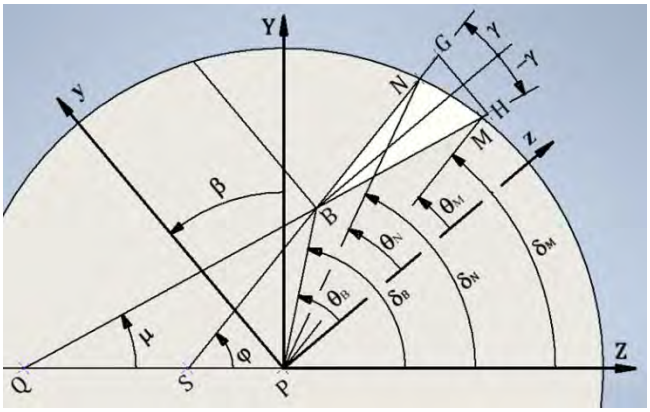


FIGURA 6. Corte transversal de fisura.

De la Figura 6, considerando la ecuación (4).

$$Tg(\gamma) = \frac{0.5a}{psen(\alpha)}\ , f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}} \quad (5)$$

Para obtener las coordenadas de M y N, considere las constantes siguientes.

$$K_1 = 1 + [Tg(\gamma)]^2\ , f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}} \quad (6)$$

$$K_2 = r^2(K_1) - [Tg(\gamma)]^2[(z_{BP})^2]\ , f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}} \quad (7)$$

$$K_3 = 2Tg(\gamma)z_{BP}\ , f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}} \quad (8)$$

Usando las ecuaciones (1) a (8), se obtienen las ecuaciones indicadas a continuación.

$$z_{NB} = \frac{\sqrt{K_2 + K_3 y_{BP} - (y_{BP})^2} - y_{BP}Tg(\gamma) - z_{BP}}{K_1}\ , f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}} \quad (9)$$

$$f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}} y_{NB} = z_{NB}Tg(\gamma),$$
$$f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}} \quad (10)$$

$$z_{NP} = z_{NB} + z_{BP}f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}}, \quad (11)$$

$$y_{NP} = y_{NB} + y_{BP}f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}}, \quad (12)$$

$$z_{MB} = \frac{\sqrt{K_2 - K_3 y_{BP} - (y_{BP})^2} + y_{BP}Tg(\gamma) - z_{BP}}{K_1} f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}}, \quad (13)$$

$$y_{MB} = -z_{MB}Tg(\gamma)f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}}, \quad (14)$$

$$z_{MP} = z_{MB} + z_{BP}f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}}, \quad (15)$$

$$y_{MP} = y_{MB} + y_{BP}f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}}, \quad (16)$$

$$\theta_{BP} = Arc\,Tg\left(\frac{y_{BP}}{z_{BP}}\right) f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}}, \quad (17)$$

$$\theta_{NP} = Arc\,Tg\left(\frac{y_{NP}}{z_{NP}}\right) f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}}, \quad (18)$$

$$\theta_{MP} = Arc\,Tg\left(\frac{y_{MP}}{z_{MP}}\right) f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}}, \quad (19).$$

2.3 ANÁLISIS CON RESPECTO A *XYZ*

De la Figura 6, los valores absolutos de los vectores de posición de BP, MP y NP son invariantes.

$$|R_{BP}| = \sqrt{(z_{BP})^2 + (y_{BP})^2} = \sqrt{(Z_{BP})^2 + (Y_{BP})^2} f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (20)$$

$$|R_{MP}| = rf(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (21)$$

$$|R_{NP}| = rf(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (22)$$

Para obtener la solución, sean los ángulos:

$$\delta_{BP} = \beta + \theta_{BP} f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (23)$$

$$\delta_{NP} = \beta + \theta_{NP} f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (24)$$

$$\delta_{MP} = \beta + \theta_{MP} f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (25)$$

$$\varphi = \beta + \gamma f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (26)$$

$$\mu = \beta - \gamma f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (27)$$

Usando las ecuaciones (20) a (27), se obtienen las siguientes:

$$Z_{BP} = |R_{BP}| cos(\delta_{BP}) f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (28)$$

$$Y_{BP} = |R_{BP}| sen(\delta_{BP}) f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (29)$$

$$Z_{NP} = rcos(\delta_{NP}) f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (30)$$

$$Y_{NP} = rsen(\delta_{NP}) f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (31)$$

$$Z_{MP} = rcos(\delta_{MP}) f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (32)$$

$$Y_{MP} = rsen(\delta_{MP}) f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (33)$$

$$Z_S = \frac{Z_{BP} Tg(\varphi) - Y_{BP}}{Tg(\varphi)} f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (34)$$

$$Z_Q = \frac{Z_{BP} Tg(\mu) - Y_{BP}}{Tg(\mu)} f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (35)$$

2.4. ÁREAS COMPONENTES

Si designamos con A_T al área resultante al sumar o restar triángulos, el área de interés de la cual deseamos obtener el momento de inercia es.

$$A = A_{círculo} - A_{MNP} + A_T f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (36)$$

Para $0 \le i \le 0.5n$ y $\delta_{BP} \le \delta_{MP}$: $A_T = A_{PBN} - A_{PBM} f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}$, (37)

Para $0 \le i \le 0.5n$ y $\delta_{BP} > \delta_{MP}$: $A_T = A_{PBN} + A_{PBM} f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}$, (38)

Para $0.5n \le i \le n$ y $\delta_{BP} \le \delta_{NP}$: $A_T = A_{PBN} + A_{PBM} f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}$, (39)

Para $0.5n \le i \le n$ y $\delta_{BP} > \delta_{NP}$: $A_T = A_{PBM} - A_{PBN} f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}$, (40)

Puesto que el momento de inercia será con respecto al eje Z, es conveniente expresar las áreas A_{PBN}y A_{PBM} en función del área de triángulos con uno de sus lados coincidiendo con dicho eje.

$$A_{PBN} = |A_{PBS} - A_{PNS}| f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (41)$$

$$A_{PBM} = |A_{PMQ} - A_{PBQ}| f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}}, \quad (42)$$

Las ecuaciones (41) y (42) son aplicables para cualquier valor de i así como para cualquier valor de δ_{BP}. Las ecuaciones (36) a (42) pueden justificarse observando las Figuras 7 a 10 y considerando las áreas como vectores.

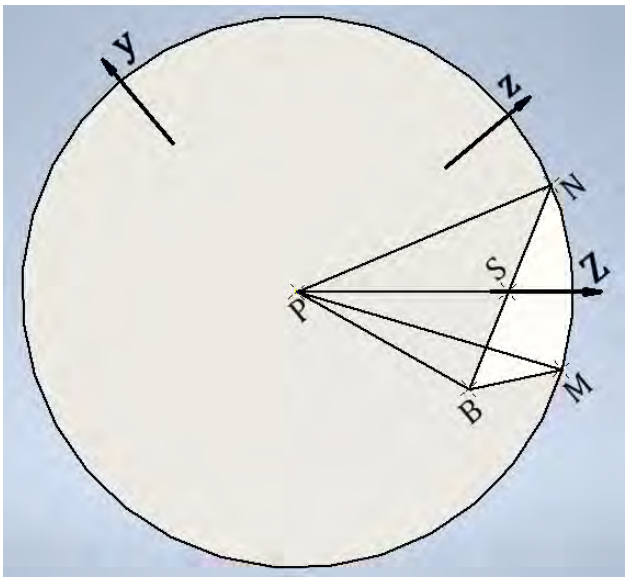


FIGURA 7. Áreas componentes para $0 \leq i \leq 0.5n$ **y** $\delta_{BP} \leq \delta_{MP}$.

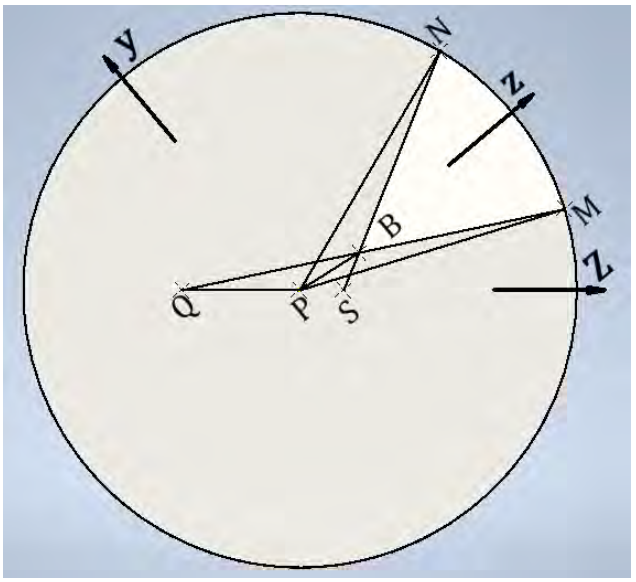


FIGURA 8. Áreas componentes para $0 \leq i \leq 0.5n$ **y** $\delta_{BP} > \delta_{MP}$.

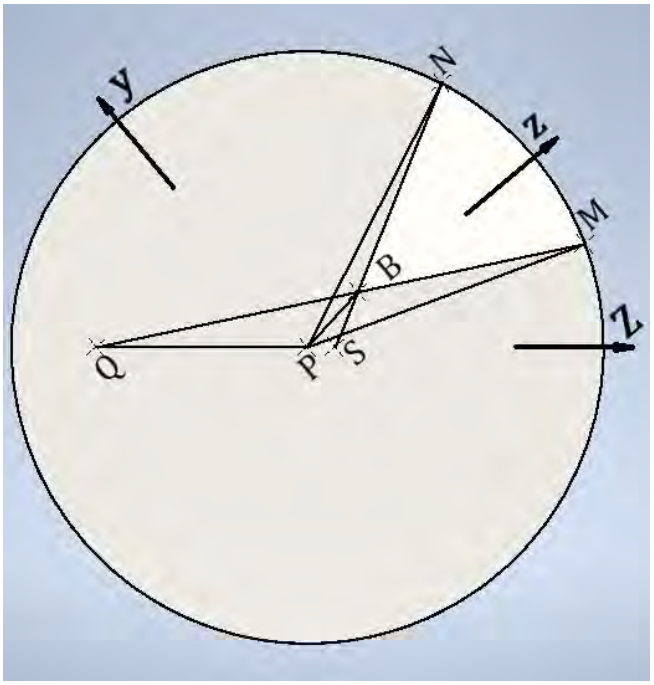


FIGURA 9. Áreas componentes para $0.5n \leq i \leq n$ **y** $\delta_{BP} \leq \delta_{NP}$.

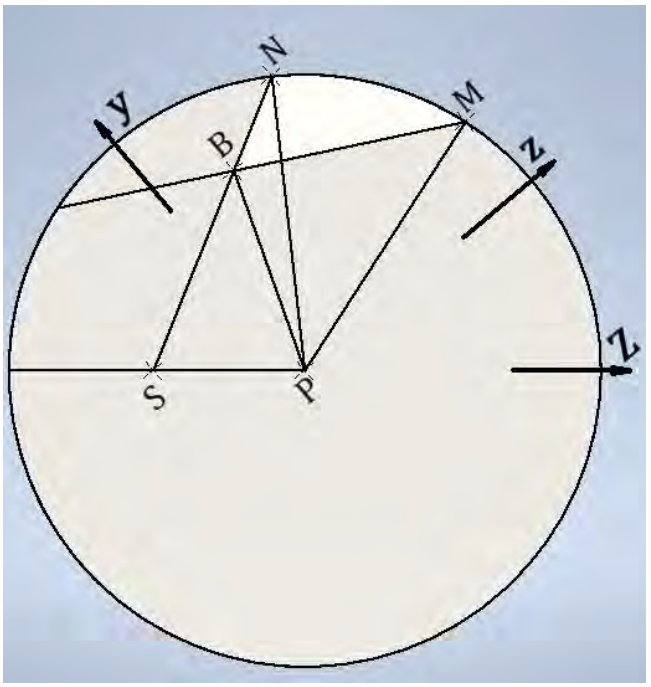


FIGURA 10. Áreas componentes para $0.5n \leq i \leq n$ **y** $\delta_{BP} > \delta_{NP}$.

2.5. MOMENTOS DE INERCIA

Considerando las áreas componentes, los correspondientes momentos de inercia son:

$$I_{MNP} = \frac{r^4}{8}[\delta_{NP} - \delta_{MP} + sen(\delta_{MP})cos(\delta_{MP}) - sen(\delta_{NP})cos(\delta_{<np})]f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}},$$
(43)

$$I_{PBS} = \frac{Z_S(Y_{BP})^3}{12} f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}},$$
(44)

$$I_{PNS} = \frac{Z_S(Y_{NP})^3}{12} f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}},$$
(45)

$$I_{PMQ} = \frac{Z_Q(Y_{MP})^3}{12} f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}},$$
(46)

$$I_{PBQ} = \frac{Z_Q(Y_{BP})^3}{12} f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}},$$
(47)

$$I_{PBN} = |I_{PBS} - I_{PNS}| f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}},$$
(48)

$$I_{PBM} = |I_{PMQ} - I_{PBQ}| f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}},$$
(49)

Las ecuaciones (48) y (49) son aplicables para cualquier valor de i así como para cualquier valor de δ_{BP}. Los momentos de inercia para las secciones transversales de interés son:

Para $0 \le i \le 0.5n$ y $\delta_{BP} \le \delta_{MP}$: $I = \frac{\pi r^4}{4} - I_{MNP} + I_{PBN} - I_{PBM} f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}},$
(50)

Para $0 \le i \le 0.5n$ y $\delta_{BP} > \delta_{MP}$: $I = \frac{\pi r^4}{4} - I_{MNP} + I_{PBN} + I_{PBM} f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}},$
(51)

Para $0.5n \le i \le n$ y $\delta_{BP} \le \delta_{NP}$: $I = \frac{\pi r^4}{4} - I_{MNP} + I_{PBN} + I_{PBM} f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}},$
(52)

Para $0.5n \le i \le n$ y $\delta_{BP} > \delta_{NP}$: $= \frac{\pi r^4}{4} - I_{MNP} - I_{PBN} + I_{PBM} f(x) = \frac{e^{g\,x} - e^{-g\,x}}{e^{g\,x} + e^{-g\,x}},$
(53)

3. RESULTADOS

Para $L = 100$, $r = 5$, $p = 1$, $a = 0.2p$, $\alpha = 0.25\pi$ y $0 \le \beta \le \pi$; se obtiene la Figura 11.

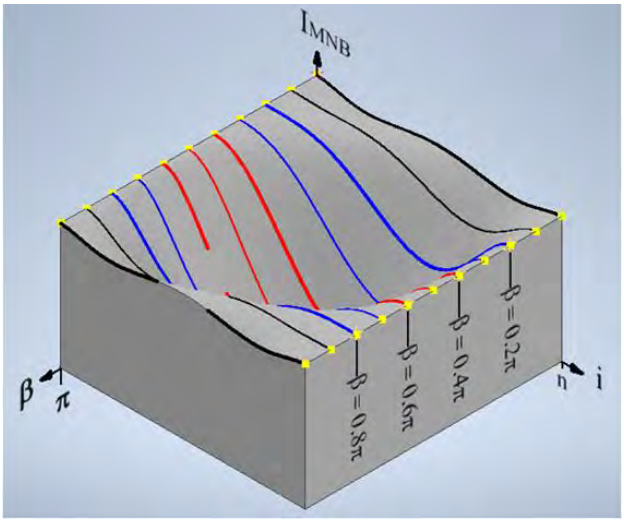


FIGURA 11. Reducción de momentos por presencia de la fisura.

Para los parámetros correspondientes a la Figura 11, con una velocidad angular constante del rotor, considerando el tramo de la fisura, $0 \le \beta \le \pi$ y $1 \le i \le 99$; con un paso igual a un décimo de π para β y con un paso igual a 1 para i, se calculó el porcentaje promedio de energía que se perdió $(PPEP1)$ para cada valor de β. Para los parámetros correspondientes a la Figura 11, cambiando p y a por 4 y 0.8 respectivamente, con una velocidad angular constante del rotor, considerando el tramo de la fisura, $0 \le \beta \le \pi$ y $1 \le i \le 99$; con un paso igual a un décimo de π para β y con un paso igual a 1 para i, se calculó el porcentaje promedio de energía que se perdió $(PPEP2)$ para cada valor de β. Los valores para ambos escenarios se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1. Porcentajes promedio de energía que se perdió

β	PPEP1	PPEP2
0.0π	0.0214553571	1.2621535187
0.1π	0.0514675959	1.4755774485
0.2π	0.1300406572	2.0343285507
0.3π	0.2271623021	2.7249828955
0.4π	0.3057353634	3.2837339977
0.5π	0.3357476022	3.4971579275
0.6π	0.3057353634	3.2837339977
0.7π	0.2271623021	2.7249828955
0.8π	0.1300406572	2.0343285507
0.9π	0.0514675959	1.4755774485
1.0π	0.0214553571	1.2621535187

El promedio de los parámetros PPEP1 fue de 0.1643154685 y el promedio de los parámetros PPEP2 fue de 2.2780646136.

4. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Con las ecuaciones deducidas, contribución del presente trabajo para incrementar la información necesaria en la detección temprana de fisuras en rotores, es posible calcular el momento de inercia de la fisura triangular diagonal cordal, así como las pérdidas de energía correspondientes, para cualquier valor práctico de los parámetros de entrada: longitud y radio del rotor, profundidad y ancho de la herramienta, inclinación y orientación de la fisura. A futuro se investigará el efecto de la fisura triangular diagonal cordal en el comportamiento elástico del rotor fisurado, considerando la reducción local de los momentos de inercia.

RECONOCIMIENTOS

El autor Homero Jiménez agradece el apoyo económico del CONSEJO NACIONAL DE HUMANIDADES CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS correspondiente a su pertenencia al Sistema Nacional de Investigadoras e Investigadores.

REFERENCIAS

[1]. Teyi, N., & Singh, S. (2022). A decadal review of various modelling and analysis of cracked rotors. *Procedia Structural Integrity*, 39, 333-346.

[2]. Yang, M., Xuan, H., Xiong, W., Liu, D., Zhou, Y., & Zhang, W. (2023). Analytical bending stiffness model of composite shaft with breathing fatigue crack. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 30(20), 4280-4290.

[3]. Al-Shudeifat, M. A., & Alhammadi, F. K. (2023). Negative potential energy content analysis in cracked rotors whirl response. *Scientific Reports*, 11(1), 15294.

[4]. Kaššay, P., & Grega, R. (2020). Measuring Mass Moment of Inertia of a Rotor—Two Simple Methods Using no Special Equipment. In Current Methods of Construction Design: *Proceedings of the ICMD 2018* (pp. 303-315). Springer International Publishing.

[5]. Spagnol, J., Wu, H., & Yang, C. (2020). Application of non-symmetric bending principles on modelling fatigue crack behaviour and vibration of a cracked rotor. *Applied Sciences*, 10(2), 717.

[6]. Al Tamimi, A. N. J., Thijeel, P. D. S. J. F., & Draji, A. (2015). *Analytical Investigation of the Dynamics of Cracked Rotors*. (PhD thesis. Baghdad University, Iraq).

[7]. Brahim, B. Abdelhamid, H. & Ahmed, F. (2018). An alternative way to predict the presence of cracks in a rotor by studying its vibrational behaviour. *U.P.B. Scientific Bulletin*, 80.

[8]. Ahmed, F. Abdelhamid, H. & Saimi, A. (2017). *Numerical Study of an Open Cracked Rotor.* En IS2M Laboratory, Faculty of Technology, University of Tlemcen, Algeria de la International Conference on Mechanical, Aeronautical and Industrial Engineering. Paris, Francia.

[9]. Gang G. & Chang-li L. (2016). Stiffness *Variation of a Cracked Rotor with a Semi-Elliptical Front.* In School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, China en International Conference on Sustainable Energy, Environment, and Information Engineering. Bangkok, Thailand.

[10]. Jiménez Rabiela, H., Vázquez González, B., & Alvarez Miranda, G. D. (2016). Analizando la rigidez de un rotor con fisura transversal triangular. *Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica*, (19), 1-10.

[11]. Ghozlane, M. (2015). Dynamic response of cracked shaft in rotor bearing-disk system. In Design and Modeling of Mechanical Systems-II: *Proceedings of the Sixth Conference on Design and Modeling of Mechanical Systems*, CMSM'2015, March 23-25, Hammamet, Tunisia (pp. 615-624). Springer International Publishing.

Área de Investigación Mecánica. Los autores son integrantes del área de investigación mecánica de la Universidad Autónoma Metropolitana,

Unidad Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Ciudad de México, MÉXICO. Núcleo básico integrado por cuatro doctores y un maestro en ciencias; los cinco con especialidad en Ingeniería. Su objeto de estudio son los procesos relacionados con la transformación de la energía, en cualquiera de sus formas, a mecánica. Objetivo: Formular técnicas para mejorar y optimizar el comportamiento estructural de elementos de máquinas sujetos a flexión, vibración, torsión, fatiga, pandeo y/o deformación.

Sus integrantes como conjunto tienen experiencia laboral en empresas prestadoras de servicios, así como en empresas fabricantes de productos; colaborando en diseño, mantenimiento, capacitación, proyecto, asesoría y construcción.

Cuenta con dos modelos de utilidad registrados en el Instituto Mexicano de la Protección Industrial y con dos libros publicados. Reconocimientos de varias empresas e instituciones de educación superior. Sus integrantes pertenecen a asociaciones, colegios, sociedades y academias de ingeniería; tanto a nivel nacional como internacional.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-035

Producción de etanol a partir de residuos agroindustriales por células inmovilizadas de *Saccharomyces cerevisiae*

LUCERO CAROLINA ANTONIO-NARCIZO[1], ARACELI TOMASINI-CAMPOCOSIO[2], HÉCTOR HUGO LEÓN-SANTIESTEBAN[1*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, Departamento de Biotecnología, CDMX, 09340, México

[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02120, México

Autor de Correspondencia: Héctor Hugo León Santiesteban (hels@azc.uam.mx).

RESUMEN La creciente demanda de la disponibilidad de energía como biocombustible y la crisis energética es una preocupación mundial en la actualidad debido a la dependencia de los combustibles derivados del petróleo, que se agotan rápidamente. Combustibles como el bioetanol puede ser producido mediante fermentación de residuos orgánicos con alto contenido de azúcares fermentables por microorganismos facultativos, como la levadura *Saccharomyces cerevisiae*. En el presente trabajo de investigación se muestra la conversión de residuos agroindustriales (piña, sandía, mango y chicozapote) de la zona frutícola de la cuenca del Papaloapan, en el estado de Veracruz en un reactor discontinuo con células de inmovilizadas de *S. cerevisiae*. La producción de bioetanol se evaluó a tres diferentes velocidades de agitación (125, 150 y 175 rpm) con una concentración inicial de azúcares fermentables (glucosa, fructuosa, sacarosa) de 80–110 g/L. Los resultados experimentales mostraron que la velocidad de agitación afectó significativamente la producción de etanol. En las tres condiciones experimentales el consumo de los azúcares fermentables fue superior al 95%, en un periodo de 24-35 horas, alcanzando rendimientos de etanol-sustrato ($Y_{P/S}$) cercanos al teórico. La contracción máxima de bioetanol producida por las células inmovilizadas fue 54.683 ±0.031, 42.713±0.251 y 56.170±0.318 g L^{-1} para las velocidades de agitación de 125, 150 y 175 rpm, respectivamente. La productividad de etanol fue estadísticamente similar a 125 y 175 rpm (2.278-2.340 g L^{-1} h^{-1}) y disminuyó drásticamente a 150 rpm (0.889 g L^{-1} h^{-1}).

PALABRAS CLAVE: Bioetanol, *S. cerevisiae*, residuos agroindustriales, reactor discontinuo.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad nuestro planeta está sufriendo cambios ambientales dramáticos debido a los problemas ambientales que genera la quema de combustibles fósiles, cuyas emisiones liberan gases de efecto invernadero tales como: dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y otros gases que inciden en el aumento de la temperatura global del planeta y la contaminación. El uso de biomasa para la obtención de biocombustibles, como el bioetanol, tiene una importancia notable, y cada vez mayor, ya que es una alternativa viable y ecológicamente amigable [2].

El bioetanol puede ser producido por levaduras, hongos unicelulares microscópicos que tienen características de ultraestructura similares a las células eucariotas, y que pueden metabolizar azúcares de desechos agroindustriales y lignocelulósicos [1].

En México se generan anualmente grandes volúmenes de residuos orgánicos ricos en azúcares fermentables que no son aprovechados. Por ejemplo, en el estado de Veracruz, en la región de cuenca del Papaloapan, se desperdician anualmente 15-30 toneladas de piña, 9 toneladas de sandía, 17 toneladas de mango y una cantidad no estimable de chicozapote debido a diversos factores ambientales que afectan la apariencia física de los frutos disminuyendo su calidad de anaquel. Estos frutos desechados son conocidos como frutos de rezago y regularmente se pudren en los campos de cultivo ocasionando la aparición de plagas. Adicionalmente, durante la temporada de cosecha también se generan grandes volúmenes de residuos lignocelulósicos que en el mejor de los casos son utilizados como forraje para animales.

Con la finalidad de valorizar los residuos generados en los campos de cultivo del estado de Veracruz, la presente investigación tiene como objetivo estudiar el efecto de la velocidad de agitación durante la transformación de los azúcares fermentables de frutos de rezago (piña, mango sandía y chicozapote) en bioetanol utilizando células de *S. cerevisiae* AP1 inmovilizadas en perlas de alginato en un reactor discontinuo.

2. METODOLOGÍA

El microorganismo modelo para la producción de bioetanol fue *S. cerevisiae* AP1; microorganismo aislado previamente de residuos de *Agave* sp. La levadura se inmovilizó en perlas de alginato siguiendo la metodología de Antonio-Narcizo *et al*., [3]. Los azúcares fermentables se extrajeron de 250 g de residuos frutales (mango, sandía, piña y chicozapote) proveniente de la cuenca Papaloapan, Veracruz, por medio de trituración mecánica y filtración.

El medio de producción de bioetanol contenía por litro: 80–110 g de azúcares fermentables, 5 g de peptona, 50 g de xilosa y 1 g de extracto de levadura. El pH del medio se ajustó a un valor de 5.0-5.2 con un amortiguador de acetatos de 0.1 M. El medio de cultivo se esterilizó previo a su uso [4].

El bioetanol se produjo a 30°C en un reactor discontinuo Lambda Minifor con una capacidad nominal de 1.5 L, el cual contenía 700 mL de medio de producción inoculado con 60 g de células inmovilizadas.

Con la finalidad de estudiar el efecto de la velocidad de agitación sobre la producción de bioetanol, el biorreactor se operó a diferentes velocidades de agitación (125, 150 y 175 rpm) utilizando un impulsor Rushton. Durante el periodo de fermentación se tomaron muestras del medio de cultivo para la cuantificación de azúcares fermentables y bioetanol.

Los azúcares reductores se cuantificaron por el método de DNS [5, 6], mientras que los azúcares fermentables y el bioetanol se cuantificaron por cromatografía de líquidos de alta resolución acoplada a un detector de Infrarrojo (HPLC-IR). Se utilizó la ecuación de Gompertz modificada para modelar la producción de bioetanol [3].

La producción de bioetanol se caracterizó a partir la conversión de azúcares (X_S), el rendimiento bioetanol-sustrato ($Y_{P/S}$), la productividad volumétrica (Q_r) y la eficiencia de la fermentación ($\eta(\%)$) [7, 8]. Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de los parámetros de caracterización se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1. Parámetros de caracterización de la fermentación alcohólica

Parámetro	Ecuación	
$X_S(\%)$	$X_S = \frac{S_0 - S_F}{S_0}(100)$	(1)
$Y_{P/S}(g\ g^{-1})$	$Y_{P/S} = \frac{P_F}{S_0 - S_F}$	(2)
$Q_r(g\ L^{-1}h^{-1})$	$Q_P = \frac{P_{max}}{t_F}$	(3)
η (%)	$\eta = \frac{Y_{P/S}}{Y_{th}}(100)$	(4)

Donde S_0 y S_F son las concentraciones de azúcar fermentables (g L^{-1}) al comienzo y al final de la fermentación respectivamente; P_F es la concentración de bioetanol al final del proceso (g L^{-1}); P_{max} es la concentración de bioetanol máxima (g L^{-1}) calculada a partir del modelo de Gompertz modificado; t_F es el tiempo (h) donde se alcanzó la máxima concentración de bioetanol; y Y_{th} es el rendimiento teórico de bioetanol, 0.51 g g^{-1} [8].

3. RESULTADOS

Los residuos frutales generados en la cuenca Papaloapan, Veracruz son una fuente excelente de azúcares con potencial de ser transformados en bioetanol. Además, estos residuos no requieren de ningún pretratamiento químico para la extracción de los azúcares. Sin embargo, el contenido de azúcares reductores y fermentables varía en función de la temporada del año y el grado de putrefacción de los residuos.

En general, la mezcla de residuos frutales (mango, sandía, piña y chicozapote) contenía sacarosa (16-48g L^{-1}), glucosa (27-66 g L^{-1}), fructosa (44-57 g L^{-1}) y azúcares reductores (99-118 g L^{-1}). Para la producción de bioetanol en la presente investigación se utilizó una mezcla que contenía un total de 80-110 g L^{-1} de azúcares fermentables.

La producción de bioetanol con células inmovilizadas de *S. cerevisiae* AP1 se llevó acabo a tres diferentes velocidades de agitación (125, 150 y 175 rpm). En la Figura 1 se muestran los perfiles de consumo de azúcares fermentables durante la producción del biocombustible.

El consumo de azúcares fermentables por las células inmovilizadas de *S. cerevisiae* comenzó desde la inoculación de la levadura al medio de cultivo. A pesar de la gran concentración de azúcares fermentables en el medio no se observó ninguna fase de adaptación de la levadura, a ninguna velocidad de agitación. El consumo de los azúcares fermentables por las células inmovilizadas de *S. cerevisiae* terminó a las 24-35 horas, alcanzando valores de conversión de azúcar (X_S) superiores del 95% (Tabla 2). Las tasas de utilización de azúcares fermentables ($-q_s$) por las células inmovilizadas fueron de 1.519, 1.186 y 1.560 g L^{-1} h^{-1}, para

los tratamientos a 125, 150 y 175 rpm, respectivamente (Tabla 2). La velocidad de agitación no tuvo un efecto significativo sobre el consumo de los azúcares a ninguna velocidad de agitación, sin embargo, afectó la tasa de utilización de los azúcares.

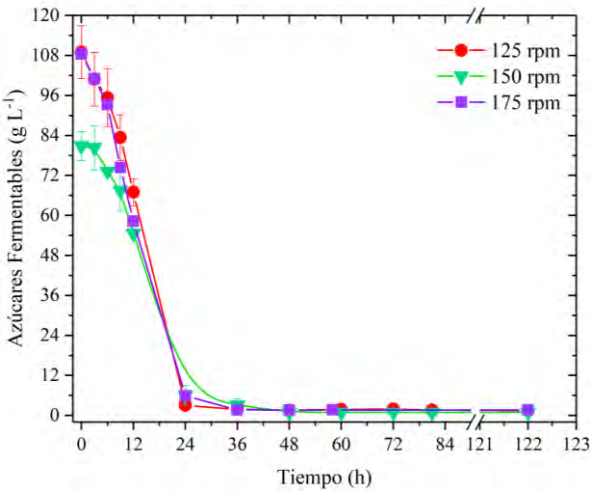


FIGURA 1. Consumo de azúcares fermentables totales durante la producción de etanol a diferentes velocidades de agitación. Datos experimentales de azúcares totales a 125 rpm (●), 150 rpm (▼) y 175 rpm (■).

En la Figura 2 se muestran los perfiles de producción de bioetanol con las células inmovilizadas de *S. cerevisiae* a las diferentes velocidades de agitación.

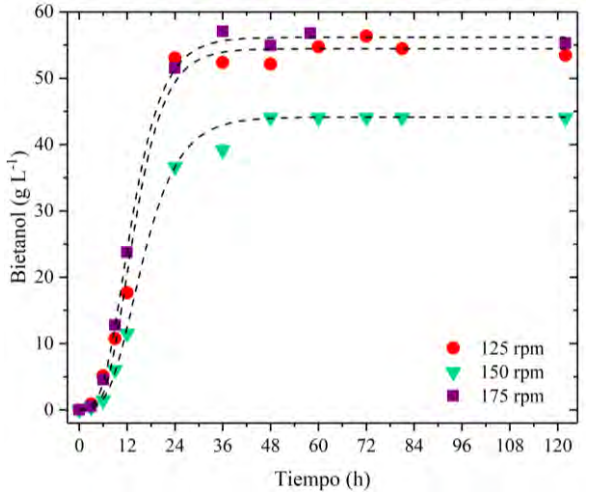


FIGURA 2. Producción de bioetanol por células inmovilizadas de *S. cerevisiae*. Datos experimentales de bioetanol a 125 rpm (●), 150 rpm (▼) y 175 rpm (■). Líneas punteadas representan el ajuste del modelo de Gompertz modificado a los datos experimentales ($R^2 > 0.99$).

Estos perfiles de producción de bioetanol son complementarios a los perfiles de consumo de azúcares fermentables (Figura 1). La máxima producción de bioetanol (P_{max}) se alcanzó a las 24 horas en los reactores operados a 125 y 175 rpm, alcanzando valores de 54.68 y 56.170 g L^{-1}, respectivamente (Tabla 2). En cambio, en el reactor operado a 150 rpm, la P_{max} fue solamente de 42.71 g L^{-1} y se alcanzó a las 35 horas. A pesar de la diferencia de las P_{max} en las diferentes condiciones operativas, los rendimientos bioetanol-sustrato ($Y_{p/s}$) y las eficiencias de fermentación (η) fueron similares (Tabla 2). A 125 y 175 rpm las productividades volumetrías de bioetanol (Q_r) fueron estadísticamente similares, con valores de 2.278 y 2.340 g L^{-1} h^{-1}, respectivamente. En el biorreactor operado a 150 rpm, la Q_r fue 2.6 veces menor, en comparación a las condiciones operativas de 125 y 175 rpm (Tabla 2).

TABLA 2. Parámetros de caracterización de la fermentación alcohólica con células inmovilizadas de *S. cerevisiae* a diferentes agitaciones.

	Velocidad de agitación (rpm)		
Parámetro	**125**	**150**	**175**
S (g L^{-1})	109.017	80.826	108.351
$-q_s$ (g L^{-1} h^{-1})	1.519	1.186	1.560
P_{max} (g L^{-1})	54.683±0.031	42.713±0.251	56.170±0.318
$Y_{p/s}$ (g g^{-1})	0.510	0.725	0.526
Q_r (g L^{-1} h^{-1})	2.278	0.889	2.340
η (%)	99.785	141.903	102.997

rpm = Revoluciones por minuto; S = Azúcares fermentables (g L^{-1}); $-q_s$ = tasa de utilización de azúcares; fermentables (g L^{-1} h^{-1}); P_{max} = Concentración de etanol máxima (g L^{-1}) calculada con el modelo de Gompertz modificado; $Y_{p/s}$= Rendimiento bioetanol-sustrato (g g^{-1}); Qr = Productividad volumétrica de etanol (g L^{-1} h^{-1}); η = Eficiencia de la fermentación (%).

4. CONCLUSIONES

Las frutas de rezago generadas en el municipio de Tres Valles, Veracruz, son un residuo que se produce en grandes volúmenes anualmente, poseen un gran contenido de azúcares fermentables (sacarosa, glucosa y fructosa) y se caracterizan por no necesitar un pretratamiento químico para su utilización en la fermentación alcohólica. Las células inmovilizadas de *S. cerevisiae* en alginato mostraron una alta capacidad fermentativa, y de protección contra el efecto inhibitorio de las altas concentraciones de azúcares y bioetanol. La velocidad de agitación es un parámetro operativo que influye directamente en la producción de bioetanol. Sin embargo, este efecto no se aprecia en todos los parámetros de caracterización de la fermentación. El mayor efecto de la velocidad de agitación se observa en la producción máxima de bioetanol y la productividad volumétrica. A 125 y 175 rpm el comportamiento fermentativo de las células de *S. cerevisiae* inmovilizadas es estadísticamente similar, produciendo 54.68-56.17 g

bioetanol L^{-1} en 24 horas, a una velocidad volumétrica de 2.28-2.24 g L^{-1} h^{-1}. Una velocidad de 150 rpm resulto ser una condición operativa no favorable para la producción de bioetanol en el sistema estudiado.

AGRADECIMIENTOS

Lucero. C. Antonio-Narcizo agradece al CONACYT por la beca No. 1094457 para estudios de posgrado.

REFERENCIAS

[1]. Naik S.N, Goud V.V, Rout P.K. and Dalai A.K, *Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 14, Issue 2, 578–597 (2010). https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003

[2]. Walker G. and Stewart G., *Saccharomyces cerevisiae in the production of fermented beverages*. Beverage 2(4), 30. (2016). https://doi.org/10.3390/beverages2040030

[3]. Antonio-Narcizo L.C, Pérez-Pérez W.D, Tomasini A, García-Martínez J,C and León-Santiestebán H.H, *Ethanol production from Mexican fruit wastes using a new Saccharomyces cerevisiae strain*, Revista Mexicana de *Ingeniería Química*, Vol. 22(1), 1-12, 2023. https://doi.org/10.24275/rmiq/Bio2977

[4]. Antonio-Narcizo, L.C, *Producción de etanol a partir de frutas de rezago en un biorreactor con células inmovilizadas*, Proyecto Terminal en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, (2020).

[5]. Bello-Gil D, Carrera-Bocourt E. and Díaz-Maqueira Y, *Determinación de azúcares reductores totales en jugos mezclados de caña de azúcar utilizando el método del ácido 3,5 dinitrosalicílico*. ICIDCA, *Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, XL*(2),45-50. (2006) AMEXEN 0138-6204.

[6]. Rorke D.C.S and Gueguim K.E.B, *Kinetics of Bioethanol Production from Waste Sorghum Leaves Using Saccharomyces cerevisiae BY4743*. *Fermentation* 3(2), 19 (2017). https://doi.org/10.3390/fermentation3020019

[7]. Srimachai T, Nuithitikul K, O-thong S, Kongjan P and Panpong K, *Optimization and Kinetic Modeling of Ethanol production from Oil Palm Frond Juice in Batch Fermentation*. Energy Procedia, 79, 111-118 (2015). https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.490

[8]. Ostovareh S, Karimi K and Zamani A, *Efficient conversion of sweet sorghum stalks to biogas and ethanol using organosolv pretreatment*. Industrial Crops and Products, 66, 170-177 (2015). https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.023

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-037

Efecto de la temperatura en la sorción de sulfametoxazol por biomasa inactiva de *Rhizopus oryzae* CDBB–H–1877

JUAN JOSÉ BENÍTEZ CORTEZ[1], ARACELI TOMASINI CAMPOCOSIO[2], HÉCTOR HUGO LEÓN SANTIESTEBAN[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02200, México

[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, Departamento de Biotecnología, CDMX, 09340, México

Autor de Correspondencia: Héctor Hugo León Santiesteban (hels@azc.uam.mx).

RESUMEN Los productos farmacéuticos representan una gran parte de los contaminantes emergentes presentes en las aguas residuales de todo el mundo. La remoción de estas moléculas representa un gran desafío, pues debido a las bajas concentraciones en las que se encuentran (microgramos a nanogramos por litro), los métodos convencionales de tratamiento no son suficientes para su remoción, lo que ha permitido que entren en contacto con la naturaleza contaminando suelos, cuerpos de aguas superficiales y subterráneas, así como su bioacumulación en la flora y fauna. Tecnologías para remoción de contaminantes emergentes como la biosorción fúngica resultan ser alternativas muy atractivas, debido a sus bajos costos de obtención. Es por lo descrito anteriormente que en la presente investigación se caracterizó termodinámicamente la sorción del antibiótico sulfametoxazol (SMX) por biomasa no viable de *Rhizopus oryzae*. Los estudios de isotermas se realizaron a pH 4.0. Los datos experimentales analizados revelaron que el modelo lineal ajustó mejor los datos experimentales que los modelos de Langmuir y Freundlich. Así mismo, la sorción de SMX por biomasa fúngica se trata de un proceso espontáneo, endotérmico y es debida a interacciones físicas. A través de un análisis FT–IR de la biomasa del hongo, se determinó que los grupos carbonilo y fosfodiéster pertenecientes a lípidos y fosfolípidos, respectivamente, están ampliamente involucrados en la sorción de SMX.

PALABRAS CLAVE: Sulfametoxazol, biosorción, lípidos, fosfolípidos, *R, oryzae*.

1. INTRODUCCIÓN

El SMX es un antibiótico bacteriostático sintético del tipo sulfonamida, el cual es comúnmente empleado para el tratamiento de infecciones sistemáticas [1]. En los últimos años se ha detectado al SMX en efluentes de aguas residuales hospitalarias, urbanas y de plantas de tratamiento de aguas residuales de la Ciudad de México, lo cual lo ha llevado a considerarse dentro de los contaminantes emergentes (CE) [2, 3]. Los CE disueltos en aguas residuales, en general, no suelen ser removidos completamente y en algunos casos no se eliminan en lo absoluto en las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales (PTAR), debido a que estas instalaciones no han sido diseñadas para su remoción [3]. La biosorción resulta ser un proceso alternativo, viable y económico para remover CE empleando materiales de origen microbiológico como las biomasas fúngicas. Las cuales resultan ser económicamente factibles, ya que son residuos de las industrias fermentativas de gran escala [4].

2. METODOLOGÍA

Preparación del biosorbente. Se utilizó al hongo filamentosos *R. oryzae* CDBB–H–1877 como biosorbente para la remoción de SMX. La biomasa de *R. oryzae* se produjo en reactores de columna de burbujeo con volumen nominal de 1.1 L, inoculando a cada reactor $1x10^6$ esporas mL^{-1} en 700 mL de medio Melin–Norkrans enriquecido [4]. Los biorreactores se alimentaron con un caudal de aire de 740 mL min^{-1} y se incubaron a 30°C durante 24 horas. Después el crecimiento, se desactivó metabólicamente la biomasa con calor húmedo a 121°C. La biomasa producida

se separó del medio de cultivo por filtración al vacío, se secó a 60°C, se pulverizo y tamizó con una malla del número 50 [4]. ***Experimentos de sorción.*** Los estudios de biosorción se llevaron a cabo a 301.15, 303.15, 308.15, 313.15 y 318.15 K, a pH 4.0, a una velocidad de agitación de 200 rpm y concentraciones de SMX de 0 – 2500 µg L^{-1}. Todos los experimentos se realizaron por triplicado. Una vez alcanzado el equilibrio de sorción, se tomaron muestras del sobrenadante para cuantificar la concentración de SMX residual mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) [3]. El SMX residual se consideró como la concentración de SMX al equilibrio (C_e) y se utilizó para calcular las capacidades de sorción en el equilibrio (q_e, µg SMX g biomasa^{-1}) dada por la ecuación (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de SMX [µg L^{-1}] en la fase acuosa, C_e es la concentración de SMX cuantificada en el equilibrio [µg L^{-1}], V es el volumen de la solución de SMX [L] y m es la biomasa de *R. oryzae* [g]. Se utilizaron los modelos no lineares de Langmuir (2) y Freundlich (3), así como el modelo lineal (4) para describir la sorción de SMX por la biomasa fúngica [5–9].

$$q_e = \frac{q_m K_e C_e}{1 + K_e C_e}, \quad (2)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n}, \quad (3)$$

$$q_e = K_L C_e\,, \quad (4)$$

Donde q_m [µg g^{-1}] es la capacidad máxima de sorción, K_e [L μg^{-1}] es la constante de Langmuir, K_F [µg g^{-1}] [L μg^{-1}]$^{1/n}$ es la constante de Freundlich, K_L [L g^{-1}] es la constante constante lineal.

Espectroscopia FT–IR. El espectro FT–IR de la biomasa no viable de *R. oryzae* control (sin SMX) y la resultante después de la sorción, fueron obtenidos utilizando un espectrómetro FT–IR GX (Perkin–Elmer, Shelton, CT, EE.UU.) acoplado a un accesorio ATR DuranSample II. Los espectros fueron un promedio de 16 escaneos de 4,000 a 650 cm^{-1} a una resolución de 2 cm^{-1}.

3. RESULTADOS

Isotermas de sorción. En la Tabla 1 se muestran los parámetros de los modelos de isotermas de sorción de Freundlich y el modelo lineal, así como los parámetros estadísticos obtenidos. La isoterma de Langmuir no se ajustó a los resultados experimentales de sorción ($R^2 < 0.6$). Los valores de la constante n del modelo de Freundlich suelen tomar valores positivos e inferiores a la unidad [10]. Sin embargo, el inverso de la constante $1/n$ puede adquirir valores positivos superiores o inferiores a la unidad, de este modo, cuando $1/n < 1$, la isoterma se considera favorable para la sorción de SMX porque los valores bajos de concentraciones del sorbato, en la fase líquida, dan como resultado a valores altos en la concentración de la fase sólida. Mientras que con valores de $1/n > 1$, la isoterma de sorción se considera desfavorable, ya que se requieren de concentraciones de sorbato en la fase líquida para conseguir que ocurra la sorción en el sorbente [10]. Los valores obtenidos de $1/n$ obtenidos en la biosorción de SMX muestran una gran aproximación a la unidad y cuando $1/n \approx 1$, a la isoterma se le llama isoterma lineal.

TABLA 1. Parámetros de las isotermas de sorción de SMX en biomasa de *R. oryzae* por el modelo Freundlich y el modelo lineal ± desviación estándar (SD).

Modelo de Freundlich			
T [K]	K_F [µg · g^{-1}] · [L · μg^{-1}]$^{1/n}$	$1/n$	R^2
301,15	0.11561 ± 0.09207	1.08062 ± 0.11126	0.98738
303,15	0.33463 ± 0.37833	0.92507 ± 0.17946	0.97028
308,15	0.08306 ± 0.80611	1.14874 ± 0.10075	0.99586
313,15	0.15936 ± 0.04468	0.85004 ± 0.04637	0.98820
318,15	0.00868 ± 0.04468	1.08688 ± 0.04244	0.95641
Modelo Lineal			
T [K]	K_L [L · g^{-1}]	R^2	
301.15	0.20033 ± 0.00933	0.98924	
303.15	0.21101 ± 0.00986	0.98918	
308.15	0.24679 ± 0.01038	0.99123	
313.15	0.26981 ± 0.00953	0.99379	
318.15	0.28992 ± 0.00245	0.99964	

Observando los valores de R^2 del modelo lineal, estos son superiores a los del modelo de Freundlich, por lo que el modelo lineal describe mejor los datos experimentales (Tabla 1). Como se observa en Figura 1, la capacidad de sorción de SMX aumenta con el aumento de la temperatura, fenómeno muy característico de los procesos endotérmicos [8].

Efecto de la temperatura. Para verificar la naturaleza del proceso de sorción, se midió el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG^0), en la entalpía (ΔH^0) y en la entropía (ΔS^0), empleando las ecuaciones termodinámicas estándares (5) y (6):

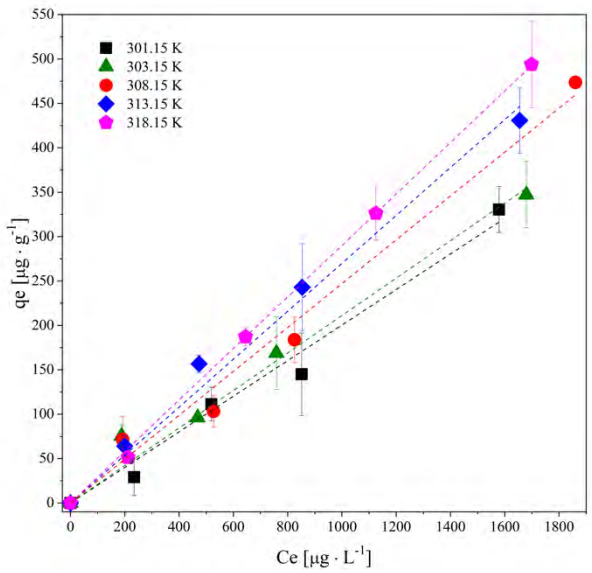


FIGURA 1. Sorción de SMX por biomasa inactiva de *R. oryzae* a diferentes temperaturas. Símbolos sólidos representan los datos experimentales. Líneas puntadas representar el ajuste de la isoterma lineal a los datos experimentales.

$$\Delta G^{\circ} = -RT\ ln\ K_e \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

Donde K_e es la constante de equilibrio del proceso de sorción adimensional [9, 11–12], R es la constante universal de los gases (8.314 $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) y T es la temperatura absoluta [K]. Al realizar un análisis dimensional de las constantes del modelo lineal (K_L) se encontró que sus dimensiones están expresadas como [L $g_{sorbente}^{-1}$], por lo que el emplear K_L como K_e en argumento en la ecuación (5), es un error. Para realizar la corrección se empleó la ecuación (7) de adimensionalización:

$$K_e = K_L \cdot \rho_{solución} \cdot 10^3 \quad (7)$$

Donde K_e es la constante de equilibrio adimensional, K_L [L $g_{sorbente}^{-1}$] es la constante del modelo lineal, $\rho_{solución}$ es la densidad de la solución adsorbente considerada como 1 $g_{sorbente}$ mL^{-1} y 10^3 corresponde al factor de conversión de mL a L.

Los valores calculados de ΔG^0, ΔH^0 y ΔS^0 se muestran en la Tabla 2. Los valores negativos y decrecientes de ΔG^0 sugieren que la sorción de SMX es un proceso de naturaleza no espontánea, la cual se favorece con el incremento de la temperatura (Figura 2) [12], mientras que el ΔH^0 al ser positivo y estar en el rango de los 20 kJ mol^{-1}, sugiere que se trata de un proceso de naturaleza endotérmica y que la sorción de SMX en la biomasa de *R. oryzae* se debe a interacciones físicas [12–13]. Finalmente, ΔS^0 al ser positiva indica que el proceso de desorción es fácilmente reversible [12].

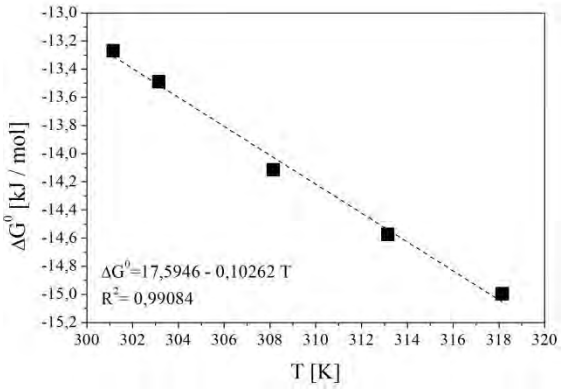


FIGURA 2. Efecto de la temperatura en la sorción de SMX en biomasa de *R. oryzae*.

TABLA 2. Parámetros termodinámicos de la sorción de SMX en biomasa inactiva de *R. oryzae* ± desviación estándar (SD).

T [K]	K_e	ΔG^0, [kJ mol^{-1}] [17]	ΔG^0 vs T [11]	
			ΔH^0, [kJ mol^{-1}]	ΔS^0, [kJ mol^{-1} K^{-1}]
301.15	200.30	-13.269		
303.15	211.00	-13.489		
308.15	247.00	-14.115	17.5946 ± 1.52135	0.10262 ± 0.00493
313.15	269.80	-14.574		
318.15	289.90	-14.996		

FT–IR de la biomasa no viable de R. oryzae. Se determinaron los espectros IR de las biomasas control y la biomasa resultante de los experimentos de sorción a pH 4. En la Figura 3, el intervalo marcado con el **número I** (3440–3100 cm^{-1}), se muestra un pico relacionado al estiramiento del enlace N–H del grupo amida, característico de la quitina/quitosano, ambos carbohidratos [15–16]. Por otra parte, en el intervalo **número II** (2800–3010 cm^{-1}) se muestran cuatro picos, tres de tensiones asimétricas de los enlaces CH_3 asimétrico (~2960 cm^{-1}), CH_2 asimétrico de la cadena del acilglicerol (~2930 cm^{-1}) y CH_3 simétrico (~2870 cm^{-1}); y la última de tensión simétrica de CH_2 (~2850 cm^{-1}), que caracterizan a los lípidos. Mientras que en la región de los 1750–1720 cm^{-1} y a ~1460 cm^{-1} se encuentran la tensión por estiramiento del doble enlace del grupo C=O (de ésteres) y la flexión simétrica del enlace CH_3, respectivamente, las cuales también son señales características de los lípidos [16–

17]. En el intervalo **número III** (1680 – 1540 cm^{-1}), se encuentran dos picos pertenecientes a grupos funcionales de proteínas y quitina, el primero en ~ 1630 cm^{-1} se presenta una tensión del enlace C=O de una amida primaria, el segundo en ~ 1545 cm^{-1}, correspondiente a una flexión del enlace N–H de una amida secundaria [17–18]. El intervalo con el **número IV** (~1265 cm^{-1}), se aprecia un pico relacionado a la tensión asimétrica del enlace P=O del grupo polifosfato, perteneciente a los ácidos nucleicos. Finalmente, el intervalo **número V** (1200 – 900 cm^{-1}) comprende señales de flexión asimétrica de los enlaces C–O–C, C–O–H (~1170 cm^{-1}), así como señales de tensión generados por estiramientos de polisacáridos y flexión de los enlaces C–O y C–C; dominado por vibraciones de los anillos de los carbohidratos C–O–P, P–O–P (1175 – 1125cm^{-1}) [18].

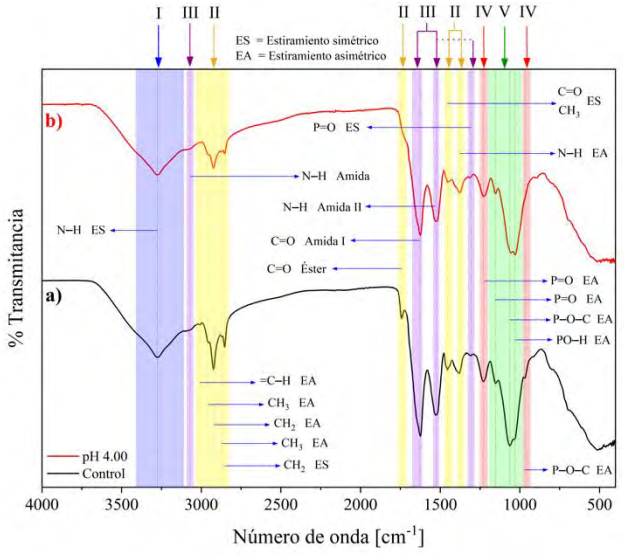


FIGURA 3. Espectro FT–IR de las biomasas de *R. oryzae*. a) Control sin SMX, b) pH 4.00 + SMX.

La disminución o desaparición de señales en los espectros FT-IR de los grupos funcionales presentes en la biomasa de *R. oryzae*, después de la sorción de SMX, indica las posibles macromoleculas relacionadas con la remoción del antibiotico. Los lípidos de la biomasa son los que mayoritariamente contribuyen a la sorción de SMX, ya que todas las señales asociadas a sus grupos funcionales disminuyen, y en el caso del intervalo II a 1743 cm^{-1} y en el intervalo IV a 970 cm^{-1}, desaparecen totalmente (Tabla 3). Mientras que las bandas representantes de los grupos funcionales de los carbohidratos como la quitina y quitosano, así como las bandas de los anillos de otros polisacáridos, son quienes después de los lípidos, sufren las mayores atenuaciones en las señales. Estos carbohidratos contribuyen superficialmente a la sorción de SMX, interactuando mediante fuerzas de ionización.

TABLA 3. Frecuencias, grupos funcionales y macromoléculas asociadas encontradas en los espectros FT–IR de la biomasa *R. oryzae* [14–18]

#	Frecuencia [cm^{-1}]		Grupo funcional	Tipo de compuesto	Macromolécula asociada
	Control	pH 4.00			
I	3277	3279	–N–H	Animas, amidas	Carbohidratos (quitina/quitosán)
II	3010	3008	=C–H	Alcanos, alquenos	Lípidos (Acilglicerol)
	2955	2956	$–CH_3$		
	2924	2923	$–CH_2$		
	2872	2875	$–CH_3$		
	2854	2854	$–CH_2$		
	1743	----	–C=O	Éster	
	1455	1455	–C=O		
	1381	1378	–N–H	Amida	
	700	697	$–(CH_2)_n$	Cadenas de metileno	
III	3105	3096	–N–H	Amida	Quitina/quitosán
	1625	1626	–C=O	Amidas primarias	Quitina
	1529	1520	–N–H	Amidas secundarias	Quitosán
	1309	1315	–C–N–H	Amidas terciarias	Quitina
IV	1229	1228	–P=O	Fosfodiéster	Ácidos nucleicos
	970	----	–P–O–C –P–O–P	Residuos de fosfodiéster	Fosfolípidos
V	1152	1153	–P=O	Fosfatos	Anillos de polisacáridos
	1063	1056	–P–O–C	Aminas, amidas	
	1034	1031	–PO–H	Fosfatos	

CONCLUSIONES

La sorción de SMX en biomasa de *R. oryzae* es mejor descrita por el modelo lineal, lo cual implica que la cantidad de SMX sorbida es proporcional a la concentración de la biomasa en el fluido. Por otra parte, la biosorción de SMX es un proceso de sorción simultáneo de absorción por lípidos extracelulares y de adsorción por interacciones físicas de los grupos funcionales presentes en la pared celular de la biomasa. Dicha adsorción se trata de un proceso de naturaleza no espontánea, endotérmica y reversible tras haber sido caracterizada termodinámicamente. Este trabajo es de los pocos que resaltan la importancia de los lípidos en la biosorción de fármacos por biomasas de hongos filamentosos pertenecientes al género *Rhizopus*.

REFERENCIAS

[1]. Chen Hao, Gao Bin, Li Hui and Ma Lena Q, *Effects of pH and ionic strength on sulfamethoxazole and ciprofloxacin transport in saturated porous media*. Journal of Contaminant Hydrology, 126:29–36 (2011). 10.1016/j.jconhyd.2011.06.002

[2]. Suárez S, Carballa M, Omil F, Lema J, *How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewasters?*, Environ Sci Biotechnol, 7:125–138 (2008). 10.1007/s11157-008-9130-2

[3]. Calderón A, Meraz M and Tomasini A, *Pharmaceuticals Present in Urban and Hospital Wastewaters in Mexico City*. Journal of Water Chemistry and Technology, 41:105–112 (2018). 10.3103/S1063455X19020073

[4]. León–Santiesteban HH, Wrobel K, García LA, Revah S and Tomasini A, *Pentachlorophenol Sorption by Rhizopus oryzae ENHE: pH and Temperature Effects.* Water Air Soil Pollution. 225–1947 (2014a). 10.1007/s11270-014-1947-4

[5]. Salvestrini S, Leone V, Iovino P, Cazano S and Capasso S, *Considerations about correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms.* The Journal of Chemical and Thermodynamics. 68:310–316 (2015). 10.1016/j.jct.2013.09.013

[6]. Domènech X and Peral J, *Química ambiental de sistemas terrestres.* Editorial Reverté, S.A. Primera edición (2016).

[7]. Atkins P and de Paula J, *Physical Chemistry*. W.H. Freeman and Company New York. Octava edición (2006).

[8]. Nguyen TH, Sheng–Jie Y, Hosseini–Bandegharaei A and Huan–Ping C, *Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review*, Water Research 120:88–116 (2017). 10.1016/j.aguas.2017.04.014

[9]. Rani S. and Sud D, *Effect of temperature on adsorption–desorption behavior of triazophos in Indian soils*. Plant Soil Environt. 61:36–42 (2015). 10.17221/704/2014-PSE

[10]. Mihelcic JR and Zimmerman JB, Ingeniería ambiental: fundamentos, sustentabilidad y diseño. *Alfaomega Grupo Editor, S.A. de C.V*. Primera edición (2012).

[11]. Hong S, Wen C, He J, Gan F and Ho YS, *Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite*. Journal of Hazardous Materials. 167:630–633 (2009). 10.1016/j.jhazmat.2009.01.014

[12]. Mathialagan T and Viraraghavan T, *Biosorption of pentachlorophenol from aqueous solutions by a fungal biomass*. *Bioresource Technology*. 100:549–558 (2009). 10.1016/j.biortech.2008.06.054

[13]. Atkinson B, Bux WF and Kassan HC, *Considerations for application of biosorption technology to remediate metal–contaminated industrial effluents*. Water S.A. 24:129–135 (1998). ISSN 0378-4738

[14]. Gáplovská K, Šimonovičová A, Halko R, Okenicová L and Žemberyová M, *Study of the binding sites in the biomass of Aspergillus niger wild-type strains by FTIR spectroscopy*. Chemical Papers. 72:2283–2288 (2018). 10.1007/s11696-018-0487-6

[15]. Barraza–Garzaa G, de la Rosa LA, Martínez–Martíneza A, Castillo–Michel H, Cotte M and Alvarez–Parrilla E, *La microscopía de infrarojo con transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de sistemas biológicos*. Revista. Latinoamericana. Química. 41:3: 125–148 (2013). ISSN 0370-5943.

[16]. Dzurendova S, Shapaval V, Tafintseva V, Kohler A Byrtusová D, Szotkowski M, Márová I and Zimmermann B, *Assesment of Biotecnologically Important Filamentous Fungal Biomass by Fourier Transform Ramman Spectroscopy*. International Journal of Molecular Sciences. 22 (2023). 10.3390/ijms22136710

[17]. Souza MP, Hoeltz M, Muller MVG, Gressler Bjerk PD, Schneider TR and Corbellini, VA, *Screening of fungal strains with potentiality to hydrolyze microalgal biomass by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*. Acta Scientiarum. Technology, *41*(1) (2019). 10.4025/actascitechnol.v41i1.39693

[18]. Svecova L, Spanelova M, Kubal M and Guibal E, *Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies*. Separation and Purification Technology. 52: 142–153 (2006). 10.1016/j.seppur.2006.03.024

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-038

Diseño e implementación de un banco de pruebas de un sistema de aerogeneración para túnel de viento

L. A. TORREBLANCA VILLANUEVA[a], L. C. DELGADO ESCOBAR[a], V. E. MÁRQUEZ BAÑOS[b], J. R. RAMÍREZ BLAS[a], F. GONZÁLEZ MONTAÑEZ[a], V. M. JIMÉNEZ MONDRAGÓN[a], J. RAMÍREZ-MUÑOZ[a]

[a] Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, CDMX, MÉXICO.

[b] Posgrado en Ciencias Naturales e Ingeniería, División de Ciencias Naturales Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Cuajimalpa, Av. Vasco de Quiroga 4871.

Autor de Correspondencia: J. Ramírez-Muñoz (jrm@azc.uam.mx).

RESUMEN Se diseñó, construyó e implementó un banco de pruebas desmontable de un Sistema de Aerogeneración para Túnel de Viento (SATV) de eje horizontal. El túnel de viento cuenta con una compuerta con la que es posible modificar la velocidad del viento en la zona de localización del aerogenerador entre 0 y 30 m·s-l. El SATV se compone de los siguientes elementos: (1) una estructura mecánica desmontable para acoplarse al túnel de viento; (2) un generador (motor) de corriente continua (CC) de imán permanente con montaje para la instalación de diferentes configuraciones de turbinas en el eje del rotor; (3) un tablero con 16 focos de resistencia de 7.5 W para evaluar la eficiencia del aerogenerador para diferentes cargas resistivas; (4) un visualizador de voltaje, amperaje, watts y de temperatura, (5) un regulador de voltaje para carga de la batería y; (6) una batería de plomo recargable de 12 V. El prototipo desarrollado puede ser usado con propósitos de docencia e investigación para evaluar la eficiencia de diferentes configuraciones: dos álabes, tres álabes y cinco alabes. Como ejemplo del uso del SATV, se presentan mediciones de voltaje y velocidad de giro de tres diferentes aerogeneradores sin carga en función de la velocidad del viento, esto para aerogeneradores con configuración de dos, tres y cinco álabes. Se encontró que a medida que se incrementa el número de álabes, se incrementa el arrastre inducido por las aspas, y la velocidad mínima del viento para que comience a girar el aerogenerador disminuye. Por lo anterior, los aerogeneradores de tres y cinco paletas pueden ser usados en un mayor rango de velocidades de viento en el túnel.

PALABRAS CLAVE: Túnel de viento, Aerogenerador, Turbina eólica, Energía eólica, Eficiencia aerogenerador

1. INTRODUCCIÓN

El uso intensivo de las energías de fuentes renovables se ha incrementado considerablemente en los últimos años. Este fenómeno ha sido ocasionado por la creciente necesidad de solucionar el fenómeno adverso de la crisis climática, además del incremento de la demanda energética global y de sus costos. Una de las fuentes de energía renovable es la energía eólica, la cual permite hacer uso de la energía cinética que genera el viento en consecuencia de la radiación solar incidente en la tierra. Estos vientos horizontales pueden servir para la generación de energía. La energía eólica es considerada como una de las fuentes de generación eléctrica de mayor potencial por ser considerada como una de la más competitivas comercialmente [1]. Por lo anterior, existe la necesidad de capacitar a los estudiantes con perfil de egreso relacionado a esta temática, así como incrementar la investigación científica en energías renovables como la energía eléctrica obtenida a partir de la energía cinética del

viento. El prototipo desarrollado en el presente trabajo tiene como propósito incidir de manera positiva en ambos rubros.

Al transcurso de la evolución de la tecnología se espera que sea cada vez menor la dependencia de la energía fósil. El país con el mayor avance en la generación de energía a partir de la energía eólica en América es Brasil, seguido por México, con una capacidad máxima de producción de 40, 000 MW [2].

El sector energético representa un papel fundamental en el futuro de nuestro país, el crecimiento de México depende en gran medida del grado de desarrollo de su sector energético. La disponibilidad de energía es fundamental para la producción industrial, transporte, y para cualquier actividad económica.

Estimaciones del Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) ubican a México como el poseedor del mayor potencial de recursos eólicos a nivel mundial, particularmente en el Estado de Oaxaca [3]. México, en la región conocida como la Ventosa en el Istmo de Tehuantepec, Oaxaca, es en uno de los países con una perspectiva más favorable de aprovechamiento de energía eólica, debido a sus características orográficas, su extensión territorial, localización geográfica y los tipos de vientos que se generan en este territorio. La velocidad promedio del viento en la región de la ventosa es entre 10 y 12.5 ms^{-1} [3].

La tipología de los aerogeneradores se agrupa en relación con la posición del eje de giro, eje horizontal y eje vertical. Los aerogeneradores de eje horizontal son los más utilizados y existe mayor investigación sobre estos y hay diferentes tipos, monopala, bipala, tripala y multipala. Estas palas tienen diseños especiales que permiten que el aerogenerador genere la mayor cantidad de potencia posible, estas palas son llamadas álabes y van sujetas a un buje que transmite la potencia al eje [4].

En los casos de pequeños aerogeneradores, como el desarrollado en el presente trabajo, éstos utilizan en la parte trasera una pequeña aleta que le permite orientarlo de cara al viento [5]. La aportación del trabajo desarrollado consiste en el diseño e implementación de un banco de pruebas de un sistema de aerogeneración para túnel de viento. El prototipo fue diseñado para ser usado en el túnel de viento existente en el Laboratorio de Termofluidos perteneciente al Departamento de Energía de la UAM-Azcapotzalco. El SATV está diseñado para complementar la formación de los estudiantes de las carreras de Ingeniería Mecánica e Ingeniería Eléctrica. Sin embargo, también puede ser usado con propósitos de investigación para la formación de alumnos de licenciatura y posgrado en temas relacionados a aerogeneradores.

2. METODOLOGÍA

2.1. Diseño e impresión de los elementos

El túnel de viento que se usó para el diseño banco de pruebas tiene unas dimensiones de 45 cm de ancho y de alto. Estas dimensiones se usaron en el diseño de la estructura que es la encargada de mantener fijo el motor que se utilizó. El motor generador usado corresponde a un motor comercial modelo E-2169-0001, el cual con una entrada de 90 VDC, gira a 2500 rpm sin carga. Los ejes de este motor fueron usados también de referencia para el diseño del buje, la aleta y de los álabes. Para el banco de pruebas se determinó realizar diseños de configuraciones de dos palas (bipala), tres palas (tripala) y cinco palas (multipala). Lo anterior con el fin de elaborar una práctica para que los alumnos puedan determinar la eficiencia de los tres aerogeneradores diseñados.

Por medio de un software de Dibujo Asistido por Computadora (CAD, por sus siglas en ingles), CAD 3D Inventor® educativo (versión estudiantil), se dibujaron cada uno de los elementos que componen los tres diferentes aerogeneradores, poniendo como ejemplo el plano y el CAD del aerogenerador de cinco paletas que se muestran en las Figuras 1 y 2

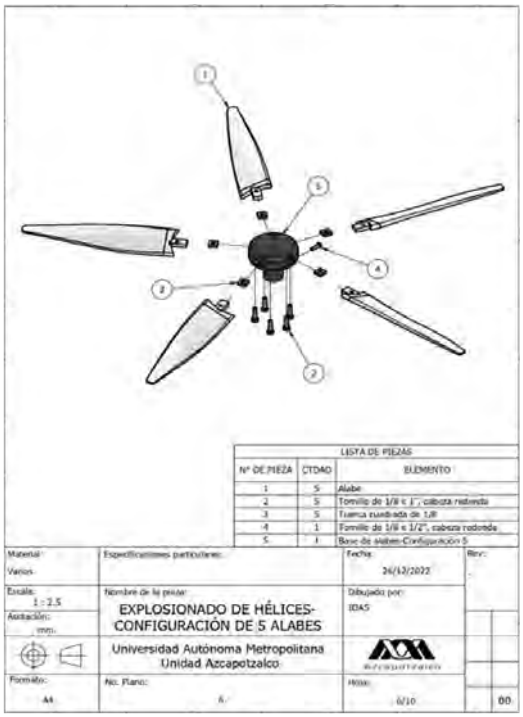


FIGURA 1. Plano del aerogenerador de cinco palas.

Es importante mencionar que la estructura del banco de pruebas que se acopla al túnel de viento se realizó con aleaciones de acero (Figura 2), ya que estas otorgan mayor resistencia y disminuyen la vibración del aerogenerador durante su operación a la máxima velocidad del viento en el túnel, que es de alrededor de 30 m s^{-1}. Esta estructura está fabricada a la medida exacta del área transversal del túnel de viento. El material usado fue ángulo de acero de 1 in por 1/4 in, y se construyó en el taller de Fundición de la UAM Azcapotzalco. La aleta con la cual el aerogenerador se alinea a las corrientes del viento en el túnel fue realizada con lamina de acero inoxidable calibre 20.

Fue necesario dibujar y diseñar tres tipos de bujes, uno para cada configuración (dos, tres y cinco álabes), así también diseñar cada álabe. Al final se imprimieron en total 10 álabes para cubrir el número total requerido para las tres configuraciones.

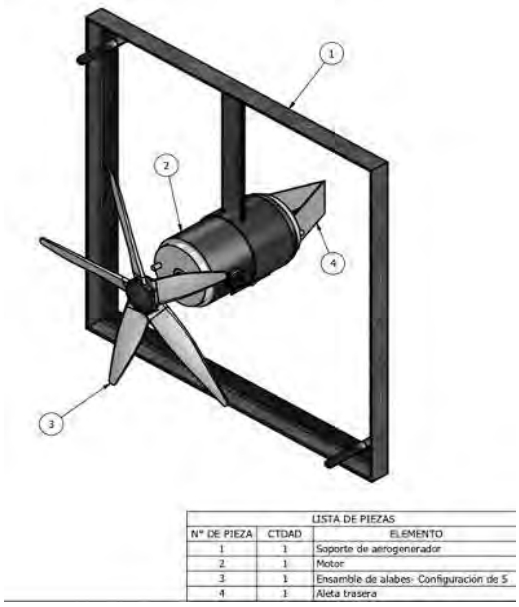


FIGURA 2. Estructura, soporte y motor del aerogenerador de cinco palas.

La impresión de los diez álabes se realizó en polímero PETG usando la impresora Creator Pro. Las impresiones de los tres bujes fueron realizadas con la impresora 3D de resina AnyCubic® Photon M3 Plus, que presenta en su impresión elementos con mayor detalle y finura. La resina ocupada fue de la misma marca de la impresora y está compuesta principalmente por polímeros líquidos que son fotosensibles a la luz ultravioleta.

Una vez obtenidas las impresiones se someten a un proceso de pulido y limpieza, en el caso de los álabes este proceso consiste en dejar a los elementos en el mismo peso, esto para evitar vibraciones durante el funcionamiento del aerogenerador, los alabes se reportaron con un peso de 8.5 gr. Este proceso en el caso de los bujes busca eliminar alguna

impureza que no permita el ensamblaje de algún álabe en el buje

2.2. Modelo teórico del aerogenerador

El modelo matemático que muestra el comportamiento de un aerogenerador es expresado principalmente por la ley de Betz [3]. Ésta nos dice que sólo puede convertirse menos del 59% de la energía cinética proporcionada por el viento a energía mecánica. Por lo cual, la potencia máxima del viento que aprovecha un aerogenerador está definida por la siguiente expresión [6]:

$$P_{viento} = 0.59\left[\frac{1}{2}\pi\rho {v_1}^3 r^2\right] \quad (1)$$

Donde ρ es la densidad del aire ($kg \cdot m^{-3}$), v_1 es la velocidad del aire corriente arriba no perturbado por la presencia del aerogenerador ($m \cdot s^{-1}$), r es el radio del rotor (m). La expresión anterior indica que la potencia eólica disponible es proporcional a la densidad del aire, al área expuesta perpendicularmente al flujo del viento y al cubo de la velocidad de éste.

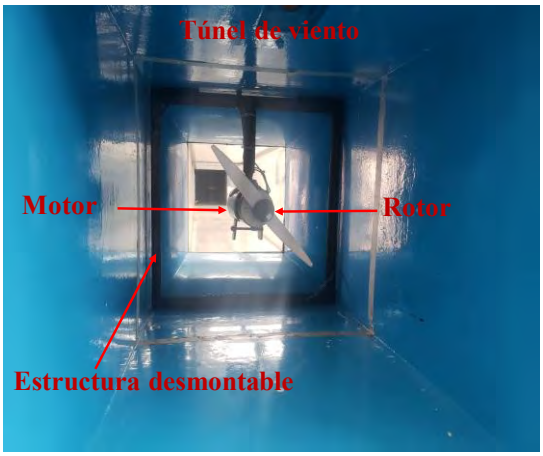
La potencia máxima recolectada por el aerogenerador es en el caso de que la energía del viento pudiera convertirse en su totalidad en energía útil, siendo esta la potencia eólica total disponible definida por la relación de Betz. En la práctica esto no sucede de esta manera, pues en el mejor de los casos, solo podremos obtener alrededor del 50% de la potencia eólica disponible.

3. RESULTADOS

3.1. Tipos de gráficas

La Figura 3 muestra el SATV instalado en el túnel de viento (Figura 3a) y el tablero de control que permite realizar mediciones en línea de los parámetros de interés. En estas figuras también se señalan los elementos individuales del SATV. Como equipo complementario, se requiere medir la velocidad de giro de las aspas, lo cual se realiza mediante un tacómetro óptico digital Extech modelo RPM10 (ver Figura 4) y de la velocidad del aire, la cual puede realizarse con un tubo de Pitot o con un anémometro.

A)



B)

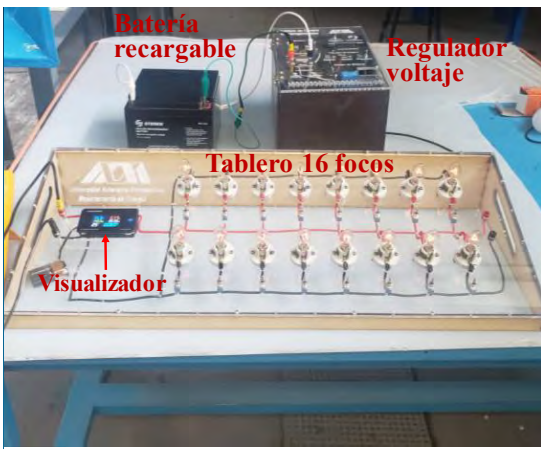


FIGURA 3. Elementos que conforman el Banco de pruebas: A) Túnel de viento, y B) Tablero de pruebas con regulador de voltaje y batería recargable.

Puede observarse en la Figura 3 que el SATV se compone de los siguientes elementos: (1) una estructura

mecánica desmontable para acoplarse al túnel de viento; (2) un generador (motor) de corriente continua (CC) de imán permanente con montaje para la instalación de diferentes configuraciones de turbinas en el eje del rotor; (3) un tablero con 16 focos de resistencia de 7.5 W con el cual es posible evaluar la eficiencia del aerogenerador para diferentes cargas resistivas; (4) un visualizador de voltaje, amperaje, watts y de temperatura incluido en el tablero de control, (5) un regulador de voltaje para carga de la batería y; (6) una batería de plomo recargable de 12 V.

El regulador de voltaje opera a un rango de entrada mínimo y máximo de 5V a 40V respectivamente y entrega un voltaje de salida que oscila de los 1.25V a 36V de corriente directa (DC) ajustable con un potenciómetro, otorga una corriente de salida máxima de 8 A y una potencia máxima de salida de 300W. Este regulador permita cargar la batería fijando un voltaje a su salida de 13.6 V. Los 16 focos de 7.5 W existentes en el tablero permiten evaluar la eficiencia del aerogenerador en función de las 16 cargas resistivas.

FIGURA 4. Tacómetro digital ExTech modelo RPM10.

3.1. Operación del SATV

En esta sección se describe la operación del SATV en el túnel de viento. La implementación del banco de pruebas desmontable del SATV comienza con la configuración de dos álabes, posteriormente con el de tres álabes y al final con el de cinco álabes. Antes de operar se coloca una cinta reflectiva en una parte del buje, con el cual se medirán las rpm a la que gira el aerogenerador. Primero se seleccionó la velocidad mínima de operación para esta configuración y con ayuda de un anemómetro marca EXTECH modelo RPM10 se midió cual era esta velocidad, ya operando el aerogenerador se tomó la medida de las rpm a las cuales giraba el eje de rotación, esto con la ayuda del tacómetro de la Figura 4. Posteriormente se incrementaba la velocidad del túnel abriendo las compuertas y se realizan de nuevo las mediciones. Los experimentos se repitieron para las distintas velocidades del viento, esta misma metodología fue aplicada para cada una de las configuraciones evaluadas.

La Figura 5 muestra las velocidades a la que gira el aerogenerador y el voltaje que genera en función de la velocidad del viento en el túnel, esto para el generado de dos álabes (Figura 5a), tres álabes (Figura 5b) y cinco álabes (Figura 5c).

Como habría de esperarse, en los tres casos se puede ver que el voltaje generado por los aerogeneradores depende de la velocidad de giro. Considerando que estas mediciones se realizaron con el aerogenerador operando sin carga, el voltaje generado para las tres configuraciones es el mismo a la misma velocidad de giro.

Las barras de error existentes en cada figura indican la desviación estándar de cinco mediciones experimentales de rpm y voltaje. Puede verse que, para el caso del aerogenerador de dos álabes, la velocidad mínima del viento para que gire es de 14 ms-1, para el de tres álabes es de 9ms-1, mientras que para el de cinco álabes de 7 ms-1. Es decir, la velocidad mínima del viento para que comience a girar el aerogenerador disminuye con el aumento del número de álabes. Esto podría atribuirse a que la fuerza de arrastre de los álabes (i.e., el defecto de momentum del viento inducido por los álabes) se incrementa considerablemente con el aumento del número de álabes. Por lo cual, el aerogenerador con más número de álabes comienza a girar a menor velocidad del viento. Este mismo efecto también ocasiona que la configuración con

mayor número de álabes gire más rápido a la misma velocidad del viento.

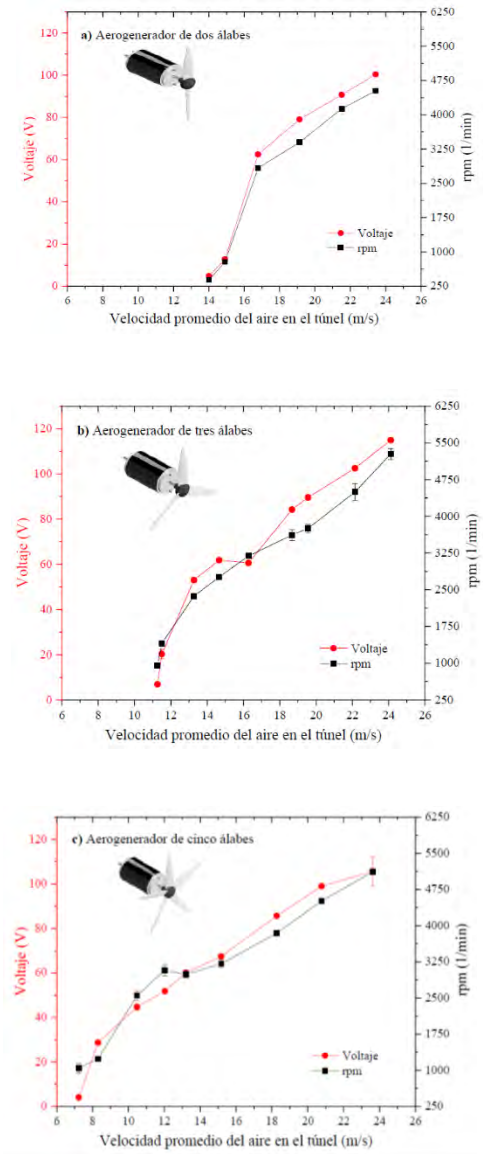


FIGURA 5. Voltaje y velocidad de giro inducido por el aerogenerador sin carga en función de la velocidad del viento para las configuraciones de a) dos álabes b) tres álabes c) cinco álabes.

Estos resultados sugieren que la configuración de dos álabes tiene el menor rango de trabajo de velocidad del viento en el túnel analizado. Por lo que los aerogeneradores más recomendados para este túnel son los de tres y cinco álabes.

4. CONCLUSIONES

Los ingenieros mecánicos y eléctricos de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM), Unidad Azcapotzalco, tienen dentro de su plan de estudios diferentes áreas de concentración, que le proporcionan al alumno conocimientos especializado sobre algún área de investigación o aplicación. Una de estas áreas para los ingenieros mecánicos es la de energía, por lo que en el Departamento de Energía se cuenta con un túnel de viento ubicado en el Laboratorio de Termofluidos en el cual los estudiantes pueden realizar prácticas de campo. Con el fin de darle un uso al túnel de viento, en el presente proyecto se diseñó, construyó e implementó un banco de pruebas desmontable de un Sistema de Aerogeneración para Túnel de Viento de eje horizontal. El proyecto desarrollado complementa la formación de los estudiantes en temas relacionados a generación de energía con fuentes eólicas. Por lo cual, este proyecto coadyuva a que los estudiantes del área de energía obtengan los conocimientos básicos necesarios para enfrentar los retos de implementación de este tipo de tecnologías.

Como trabajo futuro a este proyecto, se pretende evaluar las eficiencias de los tres aerogeneradores diseñados, así como de nuevos diseños. En relación con el rango de operación del SATV, podemos observar en la Figura 4 que la máxima velocidad del viento que se evaluaron en las tres configuraciones fue de 24 $m \cdot s^{-1}$. Éstas son velocidades de vientos locales que se encuentran entre 100 m y 1000 m de altura, en donde los vientos son entre 10 y 200 $km \cdot h^{-1}$, que es el viento alrededor de montañas y colinas [7].

En relación con el banco de pruebas, los focos del tablero se pueden usar para evaluar la eficiencia de las diferentes configuraciones de aerogeneradores a distintas velocidades del viento en el túnel en función de cargas resistivas, pero este análisis se deja para un trabajo futuro que se está realizando actualmente en el grupo de trabajo. Sin embargo, los resultados presentados demuestran que el SATV puede ser usado para comprender la operación de distintos tipos de aerogeneradores, mostrando así que este proyecto puede fomentar la sólida integración de los conocimientos de ingeniería mecánica en el área de energía, aplicada a tecnologías de aerogeneradores.

REFERENCIAS

[1]. P. De Jong, A. S. Sánchez, K. Esquerre, R. A. Kalid, and E. A. Torres, "Solar and wind energy production in relation to the electricity load curve and hydroelectricity in the northeast region of Brazil," Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 23, pp. 526-535 (2013).

[2]. Secretaría de Gobernación. La energía Eólica en México una perspectiva social sobre el valor de la tierra. (2015).

[3]. Semarnat. Proyecto Eólicico "La Ventosa", http://sinat.semarnat.gob.mx/dgiraDocs/documentos/oax/estudios/2005/20OA2005E0011.pdf (2005)

[4]. Busquets D. E., Diseño y fabricación de los alabes de un micro-aerogenerador de baja potencia: Universidad Politécnica de Cataluña (2013)

[5]. Casas, P. J., Diseño de un aerogenerador minieólico: Universidad Politécnica de Valencia (2014)

[6]. Carranza C. O., Introducción a los Sistemas de Generación Eólica: Instituto Politécnico Nacional (2013)

[7]. Arreola G. K., Análisis de la participación de la energía eólica en México: Universidad Nacional Autónoma de México (2018)

Luis Ángel Torreblanca Villanueva. Estudiante de licenciatura en Ingeniería Mecánica por la UAM-Azcapotzalco. Supervisor e instalador certificado de sistemas fotovoltaicos por parte de CENCER energía renovable S.A. DE C.V.

Luis César Delgado Escobar. Estudiante de licenciatura en Ingeniería Mecánica por la UAM-Azcapotzalco, con formación en el área de concentración de energía.

Jorge Ramírez Muñoz. Doctorado en ciencias en Ingeniería Química por la UAM-Iztapalapa. Jefe del Departamento de Automatización y Control de Grupo Pecuario San Antonio, S.A. de C.V. donde implementó proyectos de automatización, control y supervisión de procesos usando PLC´s y sistemas SCADA´s. Investigador Asociado del Centro de Investigación en Polímeros de PPG-COMEX durante cuatro años donde coordinó proyectos de optimización y escalamiento de procesos de mezclado. Premio Nacional de Tecnología e Innovación 2013 (XIV edición) en el capítulo de "Innovación de Proceso". Profesor Titular C de Tiempo completo del Departamento de Energía en la UAM-Azcapotzalco. Investigador del Sistema Nacional de Investigadores de CONAHCyT desde el 2009 y cuenta con el perfil deseable por parte del PRODEP desde el 2008. Materias impartidas, termodinámica aplicada, mecánica de fluidos, taller de termofluidos, laboratorio de fluidos I y II, transferencia de momento, calefacción ventilación y aire acondicionado, entre otras.

Septiembre, 2023

ID:CIE2023-040

Análisis exergoeconómico al ciclo Linde-Hampson para la licuefacción de metano

R. M. LEYVA-LIRA[1], W. C. BONILLA-BLANCAS[1*], P. C. MEDINA-MENDOZA[1]. R. LUGO-LEYTE[2], M. SALAZAR-PEREYRA[1]

[1]Tecnológico Nacional de México/ TES de Ecatepec. Posgrado en Eficiencia Energética y Energías Renovables. División de Ingeniería Mecánica, Mecatrónica e Industrial, Av. Tecnológico S/N Colonia Valle de Anáhuac, C.P. 55210, México.

[2]Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa. Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco No. 186, Col. Leyes de Reforma 1ª Sección, 09340, Iztapalapa, CDMX, México

*wcbonilla@tese.edu.mx

RESUMEN En este trabajo se plantea un análisis exergoeconómico para el ciclo Linde-Hampson para la licuefacción de metano. Se realiza un análisis termodinámico y se obtiene potencia de compresión, la fracción másica licuada, el coeficiente de operación, además de las irreversibilidades y la eficiencia exergética del ciclo y de cada componente. Así mismo, se establece la estructura productiva para asignar los costos de operación exergéticos y exergoeconómicos. Considerando, la temperatura del metano a la entrada al compresor de 35°C y un flujo másico total de 44.39 kg/s, (159.8 Ton/h), se realiza una variación de la presión de descarga del compresor hasta 200 bar. Las condiciones ambientales de temperatura y presión son de 25°C, y de 1 bar. Para la presión máxima de 200 bar se obtiene una potencia de compresión de 35.75 MW, el coeficiente de operación de 0.208 y el flujo másico de gas licuado de 8 kg/s, (28.8 Ton/h). Adicionalmente, se obtiene que la válvula de estrangulación presenta los mayores costos de operación exergéticos y exergoeconómicos de 42,619.64 kW y 42,027.6 $/h respectivamente. El regenerador es el segundo sistema en costos con 28,189.14 KW y 26,637.06 $/h y finalmente, el compresor con los costos de 2,369. KW y 2,238.71 $/h.

PALABRAS CLAVE: Análisis exergético, Sistema Linde-Hampson, Licuefacción de gases.

1. INTRODUCCIÓN.

El sector energético mundial depende en promedio del suministro de gas natural para satisfacer las demandas de energía eléctrica y térmica. México tiene una mayor dependencia de este combustible fósil, debido a que más del 50% de generación de energía eléctrica se produce en plantas de ciclos combinados, turbo gas y termoeléctricas.

El suministro de gas natural depende de la cantidad de producción y de la logística de transporte. La transportación de gas natural se realiza a través de gaseoductos terrestres o marinos, sin embargo, la opción más viable para transportar el gas entre grandes distancias es licuado. En países de Europa se almacena gas natural utilizando la técnica de la licuefacción.

La licuefacción del gas natural se debe de realizar eliminando o limpiándolo de los demás gases que lo componen, como, por ejemplo, el bióxido de carbono que forma sólidos, el nitrógeno que provoca golpes de ariete, entre otros. Los gases de hidrocarburos, como el propano también se separan y se licuan para el consumo doméstico principalmente. Por consiguiente, el proceso de licuefacción del gas natural consiste en enfriar el metano a 113.15 K, (-160°C).

Los sistemas de licuefacción presentan como base al ciclo de Linde-Hampson. Su principal característica es la compresión

isotérmica del gas, es decir, con el mínimo trabajo de compresión suministrado. El regenerador de calor que tiene la función de enfriar el gas intercambiando el calor con el flujo de vapor que no se alcanza a licuar, y finalmente, el efecto Joule Thompson que se produce en la válvula.

La licuefacción de gases se establece como un término genérico de ingeniería, sin embargo, el proceso de licuefacción presenta cambios de fase de vapor a líquido, por consiguiente, se analiza considerando al gas metano como una sustancia de trabajo.

Con base al ciclo de Linde-Hampson se realiza un análisis termodinámico obteniendo los consumos de potencia, la fracción másica licuada, el coeficiente de operación (COP), así como, las irreversibilidades y la eficiencia exergética del ciclo y de cada componente, aplicando la teoría de costo exergético se obtienen los costos exegéticos (COE) y exergoeconómicos (COEE).

Kanoglu et al. [1] realizan un análisis termodinámico del ciclo de Linde-Hampson donde se presenta la teoría básica para cuantificar la fracción licuada del gas, el trabajo de compresión isotérmica y el coeficiente de operación. Sin embargo, no presenta la metodología del análisis de costos de operación.

La termoeconomía es la disciplina de asignar los costos de operación energéticos y económicos en función de las irreversibilidades producidas en los sistemas. El principal representante de esta corriente es Antonio Valero [3]. Tsatsaronis establece una metodología alterna para la asignación de los costos de producción, que se denomina bajo el término de exergoeconomía [2]. La diferencia entre ambas asignaciones de costos se debe a que Valero presenta una metodología más secuencial que se puede representar en una estructura productiva.

2. CICLO DE LINDE-HAMPSON

2.1. Descripción termodinámica del ciclo

El ciclo Linde-Hampson se muestra en la Figura 1. En el compresor se suministra el flujo de gas metano que se debe de comprimir isotérmicamente, proceso 1-2. Después, el metano se enfría a presión constante en el regenerador, estado 3. El calor retirado es transferido al flujo de vapor proveniente de la cámara separadora, proceso 6-7. El flujo de metano que sale del regenerador se introduce a la válvula donde es enfriado por el efecto Joule Thompson, proceso 3-4. En la cámara mezcladora se introduce al ciclo, la fracción de gas licuada que se obtiene en el estado 5.

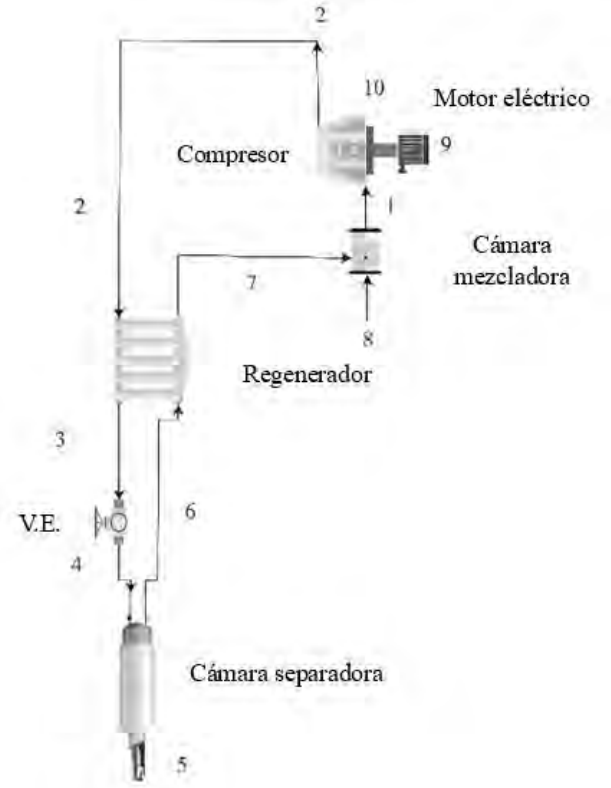


FIGURA 1. Diagrama esquemático del ciclo Linde-Hampson.

En la Figura 2 se muestra el diagrama energético y exergético del metano, donde en el proceso de compresión se tiene un aumento de calidad energética debido al cambio de la presión.

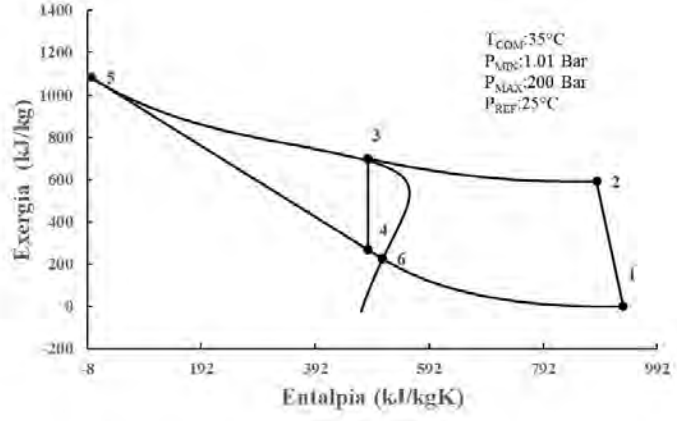


FIGURA 2.- Diagrama Exergía-Entalpía del ciclo Linde-Hampson.

En la válvula de estrangulación, se tiene el proceso isoentálpico, es decir, su contenido energético no cambia, sin embargo, la disponibilidad de la energía es igual a la irreversibilidad del efecto Joule Thompson.

El estado 5 representa el gas licuado obtenido en el ciclo. Este estado es el de menor contenido energético, sin embargo, es el de mayor disponibilidad de energía.

3. METODOLOGÍA

La fracción licuada se obtiene realizando un balance en la cámara de separación y se obtiene la siguiente ecuación,

$$m_1 = \frac{h_3 - h_6}{h_5 - h_6} \quad (1)$$

Para determinar el valor de la entalpía 3, se realiza un balance de energía en el regenerador

$$h_3 = h_5 m_1 + h_6(1 - m_1) \quad (2)$$

Se obtiene, un sistema de ecuaciones (1) y (3) y se resuelve para encontrar el valor de la temperatura en el estado 3 en función de la h_3 y P_3.

$$h_3 = \frac{h_5(h_7 - h_6) + h_2(h_6 - h_5)}{h_7 - h_5} \quad (3)$$

El proceso de compresión se expresa con base a la definición de trabajo reversible. [1]

$$W_{com} = (h_2 - h_1) - T_0(s_2 - s_1) \quad (4)$$

La exergía física en los estados termodinámicos se cuantifica con base a la siguiente ecuación [5].

$$\dot{\varepsilon} = \dot{m}[(h_i - h_0) - T_0(s_i - s_0)] \quad (5)$$

El objetivo de aplicar la teoría de costo exergético, es cuantificar las irreversibilidades generadas por componente y totales en el sistema, y obtener la representación en unidades energéticas y monetarias. La forma de representar esta interacción es la estructura productiva.

El costo de operación exergético de cada componente es el producto del costo unitario exergético del recurso y flujo de las irreversibilidades y se expresa de la siguiente manera,

$$\text{COEE} = k^* \dot{I} \quad (6)$$

Los costos de operación exergoeconómicos de cada componente del sistema es el producto del costo unitario exergoeconómico del recurso y del flujo de las irreversibilidades y se expresa de la siguiente manera:

$$\text{COEE} = c_f \dot{I} \quad (7)$$

Para este análisis se considera el costo de la energía eléctrica para uso industrial por kW/h de 0.945 pesos mexicanos (0.0002625 $/kJ) [4].

4. RESULTADOS

La Figura 3 muestra la estructura productiva del ciclo de Linde-Hampson que se obtiene con base a la Figura 1 y 2. El recurso principal es el flujo 9, que es la corriente eléctrica suministrada al sistema. La corriente exergética 8 es el gas de reposición que no tiene costo debido a que es el flujo de metano disponible en sitio. La corriente 5 es la fracción de gas licuado que es el producto objetivo del ciclo. El regenerador tiene como objetivo enfriar la corriente del estado 2 a 3.

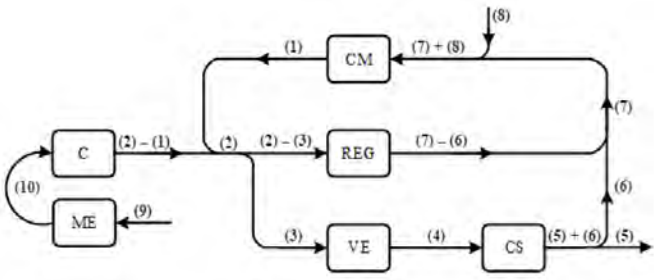


FIGURA 3.- Estructura productiva del ciclo Linde-Hampson

Aplicando la segunda ley de la termodinámica al sistema del ciclo de Linde-Hampson, Figura 1, se determinan las corrientes exergéticas del sistema físico, que se presentan en la Tabla 1.

Con base a la teoría de costos exergético, donde se limita y define la relación de producto-recurso, así como las irreversibilidades de cada componente del sistema, donde se establece un sistema de ecuaciones de forma matricial mediante un balance de costos exegéticos y exergoeconómicos, es decir, se interpreta la estructura productiva en un sistema de ecuaciones (8).

TABLA 1. Corrientes exergéticas

Corriente exergética	Ecuación
1	$\dot{\varepsilon}_1 = \dot{m}_{total}(h_1 - h_0) - T_0(s_1 - s_0)$
2	$\dot{\varepsilon}_2 = \dot{m}_{total}(h_2 - h_0) - T_0(s_2 - s_0)$
3	$\dot{\varepsilon}_3 = \dot{m}_{total}(h_3 - h_0) - T_0(s_3 - s_0)$
4	$\dot{\varepsilon}_4 = \dot{m}_{total}(h_4 - h_0) - T_0(s_4 - s_0)$
5	$\dot{\varepsilon}_5 = \dot{m}_1(h_5 - h_0) - T_0(s_5 - s_0)$
6	$\dot{\varepsilon}_6 = (\dot{m}_{total} - \dot{m}_1)(h_5 - h_0) - T_0(s_5 - s_0)$
7	$\dot{\varepsilon}_7 = (\dot{m}_{total} - \dot{m}_1)(h_7 - h_0) - T_0(s_7 - s_0)$
8	$\dot{\varepsilon}_8 = \dot{m}_1(h_8 - h_0) - T_0(s_8 - s_0)$
9	$\dot{\varepsilon}_9 = \frac{\dot{m}_{total} w_{com}}{\eta_{Mecánica} * \eta_{Eléctrica}}$
10	$\dot{\varepsilon}_{10} = \frac{\dot{m}_{total} w_{com}}{\eta_{Mecánica}}$

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \dot{\varepsilon}_3 & -\dot{\varepsilon}_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dot{\varepsilon}_6 & -\dot{\varepsilon}_5 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (8)$$

En la ecuación (9), el primer término corresponde al vector del costo exergético, el segundo, el resultante los flujos exergéticos del recurso principal, el tercero, los costos exergoeconómicos, y el último, el valor monetario del recurso primario.

$$\vec{E^*} = \begin{bmatrix} E_1^* \\ E_2^* \\ E_3^* \\ E_4^* \\ E_5^* \\ E_6^* \\ E_7^* \\ E_8^* \\ E_9^* \\ E_{10}^* \end{bmatrix}, \vec{b_1} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \dot{\varepsilon}_8 \\ \dot{\varepsilon}_9 \\ 0 \end{bmatrix}, \vec{\Pi} = \begin{bmatrix} \Pi_1 \\ \Pi_2 \\ \Pi_3 \\ \Pi_4 \\ \Pi_5 \\ \Pi_6 \\ \Pi_7 \\ \Pi_8 \\ \Pi_9 \\ \Pi_{10} \end{bmatrix}, \vec{b_2} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ c_f \dot{\varepsilon}_9 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (9)$$

En la Tabla 2 se establece un modelo de ecuaciones lineales para obtener los costos exergéticos y exergoeconómico, aplicando las preposiciones de Recurso-Producto.

TABLA 2. Balance de costos exergéticos y exergoeconómicos

Equipo	Costos exegéticos	Costos exergoeconómicos
Motor eléctrico	$\dot{E}_9^* = \dot{\varepsilon}_9$ $\dot{E}_9^* = \dot{E}_{10}^*$	$\dot{\Pi}_9 = \dot{\varepsilon}_9$ $\dot{\Pi}_9 = \dot{\Pi}_{10}$
Compresor	$\dot{E}_{10}^* = \dot{E}_2^* - \dot{E}_1^*$	$\dot{\Pi}_{10} = \dot{\Pi}_2 - \dot{\Pi}_1$
Regenerador	$\dot{E}_7^* - \dot{E}_6^* = \dot{E}_2^* - \dot{E}_3^*$	$\dot{\Pi}_7 - \dot{\Pi}_6 = \dot{\Pi}_2 - \dot{\Pi}_3$
Válvula de estrangulación	$\dot{E}_3^* = \dot{E}_4^*$	$\dot{\Pi}_3 = \dot{\Pi}_4$
Cámara separadora	$\dot{E}_4^* = \dot{E}_5^* + \dot{E}_6^*$	$\dot{\Pi}_4 = \dot{\Pi}_5 + \dot{\Pi}_6$
Nodo 1	$\dot{E}_2^* \dot{\varepsilon}_3 = \dot{E}_3^* \dot{\varepsilon}_2$	$\dot{\Pi}_2 \dot{\varepsilon}_3 = \dot{\Pi}_3 \dot{\varepsilon}_4$
Bifurcación	$\dot{E}_5^* \dot{\varepsilon}_6 = \dot{E}_5^* \dot{\varepsilon}_6$	$\dot{\Pi}_6 \dot{\varepsilon}_5 = \dot{\Pi}_5 \dot{\varepsilon}_6$

Las condiciones de operación que se consideran para el ciclo de Linde-Hampson son, la temperatura de entrada al compresor del gas metano, T_{ent}= 35°C, P_{max}= 200 bar y $\dot{m}_{TOTAL}$ = 44.39 kg/s, las condiciones de referencia de T_0=25°C y P_0= 1.01 bar. Para estas condiciones se obtuvo una potencia de compresión de 35.75 MW, el COP de 0.208 y el flujo másico de gas licuado de 8 kg/s.

Por otra parte, el 73% de los costos exergoeconómicos le corresponden a la válvula de estrangulación, debido al efecto de enfriamiento Joule-Thompson. De este proceso depende la cantidad de líquido obtenido y el requerimiento de la producción es altamente irreversible. Los COE y COEE son de 42619.64 KW y 4027.6 $/h.

El regenerador contribuye en segundo lugar con 28,189.14 kW y 26637.06 $/h. El compresor en tercer lugar genera 2,369.0 kW y 2,238.71 $/h. La cámara separadora no genera irreversibilidades, debido a que se separan las fases de vapor y líquido sin alterar sus propiedades termodinámicas.

La temperatura de entrada del flujo de metano al compresor depende o es función de la temperatura ambiental, por tal motivo, se establece un análisis de temperaturas ambientales en diferentes zonas de México y en el mundo, donde ya se cuentan con plantas de licuefacción para gas metano o se planea construir una infraestructura de gas licuado de metano. Por ejemplo, las instalaciones en Canadá- Kitimat con un promedio de temperaturas ambientales de 4 a 10°C, en el estado de Oaxaca de 30-35°C, Sinaloa con 40-45°C y Tamaulipas con 45-50°C.

En la Figura 4 se muestra el flujo másico de gas licuado y el COP en función de la temperatura de entrada al compresor del metano. Al disminuir la temperatura de entrada del metano al compresor, el COP se incrementa, debido a que se tiene un mejor efecto refrigerante. El flujo másico de gas

licuado se incrementa en 3.37 kg/s, (12,132 Ton/h) cuando la temperatura de entrada al compresor disminuye de 35°C a 0°C. Si, la temperatura tiene un incremento de 35°C a 50°C, se deja de producir 1 kg/s de gas licuado, (3,600 Ton/h).

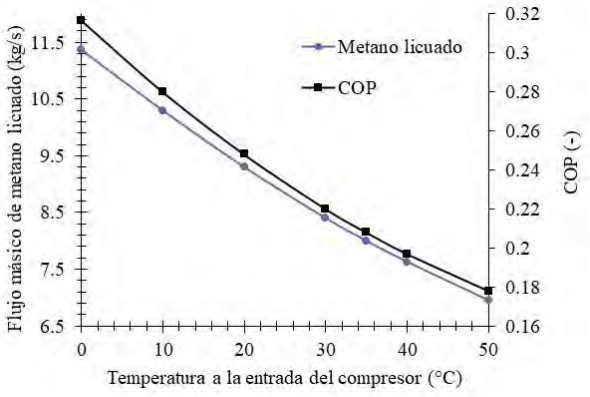


FIGURA 4.- Flujo másico licuado y COP en función de la temperatura de gas con P_{max}=200 bar.

Los consumos de potencia suministrada al compresor se incrementan en promedio de 140 kW por cada grado Celsius que varie el flujo a la entrada del compresor, Figura 5. La potencia se calcula considerando el flujo total que entra al compresor.

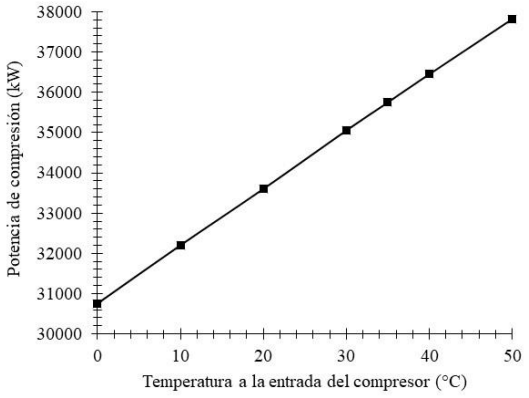


FIGURA 5.- Potencia suministrada en función de la temperatura de gas con P_{max}=200 bar.

Las Figuras 6 y 7 muestran los COE y COEE obtenidos en función de las temperaturas de entrada al compresor. Las irreversibilidades en la válvula de estrangulación están en función de la variación de la T_1, por consiguiente, la temperatura a la entrada de la válvula, T_3 también cambiara, afectando en la producción de gas licuado. Por ejemplo, a 25°C se obtiene un COE de 65,226.33 kW y 61,632.94 $/h de COEE. Sin embargo, si la temperatura del gas incrementa 20°C, el incremento de los costos exergéticos y exergoeconómicos aumenta un 22%. Esto se debe al mayor suministró de potencia principalmente.

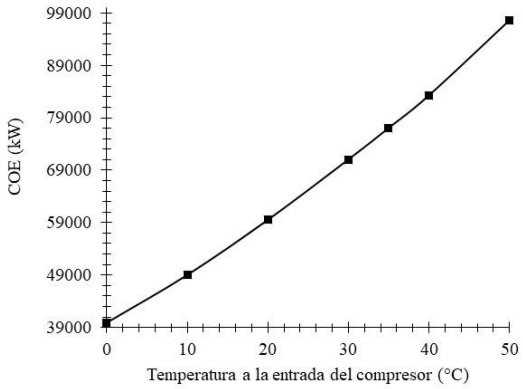


FIGURA 6.- COE en función de la temperatura de gas con P_{max}=200 bar.

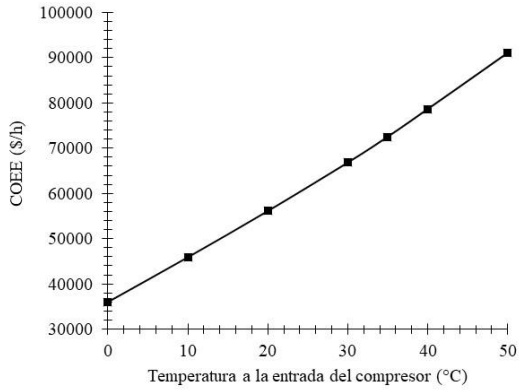


FIGURA 7.- COEE en función de la temperatura de gas con P_{max}=200 bar.

Al disminuir la presión de salida del compresor, estado 2, las irreversibilidades en la válvula de estrangulación y en el regenerador de calor se incrementan de forma considerable, esto se debe a que el regenerador debe de transferir mayor cantidad de calor, disminuyendo así, la posibilidad de tener una T_3 cercana al punto crítico del metano. Por ejemplo, cuando se tiene una P_2=50 bar, en la V.E. se tiene los siguientes costos 95,372.05 KW y 90,121.28 $/h, y para un valor de P_2=200 bar se tienen de 52,767.42 KW en COE y 49,866 $/h en COEE, lo que representa una disminución de costos del 45%, Figuras 8 y 9.

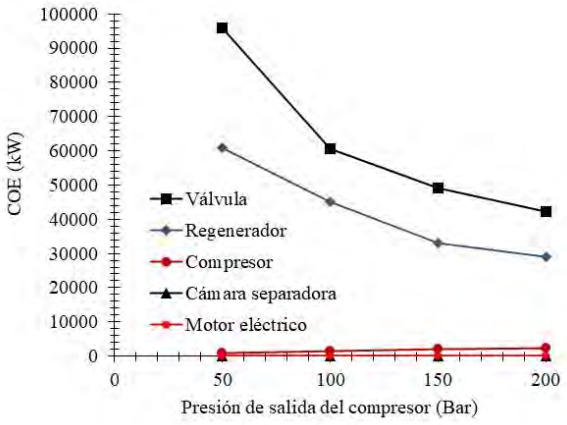


FIGURA 8.- COE en cada dispositivo en función de la presión de salida del compresor.

En la Figura 10 se muestra la variación de la presión a la salida del compresor, manteniendo la temperatura de entrada del metano de 35°C. Se obtiene la mayor producción de gas licuado cuando la presión se encuentra en los límites de 200 bar. El calor rechazado del proceso de compresión disminuye, por lo tanto, el COP se incrementa, por ejemplo, al comparar una variación de la presión de 200 bar a 100 bar, la fracción másica licuada disminuye 81 %, es decir, se tiene una diferencia de 13.6 Ton/h. Por otra parte, el COP tiene una diferencia del 60 %, disminuyendo así, la potencia suministrada al compresor en 4,177.75 kW como se muestra en la Figura 11.

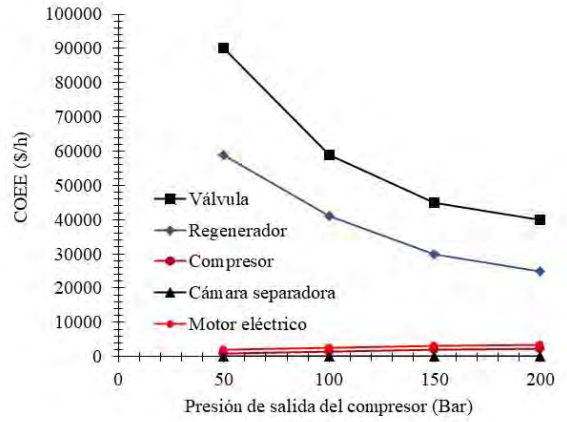


FIGURA 9.- COEE en cada dispositivo en función de la presión de salida.

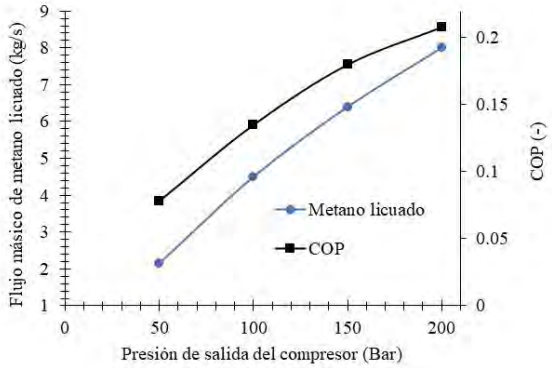


FIGURA 10.- Flujo masico licuado y COP en función de la presión de salida del compresor.

Para el ciclo de Linde-Hampson la mayor cantidad de metano licuado se tiene cuando se opera a la mayor presión de descarga, es decir, 200 bar. En las Figuras 11 y 12 se muestra que se obtienen los menores costos de producción de metano licuado a 200 bar.

La Figura 11 muestra que para la presión de 50 bar se suministra la menor cantidad de potencia al compresor, sin embargo, se tienen los mayores costos energéticos, COE y COEE, esto se debe principalmente al incremento de irreversibilidades en la válvula y el regenerador de calor que se traducen en un incremento en los costos como se muestra en la Figura 8.

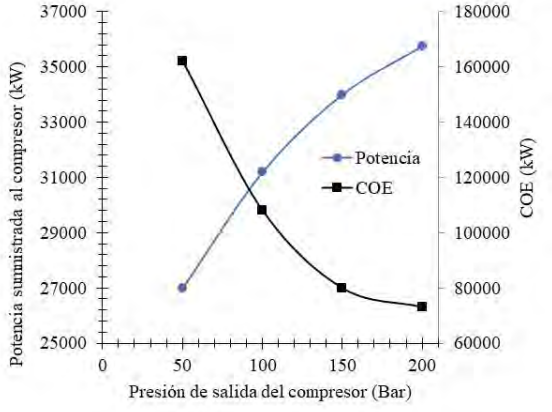


FIGURA 11.- Potencia suministrada y el COE en función de la presión de salida del compresor.

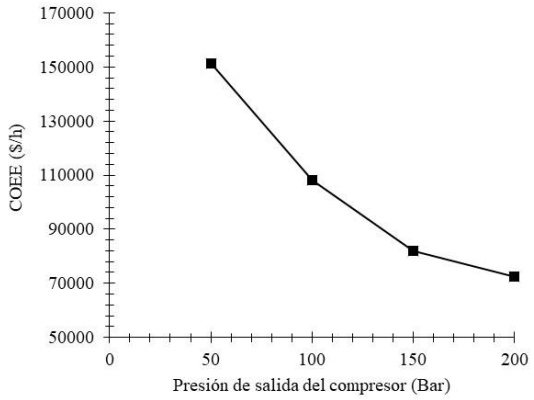


FIGURA 12.- COEE en función de la presión de salida del compresor.

5. CONCLUSIONES

El análisis termodinámico y termoeconómico ciclo de Linde-Hampson permite establecer las bases para optimizar e incrementar la cantidad de flujo de metano licuado, así como, minimizar los costos de producción. Una de las aportaciones de este trabajo es la estructura productiva del ciclo de licuefacción que servirá para mejorar las configuraciones de los sistemas de licuefacción de gases. La mayor cantidad de flujo de metano licuado se obtiene al incrementar la presión hasta 200 bar, sin embargo, el objetivo es conseguir que el sistema de licuefacción trabaje a presiones cercanas a la del punto crítico, por lo tanto, en el trabajo futuro a desarrollar se minimizaran las irreversibilidades al optimizar los arreglos de las configuraciones para licuar metano.

REFERENCIAS

[1] Kanoglu, M., Dincer, I., & Rosen, M. A. (2008). Performance analysis of gas liquefaction cycles. International journal of energy research, 32(1), 35-43.

[2] Lozano, M. A., & Valero, A. (1993). Theory of the exergetic cost. Energy, 18(9), 939-960..

[3] Valero, A., Lozano, M. A., Serra, L., & Torres, C. (1994). Application of the exergetic cost theory to the CGAM problem. Energy, 19(3), 365-381..

[4] C. F. de Electricidad, «Tarifas 2023,» Gobierno de Mexico, Cuidad de Mexico , 2023.

[5] Cengel, Y. A., & Boles, M. A. (2012). Termodinámica (séptima edición).

Leyva Lira Rosa María. Formación en Ingeniería Mecánica egresada del Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec. Actualmente es estudiante de segundo semestre de la Maestría en Eficiencia Energética y Energías Renovables con registro en el Sistema Nacional de Posgrados del CONAHCYT.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-041

La energía solar en el tratamiento de aguas residuales

AURORA MARÍA ESTRADA-MURILLO[1]*, RAFAEL MAYA-YESCAS[1], GUILLERMO C. MONDRAGÓN-RODRÍGUEZ[2], RAFAEL HUIRACHE-ACUÑA[1]

[1]Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Morelia, Michoacán de Ocampo, 58030, México

[2]Conacyt, Center for Engineering and Industrial Development, CIDESI, Av. Playa Pie de la Cuesta No. 702, Desarrollo San Pablo, Santiago de Querétaro, Querétaro, 76125, México

Aurora María Estrada-Murillo (0301644j@umich.mx)

Se agradece especialmente a las siguientes instituciones por el apoyo presentado para la realizar del presente proyecto "Este trabajo fue financiado por, **Posgrado de ingeniería química de la UMSNH, CIDESI y CONAHCYT**"

RESUMEN La energía solar es una de las fuentes energéticas más importantes con las que la Tierra cuenta, ya que supera con creces los requisitos energéticos actuales y previstos del mundo. Esta fuente altamente difundida tiene el potencial de satisfacer todas las necesidades energéticas futuras ya que produce calor, provoca reacciones químicas y genera electricidad, entre otras cosas. La luz solar que llega al suelo consiste en casi 50% de luz visible, 45% de radiación infrarroja y cantidades más pequeñas de ultravioleta y otras formas de radiación electromagnética. Aunque la energía solar es gratuita, su recolección observa altos costos en conversión y almacenamiento, lo que es de suma importancia al desarrollar nuevas tecnologías que permitan su aprovechamiento, como en análisis fotoquímico, el cual se encarga de estudiar las reacciones químicas de la materia que interactúa con la luz. En este trabajo se está diseñando un reactor de placa plana, el cual permite capar la mayor cantidad de luz solar directa y difusa, en conjunto con nanopartículas de Ag-TiO_2, para el tratamiento de agua residual con un contaminante modelo que consiste en soluciones conocidas de rodamina B, para el desarrollo experimental.

PALABRAS CLAVE: energía solar, fotocatálisis, catalizador Ag-TiO_2, tratamiento de aguas residuales.

1. INTRODUCCIÓN

El agua contribuye a mejorar el bienestar social y el crecimiento inclusivo, y repercute en los medios de subsistencia de miles de millones de personas. Sin embargo, sigue habiendo obstáculos significativos para cumplir el derecho humano al agua potable segura y el saneamiento [1].

Actualmente, 800 millones de personas no tienen acceso a agua de calidad y nada menos que 1.8 mil millones de personas en todo el mundo utilizan una fuente de agua para beber contaminada. Por lo que es urgente mejorar la calidad del agua dulce a nivel mundial abordando la contaminación del agua (por desechos industriales, agrícolas, domésticos, lixiviados de rellenos sanitarios, entre otros) y realizando un mejor tratamiento de aguas residuales, a través de la incorporación de tecnologías avanzadas en las plantas potabilizadoras y de tratamiento de agua residual [2,3].

El tratamiento de aguas a través de reactores fotocatalíticos se ha propuesto como un proceso de tratamiento de agua amigable con el medio ambiente, sobre todo para tratar aguas residuales, contaminadas con especies peligrosas para los humanos y su entorno, como metales pesados, productos farmacéuticos, pesticidas, estrógenos, hidrocarburos clorados, dioxinas, virus y bacterias [4,5,6,].

Los procesos de oxidación avanzada (POA), están considerados dentro de estos tratamientos, esta alternativa se ha propuesto en los últimos años. Entre los diversos POA; la fotocatálisis heterogénea se ha empleado para la degradación de varias familias de contaminantes orgánicos debido a su conformidad con el concepto de química verde [7], ya que a través de la energía solar para tratar el agua, implica una infraestructura material muy sencilla, o con plantas de relativa o baja complejidad constructiva y de operación al aprovechar inteligentemente las nuevas tecnologías e investigaciones, de esta manera es posible solucionar necesidades de sistemas de potabilización de agua, como el dispositivo diseñado por Jonathan Liow en Camboya, el modelo experimental alemán solvatten en nepal y Kenia, los cuales demuestran la utilidad de la energía solar para potabilizar o tratar este vital líquido, es un acierto pues permite generar reservas de agua usando una energía que está disponible todo el año [8].

Así que es importante tomar en cuenta el contexto de una próxima crisis energética debido al declive de la era del Petróleo, se espera que los problemas de agua empeoren sustancialmente. Debido a la estrecha relación entre los problemas de agua y energía, también se espera que los problemas de agua contribuyan a aumentar los problemas de energía. Además, las consideraciones ambientales, como el calentamiento global, seguramente agregarán una presión significativa. En este escenario, las energías renovables están aumentando rápidamente su contribución al mix global, la conclusión parece clara debe desarrollarse tecnologías adecuadas que permitan el uso de la energía solar para ayudar simultáneamente a resolver problemas de energía y problemas de agua [9].

2. METODOLOGÍA

En el análisis realizado para un reactor de placa plana se tomaron en cuenta varias consideraciones, que facilitan la obtención de ecuaciones para el modelado [10]: (i) Se considerará un sistema en estado estacionario, sistema isotérmico, sistema isotrópico direccional y se despreciarán efectos de borde. (ii) Se considera una placa inclinada, en un sistema de coordenadas rectangulares, para un sistema sólido-líquido, el origen en contacto del líquido con el sólido se da en la coordenada x la cual es ascendente y la coordenada z es descendente.

A partir de la ecuación de continuidad aplicando las consideraciones anteriores para realizar el balance de momentum en la dirección z, que es la del flujo. Las componentes del flux combinado de momentum que serán consideradas con un segundo índice correspondientes al eje z de la cobertura del líquido, agregando la componente gravitacional en dirección z y el coseno del ángulo de inclinación. Donde la cobertura del líquido debe ser delgada en la dirección x ya que es en esta donde cambia la componente v_z las direcciones y y z, en las componentes y se considera que no hay flux y se trabaja sobre un área (no volumen), para las componentes z se considera que es un líquido incomprensible quedando la ecuación (1).

$$\frac{d\Psi_{xz}}{dx} + \rho g cos\beta = 0 \tag{1}$$

Donde $d\Psi_{xz}/dx$ es el flux en dirección z que varía con respecto de x, el segundo termino influenciado por la ρ, densidad; g, gravedad y el $cos\beta$, ángulo de inclinación de la placa.

El flux Ψ_{xz} se puede escribir en términos de densidad, ρ, esfuerzo cortante, τ_{xz} y velocidades, v_x v_z como se observa en la ecuación (2).

$$\Psi_{xz} = \tau_{xz} + \rho v_x v_z \tag{2}$$

Se consideran las siguientes condiciones frontera para el balance de momentum:

Cuando $x = 0$ $\tau_{xz} = 0$; $x = \delta$ $v_z = 0$

Donde x, es la comente ascendente y δ es la altura máxima de x.

Sustituyendo la ecuación (2) en ecuación (1), e integrando, se obtiene la ecuación (3):

$$\tau_{xz} = -\rho g cos\beta(\delta - x) \tag{3}$$

La ecuación (3) se sustituye en la relación de la ecuación de Newton para la viscosidad, ecuación (4), para dar origen a la ecuación (5)

$$\tau_{xz} = -\mu \frac{dv_z}{dx} \tag{4}$$

$$\frac{dv_z}{dx} = \frac{-\rho g cos\beta(\delta - x)}{\mu} \tag{5}$$

Se integra y se obtiene ecuación (6) y se realiza la siguiente consideración $x = \delta - x'$ para obtener ecuación (7).

$$v_z = \frac{\rho g \delta^2 cos\beta}{2\mu} \frac{x}{\delta}\left(2 - \frac{x}{\delta}\right) \tag{6}$$

$$v_z = \frac{\rho g \delta^2 cos\beta}{2\mu} \left(1 - \frac{x'}{\delta}\right)^2 \tag{7}$$

Considerando la velocidad máxima cuando $x = \delta$, se obtiene la ecuación (8).

$$v_{zmáx} = \frac{\rho g \delta^2 cos\beta}{2\mu} \tag{8}$$

Para el balance de masa se consideró una unidad de cambio limitado por Δx y Δz, este sistema se determina como un transporte de masa por convección.

En este sistema existe reacción en el contacto con el líquido y el sólido, y se observa que el cambio de la concentración de degradación de contaminante cambia con la pendiente del reactor y depende de la velocidad en dirección z, por tanto, depende de x.

Partiendo de las ecuaciones de variación para coordenadas rectangulares, se obtiene la ecuación (9):

$$v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}\left[D \frac{\partial C_A}{\partial x}\right] \quad (9)$$

Donde $\partial C_A/\partial z$ es el cambio de la concentración del reactivo modelo con respecto al cambio de z, $\partial C_A/\partial x$ es el cambio de la concentración del reactivo modelo con respecto al cambio en x y D es la difusión en la componente x. Para este reactor se consideró transporte por área, por lo que se desprecian las coordenadas en la componente y y se desprecia el transporte difusivo en y y en z. Se consideró estado estacionario y sin generación, la concentración de reactivo modelo depende de las componentes x y z $C_{A\,(x,\,z)}$.

Las condiciones fronteras que se consideraron son:

$x = 0;\ \forall\ 0 < z < L$: $N_{Ax} = 0$
$x = \delta;\ \forall\ 0 < z < L$: $A_S\, N_{Aconv} = A_s\, r_{AS}$
$\forall\ 0 < x < \delta;\ z = 0, C_A = C_{Ao}$
$\forall\ 0 < x < \delta\ ;\ z = L,\ (dC_A)/dz = 0$ ó $C_A = C_{Af}$

Donde L es la longitud máxima en la componente z, N_{Ax} es la densidad de flujo, N_{Aconv}, es la densidad de flujo convectivo, A_S, es el área en la superficie, r_{AS}, reacción en área superficial, C_A, concentración del componente modelo.

Sustituyendo ecuación (6) en ecuación (9) para determinar el transporte de masa a una velocidad dentro del intervalo de x a δ.

$$\left[\frac{\rho g \delta^2 \cos\beta}{2\mu} \frac{x}{\delta}\left(2 - \frac{x}{\delta}\right)\right] \frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}\left[D \frac{\partial C_A}{\partial x}\right] \quad (10)$$

Para determinar el transporte de masa a la velocidad máxima cuando $x = \delta$, se sustituye la ecuación (8) en la ecuación (9).

$$\left[\frac{\rho g \delta^2 \cos\beta}{2\mu}\right] \frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}\left[D \frac{\partial C_A}{\partial x}\right] \quad (11)$$

El orden de reacción se obtendrá del proceso de fotocatálisis, la cual se deja en espera para ser determinada experimentalmente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El presente trabajo se encuentra en la etapa de diseño del reactor de placa plana para fotocatálisis, del cual se han trabajo en las ecuaciones para balance de masa y momento, también en la síntesis de fotocatalizador a través del proceso de arco por deposito físico de vapor (PVD - physical deposition evaporation) sobre vidrio comercial. Se realizaron 3 procesos de recubrimiento utilizando Ti y Ag el primero con flujos 100 cm^3 Ar y 100 cm^3 O_2. El segundo solo con Ti, con flujos 100 cm^3 Ar y 100 cm^3 O_2 y el tercero Ti con flujos 50 cm^3 Ar y 100 cm^3 O_2.

En la Figura 1 se presentan cada una de las micrografías de los recubrimientos de TiOx y TiOx-Ag depositados sobre un sustrato de Si. Se observaron en microscopio electrónico de barrido (SEM - scanning electron microscope), donde se observa un espesor de 2.5 µm para el flujo de 100 cm^3 Ar/100 cm^3 O_2 TiOx-Ag, 3 µm para 100 cm^3 Ar/100 cm^3 O_2 TiOx y 2 µm para 50 cm^3 Ar/100 cm^3 O_2 TiOx. Hay una disminución en la tasa de depósito durante el proceso que presenta la plata y al incrementar el flujo de oxígeno. Esto se explica por el aumento de la oxidación del material de Ti con O.

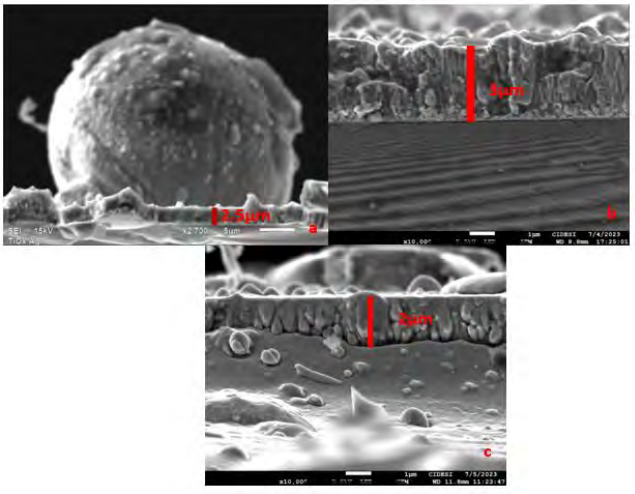


FIGURA 1. a) Sección transversal para proceso 100 cm^3 Ar/100 cm^3 O_2 TiOx-Ag. b) Sección transversal para proceso 100 cm^3 Ar/100 cm^3 O_2 TiOx. c) Sección transversal para proceso 50 cm^3 Ar/100 cm^3 O_2 TiOx.

En los resultados de difracción de rayos X, existe una relación de los materiales sintetizados con las señales de plata, titanio metálico depositado por arco, y su fase de anatasa, en la Figura 2. En el proceso donde se adicionó plata se observa un especial incremento en los intervalos de 37 a 40 con respecto a 2Θ, la señal se relaciona con la referencia de la información del titanio metálico depositado por arco (Ti arc), la plata y la fase anatasa. Otra de las señales característica del material de síntesis se localiza en el intervalo de 70 a 75 respecto de 2Θ, el cual presenta una relación con la señal característica de la fase Anatasa.

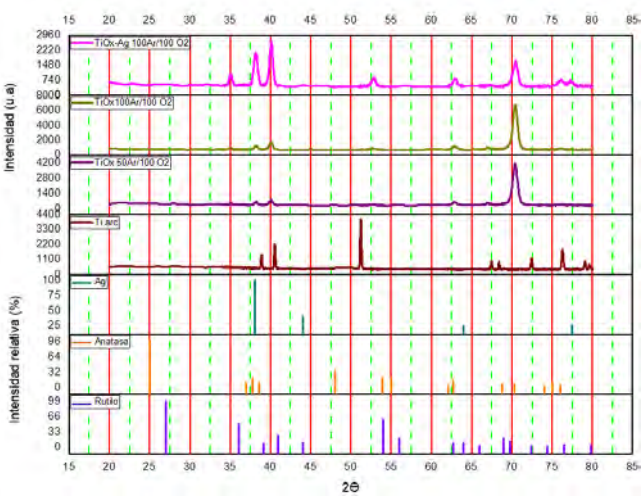


FIGURA 2. Señales obtenidas por difracción de rayos X. La carta utilizada para la plata tiene el número 00-004-0783, para la anatasa 00-021-1272, para rutilo 00-021-1276. El titanio fue determinado en el mismo equipo de difracción de rayos X, donde se obtuvieron los resultados de las muestras.

4. CONCLUSIONES

Se logró realizar la primera etapa de síntesis, la cual arrojó varias interrogantes y alternativas de mejora. Se espera mejorar la incorporación de la plata en los targets de titanio ya que el procedimiento utilizado generó evaporación total de la plata de manera descontrolada, por lo que se requiere incorporar una nueva estrategia. También queda pendiente el análisis de reflectancia difusa que nos permita evaluar la energía de band gap de los recubrimientos y determinar si es recomendable una mejora en el proceso de síntesis o están listos para aplicación experimental en la degradación de contaminante modelo y exposición al espectro de luz solar UV – visible.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por CONAHCYT, así como los equipos localizados en CIDESI Querétaro. Además de recursos del Proyecto CIC-2023-2023 (Posgrado de la facultad de ingeniería química UMSNH) y PICIR-047.

REFERENCIAS

[1]. Constitución política de los Estados Unidos Mexicanos. *Artículo 4°*.
[2]. Programa Nacional Hídrico 2020-2024.
[3]. PNUD. Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo. One United Nations Plaza, Nueva York, NY 10017 www.undp.org. *Apoyo del PNUD a la implementación del objetivo de desarrollo sostenible 6° gestión sostenible del agua y el saneamiento.*
[4]. Wang, D., Mueses, M. A., Márquez, J. A. C., Machuca-Martínez, F., Grčić, I., Moreira, R. P. M., & Puma, G. L. (2021). Engineering and modeling perspectives on photocatalytic reactors for water treatment. *Water Research*, 202, 117421. 10.1016/j.watres.2021.117421
[5]. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Research*, 44(10), 2997-3027. 10.1016/ j.watres.2010.02.039.
[6]. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69-96. 10.1021/ cr00033a004.
[7]. Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004). TiO2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1-14.
[8]. Castrillón Forero, J. E., & Hincapié Zuluaga, D. A. (2012). Potabilizar agua con energía solar, una alternativa para las comunidades más alejadas de los centros urbanos. *Trilogía Ciencia Tecnología Sociedad*, 4(6).
[9]. Blanco, J., Malato, S., Fernández-Ibañez, P., Alarcón, D., Gernjak, W., & Maldonado, M. I. (2009). Review of feasible solar energy applications to water processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6-7), 1437-1445.
[10]. Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (2020). *Fenómenos de Transporte*. Reverté.

September, 2023

ID: IEC2023-042

Microalgae culture and analysis of high-value metabolites production under biorefinery concept

DULCE RUIZ[1], RAFAEL VÁSQUEZ-GÓMEZ[1], CARLOS ARIEL CARDONA ALZATE[2], HEIDI ISABEL VILLAFÁN-VIDALES[1], ADRIANA LONGORIA[3]

[1]Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco S/N, Col. Azteca, Temixco, Morelos, CP. 62580, México.
[2]Instituto de Biotecnología y Agroindustria, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Km 7 vía al Magdalena, Colombia.
[3]CICATA Unidad Morelos, Instituto Politécnico Nacional, Boulevard de la Tecnología 1036 Z-1, P 2/2, Atlacholoaya, 62790, Morelos, México.

Corresponding author: Dulce María Ruiz (rugodm@ier.unam.mx).

This work was economically supported by 857513 (D. Ruiz) scholarship of the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) and projects DGAPA-PAPIIT-UNAM IN110118, SIP-IPN 20226958, 20231084 and 20232709.

ABSTRACT Microalgae have the potential for biofuel production. However, their cultivation for energy production purposes is not yet profitable due to the high investment costs required. As an alternative, the biorefinery concept offers an option for maximum biomass usage by obtaining multiple products such as biofuels and high-value products. The objective of this work was the production of microalgal biomass for the extraction of carotenoids as high-value products and the analysis of the remaining biomass for bioenergetic purposes. Microalgae biomass corresponds to a mixed culture of *Chlorella* sp. and *Scenedesmus* sp. as dominant species. The mixed culture was grown for 14 days using 1 mL L^{-1} Bayfolan Forte fertilizer as the culture medium. Carotenoid extraction was achieved by using supercritical fluids at two different pressure conditions (20 and 30 MPa) and three temperature conditions (40, 50, and 60 °C). The identification of β-carotene was carried out by high-efficiency liquid chromatography (HPLC). The highest yield of β-carotene was recorded when the extraction was done at 30 MPa and 60 °C, reaching a value of 4.42 ± 0.32 mg of β-carotene g^{-1} of dry microalgal biomass. The biomass before carotenoids extraction (BBE) and after extraction (BAE) was used for the extraction of lipids using the Bligh and Dyer method. The BBE presented a higher proportion of lipids (12.9 % by dry weight), while the biomass with lower lipid yield (6.7% lipids by dry weight) was the BAE used for the extraction of carotenoids at 30 MPa.

INDEX TERMS Biorefinery, carotenoids, lipids, microalgae

I. INTRODUCTION

Microalgae are considered a renewable source of biomass for obtaining biofuels, such as biogas produced by anaerobic digestion, bioethanol by sugar fermentation, and biodiesel by lipid transesterification. Moreover, if microalgae biomass is compared with other renewable energy sources, microalgae can grow faster, the water requirements for their cultivation are lower, and it is also possible to cultivate them in wastewater; microalgal biomass can be harvested in 10-20 days periods, depending on the species and the culture conditions; this type of biomass does not compete with food crops, so it does not endanger food security [1, 2].

Despite all the favorable features described above, microalgal biomass production for energy purposes presents challenges such as high cultivation investment costs, which are not competitive with the current fossil fuels production [1, 3, 4]. This scenario has prompted the search for alternatives to microalgae biomass's extensive usage. One of these alternatives is to obtain high-value products (used in the cosmetic, food, and pharmaceutical industries) and other products for bioenergy purposes under the biorefinery concept.

Microalgae produce a wide variety of compounds that can be considered high-value products, with pigments being one of the most important. Microalgae have been studied as a natural and sustainable source for obtaining carotenoids, as they offer cost, scale, time, and higher yield advantages over conventionally natural sources [5]. Carotenoids are important due to their applications in the

food, feed, nutritional and cosmetic industries [6]. Carotenoids market is expected to grow from USD 1.5 billion in 2019 to USD 2 billion in 2026 [7].

Some microalgae species, including *Spirullina* sp., *Chlorella* sp., *Dunaliella* sp., and *Haematococcus* sp. can produce carotenoids such as fucoxanthin, violaxanthin, neoxanthin, α-carotene, β-carotene, and lutein [8]. *Dunaliella salina* and *Haematococcus pluvialis* are widely studied to produce β-carotene and astaxanthin on a commercial scale, respectively [9,10]. However, some other species of microalgae have been reported to produce carotenoids. Ali *et al*. [11] evaluated the production of carotenoids in the microalgae *Chlorella vulgaris* and found a total carotenoid accumulation of 4.37 ± 0.33 μg mL^{-1}. Kona *et al*. [12] reported the production of lutein and β-carotene by the microalgae *Scenedesmus* sp. Jain *et al.* [13] evaluated the production of pigments in a mixed microalgal consortium, where four different types of microalgae were present: *Spirullina* sp., *Synechocystis* sp., *Scenedesmus* sp. and *Chlorella* sp., and reached total carotenoids of 4.02 μg L^{-1}.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Microalgae culture

A mixed microalgae culture where *Chlorella* sp. and *Scenedesmus* sp. were the dominant species was used in this study. This mixed culture was donated by the Metropolitan Autonomous University (UAM), Mexico City, Mexico. The microalgae mixed culture inoculum was kept in an incubator, Precision Plant Growth Chamber (Model 818, Thermo Scientific), at 19 °C with light: dark cycles of 12:12 h. The foliar agricultural fertilizer Bayfolan Forte (Bayer CropScience) was used as a culture medium in a 1 mL L^{-1} concentration.

Microalgae cells were cultivated in tap water filtered with a water purifier (Model PST-01, Rotoplas) and sterilized with a germicidal ultraviolet light lamp (U60) for 15 min. Bayfolan Forte was used as a culture medium (1 mL L^{-1}). Microalgae cultivation was carried out using an in-house produced and developed photoperiod culture chamber under controlled light intensity in eight flat plate photobioreactors (PBR) with an 18 L working volume. A 340 μmol m^2 s^{-1} light intensity was supplied by daylight LED strip lamps. The temperature inside the chamber was kept at 30 ± 1 °C. CO_2 as a carbon source was provided by pumping a 7.69 L min^{-1} air flux using an air compressor (Model Acc-005, Boyu). Pumped air also prevented cell sedimentation, kept system homogenization, and displaced the O_2 produced. A humidifier and syringe filter (pore size 0.22 μm) were attached to the aeration system to avoid liquid losses due to evaporation and the presence of environmental contaminating microorganisms, respectively.

B. Cell harvest

Microalgae cells were harvested at room temperature using a tubular centrifuge (Model AS16, Super Sharples) at 15,000 rpm. The wet microalgae biomass was collected in a metal tray and dried in an oven with a temperature ranging between 42 and 60 °C for 72 hours. The dry microalgae biomass was ground with a mortar and passed through a sieve with mesh number 80 (Endecotts).

C. Carotenoids extraction

Extraction was carried out with supercritical carbon dioxide. The samples were prepared according to the 35/65 ratio (w/w microalgae and solvent) proposed by Ruen-ngam *et al*. [14]. 10 g of microalgae biomass and 18.57 g of absolute ethanol were transferred to a thimble of cotton cloth and placed in the center of a cylindrical extractor. At first, the temperature was adjusted by a temperature controller. Then, liquid CO_2 was pumped to the reactor, and the pressure was adjusted by a pressure regulator. At a predetermined point of temperature and pressure, CO_2 was passed through the reactor. The extract was collected in a clean amber vessel. The temperature was varied at three levels: 40, 50, and 60 °C, and the pressure at 20 and 30 MPa.

D. HPLC analysis

The amounts of β-carotene dissolved in ethanol were analyzed by HPLC. An Ultimate 300 chromatograph (Thermo Scientific) equipped with a UV/visible detector and Chromeleon software was used. The analysis was carried out following the method of Ruen-ngam *et al.* [14] with some modifications using 9:1 methanol: tetrahydrofuran as a mobile phase with a flow rate of 0.4 mL L^{-1}. The samples were injected through a 20 μL injector loop and separated by a Kinetex Evo C18 column (50 x 4.6 mm, 2.6 μm, Phenomenex) at 30 °C. All extracts were analyzed in duplicate. β-carotene standard (Sigma-Aldrich) was used to trace a calibration curve.

E. Lipid extraction

Lipids were extracted from 50 mg of dry microalgae biomass using a 3 mL mixture of chloroform: methanol 1:2 (v/v) and 100 μL of 5 mg mL^{-1} butylated hydroxytoluene and

vigorously stirred with a vortex using the Bligh and Dyer method [15] as adapted by Del Angel-Rodriguez *et al.* [16] for microalgae lipid extraction, with some modifications. Lipids extraction samples were sonicated three times in a cold water bath for 15-minute periods. After that, samples were covered to protect them from light and stored at 4 °C for 48 h. Then, samples were sonicated three times in a cold water bath for 15 min. Samples were centrifuged at 4,000 rpm for 20 min, the upper phase was transferred to another glass tube, and 1.5 mL mixture of chloroform: methanol 1:2 (v/v) was added to the residual biomass, vortexed and centrifuged at 4,000 rpm for 20 min and the extract was combined with the previous extract. Additional extraction steps were done to improve lipids extraction yield. Aqueous 2 mL of 0.003 N $MgCl_2$ was added to the tubes with the lipids extract and vigorously vortexed and stored at 4 °C for 17 h, covered from light. Samples were centrifuged at 4,000 rpm for 15 min, and the bottom phase containing the lipids was recovered. Washing 1 mL chloroform steps to the upper aqueous phase was done to recover most of the lipids. The recovered chloroform phase was combined with the previous bottom lipids phase. The organic solvent was evaporated at 35 °C in an oven (Model Heat 55, ELOS) for three days, and gravimetric determination of the lipid extract was performed.

III. RESULTS AND DISCUSSION

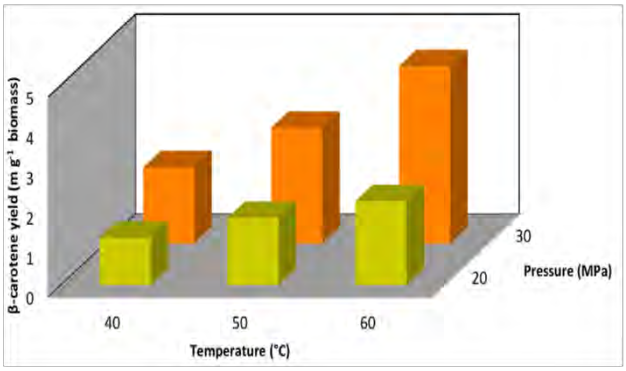


Figure 1. β-carotene extraction yield using supercritical CO_2 and ethanol as cosolvent under different temperature and pressure conditions. Green bars: 20 MPa extraction yield. Orange bars: 30 MPa extraction yield.

The supercritical extraction and the β-carotene HPLC identification and quantification allowed us to determine the better conditions for β-carotene extraction. Figure 1 shows the β-carotene yield in function of extraction pressure (20 and 30 MPa) at 40, 50 and 60 °C after 60 min extraction treatment. Microalgae biomass used for the extractions was renewed only when the proposed pressure conditions were varied (20 and 30 MPa) for the extractions, and not when changes in temperatures were made. As can be seen, while the system temperature increased, the β-carotene yield also increased. In both pressure conditions, 20 and 30 MPa, the highest β-carotene extraction yields were 2.09 ± 0.25 and 4.42 ± 0.32 mg g^{-1} of dry microalgae biomass at 60 °C, respectively. As can be seen, the mixture of supercritical CO_2 and ethanol as cosolvent has an increased density at 30 MPa, which improves its properties as a solvent when compared to results obtained at 20 MPa.

The increase in temperature up to 60 °C causes an increase in β-carotene extraction yields. These results suggest that β-carotene is extracted in greater proportion at 60 °C and 30 MPa, obtaining 4.42 ± 0.32 mg g^{-1} of dry microalgae biomass than values reported for other studies with monocultures under similar extraction conditions, where 0.2 and 0.7 mg of β-carotene g^{-1} of dry microalgae biomass were found [17]. The total carotenoids extracted under similar conditions range from 2.76 to 34.3 mg of total carotenoids g^{-1} of microalgae biomass [14, 18, 18]. This agrees with that reported by Cardoso *et al.* for the extraction of carotenoids from microalgae biomass, where the concentration of β-carotene obtained per gram of dry biomass is greater at 30 MPa than at 20 MPa when the extraction temperature is 60 °C [17].

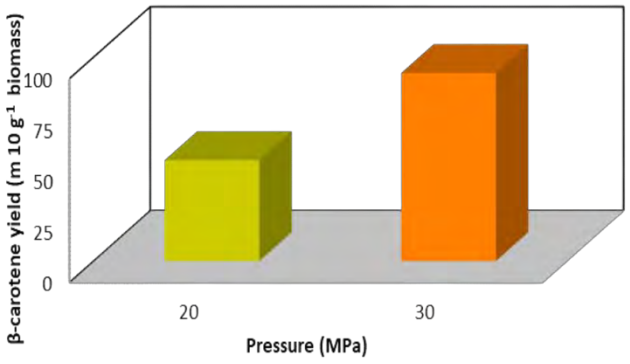


Figure 2. β-carotene global extraction yield using supercritical CO_2 and ethanol as cosolvent under different pressure conditions.

The highest concentration of β-carotene was obtained when the pressure was higher (30 MPa), which shows that for the proposed conditions of extraction at higher pressure, the solvent properties of the system (CO_2 + cosolvent) are improved (see Figure 2). For each temperature, the extraction yields increase with pressure. As mentioned before, this behavior can be attributed to the increase in the density of the system (CO_2+ cosolvent) with pressure at the proposed operating temperatures, which causes the diffusivity of the system to be higher. The same behavior can be observed when analysing the effect of temperature. For each pressure,

the increase in temperature produces an increase in extraction yield [20].

Microalgal biomass before carotenoid extraction (BEB) showed a higher proportion of lipids with a yield of 12.9 % by dry weight, compared to biomass after extraction at 20 MPa (BA2E) with a yield of 7.7 % by dry weight and biomass after extraction at 30 MPa (BA3E) with a yield of 6.7 % by dry weight. The lower lipid yield in biomasses BA2E and BA3E is a result of lipids extraction at the same time as carotenoids. It can be noticed that biomass subjected to carotenoid extraction at 30 MPa has a lower percentage of lipids compared to biomass with carotenoid extraction at 20 MPa. These results indicate that the amount of lipids present in the exhausted biomass will decrease when performing the carotenoid extraction. However, it would still be possible to use the remaining biomass after the carotenoid extraction processes to use its lipids to produce biodiesel, thus allowing an integral use of the microalgae biomass.

VII. CONCLUSION

The use of supercritical CO_2 and ethanol as a cosolvent allowed the extraction of carotenoids. The overall performance of successive extractions at 30 MPa with different temperatures was better compared to the process at 20 MPa. Increasing the system temperature improved carotenoid extraction yields to both evaluated pressure conditions. By analyzing the extract with HPLC, a yield of 4.42 ± 0.32 mg g^{-1} of dry microalgae biomass was determined at 30 MPa and 60 °C. During carotenoid extraction at supercritical conditions also extracts lipids, which reduces the lipids yield in the exhausted biomass. Even so, the lipids on the remaining biomass, after carotenoid extraction, can be used to produce biodiesel.

REFERENCES

[1]. Linares, L. C. F., Falfán, K. Á. G., & Ramírez-López, C. (2017). Microalgal biomass: a biorefinery approach. In *Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy*, IntechOpen, 293-313.

[2]. Enamala, M. K., Enamala, S., Chavali, M., Donepudi, J., Yadavalli, R., Kolapalli, B, Vasu Aradhyula, T., Velpuri, J., & Kuppam, C. (2018). Production of biofuels from microalgae-a review on cultivation, harvesting, lipid extraction, and numerous applications of microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 94, 49-68.

[3]. Khan, M. I., Shin, J. H., & Kim, J. D. (2018). The promising future of microalgae: current status, challenges, and optimization of a sustainable and renewable industry for biofuels, feed, and other products. Microbial Cell Factories, 17(1), 1-21.

[4]. Espada, J. J., Pérez-Antolín, D., Vicente, G., Bautista, L. F., Morales, V., & Rodríguez, R. (2020). Environmental and techno-economic evaluation of β-carotene production from Dunaliella salina. A biorefinery approach. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 14(1), 43-54.

[5]. Poojary, M. M., Barba, F. J., Aliakbarian, B., Donsì, F., Pataro, G., Dias, D. A., & Juliano, P. (2016). Innovative alternative technologies to extract carotenoids from microalgae and seaweeds. *Marine Drugs*, 14(11), 214.

[6]. Novoveská, L., Ross, M. E., Stanley, M. S., Pradelles, R., Wasiolek, V., & Sassi, J. F. (2019). Microalgal carotenoids: A review of production, current markets, regulations, and future direction. *Marine Drugs*, 17(11), 640.

[7]. Markets and markets. Carotenoids market by type (astaxanthin, beta-carotene, canthaxanthin, lutein, lycopene, zeaxanthin), source (synthetic and natural), application (supplements, food, feed, and cosmetics), by region—global trends and forecasts to 2026. available online: http://www.marketsandmarkets.com/market-reports/carotenoid-market-158421566.html (accessed on 20 July 2023).

[8]. Foong, L. C., Loh, C. W. L., Ng, H. S., & Lan, J. C. W. (2021). Recent development in the production strategies of microbial carotenoids. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 37, 1-11.

[9]. Molino, A., Larocca, V., Di Sanzo, G., Martino, M., Casella, P., Marino, T., Karatza, D., & Musmarra, D. (2019). Extraction of bioactive compounds using supercritical carbon dioxide. *Molecules*, *24*(4), 782.

[10]. Panis, G., & Carreon, J. R. (2016). Commercial astaxanthin production derived by green alga Haematococcus pluvialis: A microalgae process model and a techno-economic assessment all through production line. *Algal Research*, *18*, 175-190.

[11]. Ali, H. E. A., El-fayoumy, E. A., Rasmy, W. E., Soliman, R. M., & Abdullah, M. A. (2021). Two-stage cultivation of Chlorella vulgaris using light and salt stress conditions for simultaneous production of lipid, carotenoids, and antioxidants. *Journal of Applied Phycology*, *33*, 227-239.

[12]. Kona, R., Pallerla, P., Addipilli, R., Sripadi, P., & Mohan, S. V. (2021). Lutein and β-carotene biosynthesis in Scenedesmus sp. SVMIICT1 through differential light intensities. *Bioresource Technology*, 341, 125814.

[13]. Jain, A., Behera, B., & Paramasivan, B. (2021). Evaluation of physicochemical procedures for pigment extraction from mixed microalgal consortium. *Bioresource Technology Reports*, *15*, 100775.

[14]. Ruen-ngam, D., Shotipruk, A., Pavasant, P., Machmudah, S., & Goto, M. (2012). Selective extraction of lutein from alcohol treated Chlorella vulgaris by supercritical CO_2. *Chemical Engineering & Technology*, *35*(2), 255-260.

[15]. Bligh, E. G., & Dyer, W. J. (1959). A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, *37*(8), 911-917.

[16]. Del Ángel, J., Carreón, L., & Arjona, M.O. (2007). Extracción y cuantificación de lípidos. In: Arredondo, B.O., Voltolina, D., Eds. *Métodos y herramientas analíticas en la evaluación de la biomasa microalgal*. México: Centro de investigaciones biológicas del noroeste, S.C. La Paz, B.C. Sur, pp. 47-57.

[17]. Cardoso, L. C., Serrano, C. M., Rodríguez, M. R., de la Ossa, E. J. M., & Lubián, L. M. (2012). Extraction of carotenoids and fatty acids from microalgae using supercritical technology. *American Journal of Analytical Chemistry*, 3 (12A).

[18]. Macías-Sánchez, M. D., Mantell, C., Rodriguez, M. D. L., De La Ossa, E. M., Lubián, L. M., & Montero, O. (2009). Comparison of supercritical fluid and ultrasound-assisted extraction of carotenoids and chlorophyll a from Dunaliella salina. *Talanta*, *77*(3), 948-952.

[19]. Kitada, K., Machmudah, S., Sasaki, M., Goto, M., Nakashima, Y., Kumamoto, S., & Hasegawa, T. (2009). Supercritical CO_2 extraction of pigment components with pharmaceutical importance from Chlorella vulgaris. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, *84*(5), 657-661.

[20]. Mehariya, S., Iovine, A., Di Sanzo, G., Larocca, V., Martino, M., Leone, G. P., Casella, P., Karatza, D., Marino, T., Musmarra, D., & Molino, A. (2019). Supercritical fluid extraction of lutein from Scenedesmus almeriensis. *Molecules*, *24*(7), 1324

Dulce Ruiz is a PhD Candidate in Engineering. She obtained a degree in Agroindustrial Engineering from the Universidad Politécnica de Chiapas. In 2020 she obtained the master's degree in Engineering from the Instituto de Energías Renovables – UNAM (IER-UNAM), she is currently a PhD Candidate at the same institute. In 2015 she was part of the Technological Research Training program at the Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias. In 2019 she carried out a research stay at the Institute of Biotechnology and Agroindustries of the Universidad Nacional de Colombia in Manizales. She is currently doing a research stay at CICATA Unidad Morelos from Instituto Politécnico Nacional. Her research topics of interest are the use of third-generation biomass under the concept of biorefinery and circular bioeconomy, mainly obtaining high value products.

Rafael Vásquez is Master in Engineering. He obtained the degree of Energy Engineer at the Universidad Autónoma Metropolitana, Izatapalapa, Mexico City in 2019 and the master's degree in Energy Engineering at the Instituto de Energías Renovables-UNAM (IER-UNAM) in 2023. His research interest are biofuels mainly biodiesel.

Dr. Carlos Ariel Cardona Alzate is professor in the Department of Chemical Engineering at the Universidad Nacional de Colombia in Manizales since 1995. He received a master's degree and a doctorate in Chemical Engineering from the Moscow State Academy of Fine Chemical Technology M.V. Lomonosov in 1994. From 1996 to 1997 he worked at the Universidad de Caldas supporting the creation of the program in Food Engineering. Dr. Cardona's research focuses on the development of unconventional separation processes, thermodynamics, integration

processes, process engineering, biorefineries, climate change and agribusiness.

Dra. Heidi Isabel Villafan Vidales is a full-time professor at the Instituto de Energías Renovables-UNAM (IER-UNAM). Is a Chemical Engineering from the Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. She completed master's and doctoral studies in Energy Engineering from the Centro de Investigación en Energía- UNAM (now IER-UNAM). From 2009 to 2011, she was a postdoctoral rasearcher at two research institutions: Procédés, Matériaux et Énergie Solaire from the Centre National de la Recherche Scientifique (PROMES-CNRS, France) and the Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa. She has the distinctions SNI I (CONACYT). Her research interest includes the production of solar fuels or value-added chemicals with concentrated solar energy.

Dra. Adriana Longoria is a full-time professor at the CICATA Unidad Morelos from Instituto Politécnico Nacional. She is a Biochemical Engineer from the Instituto Tecnológico de Celaya, she completed master's and doctoral studies in Biochemical Sciences at the Instituto de Biotecnología-UNAM. She was a postdoctoral researcher at the Instituto de Biotecnología-UNAM and at the Instituto de Física-UASLP. From 2016 to 2022 she was commissioned as a CONACYT researcher to the Instituto de Energías Renovables-UNAM where she developed research on bioenergy with a particular focus on microalgae cultivation for biofuels production and high-value products under biorefinery and circular bioeconomy concepts. She has the distinctions SNI I (CONACYT) and EDI Level 8 (IPN). Her expertise in the biochemical field with approaches to environmental biotechnology, biophysics and bioenergy has allowed her to specialize in the principles that govern the determination, characterization, and quantification of biomolecules.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-046

Análisis de factibilidad de la implementación de un generador eléctrico en un extractor eólico

LUIS A. ZEPEDA[1], ISMAEL ARAUJO[2], KEVIN CANO[3], PEDRO E. VELÁZQUEZ[4]

[1,2 y 4]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Culhuacán, CDMX, 04440, México
[3]Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Energía y Movilidad, CDMX, 07738, México

Autor de Correspondencia: Luis-Alberto Zepeda-Molina (e-mail: lzepedam1200@alumno.ipn.mx).

Este trabajo fue financiado por el Consejo Nacional de Humanidades Ciencia y Tecnología (CONAHCyT), el Instituto Politécnico Nacional (IPN) y la empresa SIVEXOR.

RESUMEN En este artículo se presenta el estudio de viabilidad y comportamiento para la integración de un prototipo de generador eléctrico trifásico en un Extractor Eólico. El sistema aprovecha el giro natural del extractor producida por el viento exterior y el flujo de aire caliente del recinto. Se presentan los resultados del estudio preliminar de la velocidad angular de un extractor instalado en la Ciudad de México para revelar los parámetros de velocidad máxima y mínima a los que opera el Extractor Eólico. Se presenta una descripción del diseño de los elementos inductivos con apoyo de diagramas y de la construcción del generador, que incluye 22 imanes permanentes "Nd–Fe–B-N42" y 6 inductores de núcleo E de 2.12-H. Los resultados experimentales revelan voltajes pico de 91 V / 60 W y 290 V / 220 W para velocidades angulares mínima y máxima del extractor, respectivamente. Se presentan mediciones de la potencia generada por el prototipo a diferentes velocidades angulares.

PALABRAS CLAVE: Generación de energía, energía eólica, velocidad del viento.

1. INTRODUCCIÓN

Los Extractores Eólicos (EE) son dispositivos mecánicos principalmente utilizados para ventilar diferentes tipos de recintos habitacionales e industriales. Utilizan la energía del flujo de viento del exterior y el flujo de aire caliente que busca salir del interior del recinto. Este aire sale por los extractores que por su geometría gira de forma natural, extrayendo así el calor y los olores del recinto. Esta tecnología ofrece una buena relación costo-beneficio, ya que requieren una inversión inicial baja y un consumo no energético, aunado a la generación nula de ruido, por loque ofrece una solución ecológica a lugares hacinados, mal ventilados y expuestos a la intemperie [1].

El característico giro natural del extractor podría aprovecharse para generar electricidad mediante la instalación de un sistema de generación eléctrica dentro del EE que no afecte su función de extracción de aire caliente del interior del recinto, sin embargo, la viabilidad de esta tecnología depende del comportamiento de la velocidad del viento en el exterior y del área superficial del EE además de un generador eléctrico con un bajo momento de torsión para no afectar el giro de este [2-3].

En este trabajo se presenta un prototipo preliminar de generador eléctrico trifásico que se integrará en un Extractor Eólico ubicado en un edificio de Laboratorios Pesados de la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, del Instituto Politécnico Nacional en la Ciudad de México. Se describen tres aspectos principales: la interacción entre el viento y la generación de energía, el diseño y construcción del generador, y los resultados experimentales con un prototipo preliminar a nivel laboratorio.

La primera parte muestra un estudio de la velocidad angular de los EE en función del viento en el lugar de estudio para conocer los parámetros dinámicos mínimos y máximos del EE bajo diferentes condiciones atmosféricas, así como el sistema de medición y sensado. La segunda parte del artículo muestra el diseño del generador y la construcción del prototipo, así como el sistema mecánico para realizar las pruebas de generación de voltaje y medición potencia a diferentes velocidades angulares. Finalmente, la última sección muestra los resultados eléctricos tales como formas

de onda de voltaje y corriente, valores de potencia máxima para diferentes velocidades angulares y parámetros mecánicos del prototipo.

2. COMPORTAMIENTO DE UN EXTRACTOR INDUSTRIAL

2.1. Investigación preliminar

La Ciudad de México, CDMX, tiene una altitud de 2240 m y la velocidad del viento, desde 2017 hasta el 2021, se ha comportado como se muestra en la Tabla 1, [4]. La Figura 1 muestra una fotografía del EE de 30 [in] que se instaló sobre un recinto cuyo techo está 10 m sobre la superficie.

FIGURA 1. Extractor Eólico objeto de estudio.

TABLA 1. VELOCIDAD DEL VIENTO PROMEDIO EN CDMX [4]

Velocidad promedio	Año				
	2017	2018	2019	2020	2021
Máxima	10.1 km/h	10.1 km/h	10.7 km/h	9.3 km/h	8.5 km/h
Mínima	6.2 km/h	6.4 km/h	6.1 km/h	5.9 km/h	6.6 km/h

Para determinar las velocidades angulares promedio máximas y mínimas se utilizaron los datos del año 2021 de la Tabla 1, y las expresiones (1) y (2), obteniéndose una velocidad angular máxima y mínima de 48.65 rpm y 35.33 rpm, respectivamente, y cuyo resultado se observa en la Figura 2.

$$V_{Lineal} = \frac{2\pi * r * \omega}{60} \quad (1)$$

$$\omega = \frac{60 * V}{2\pi * r} \quad (2)$$

$$\omega_{min} = 2120\ rph = 35.33\ rpm$$
$$\omega_{max} = 2919\ rph = 48.65\ rpm$$

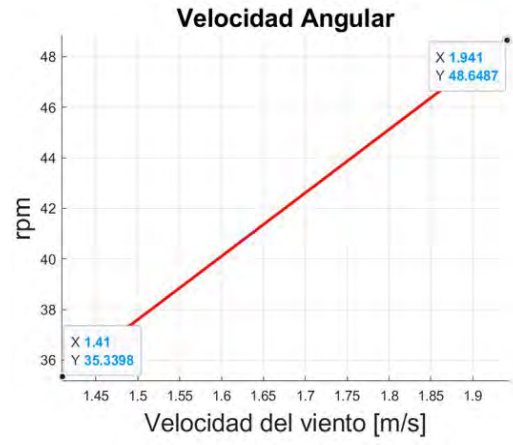


FIGURA 2. Gráfica de la velocidad angular del extractor con base en la velocidad del viento reportado en CDMX.

2.2. Sistema de detección de velocidad angular

A lo largo del día existen variaciones atmosféricas que afectan a la velocidad del viento, humedad y temperatura; variables que influyen en el desempeño del EE. Para determinar el comportamiento del EE ante estas variaciones se diseñó e implemento un sistema de sensado que almacenan la velocidad angular del EE, la humedad y la temperatura en el ducto de extracción. Este sistema de sensado fue colocado en el extractor de aire como se muestra en la Figura. 3.

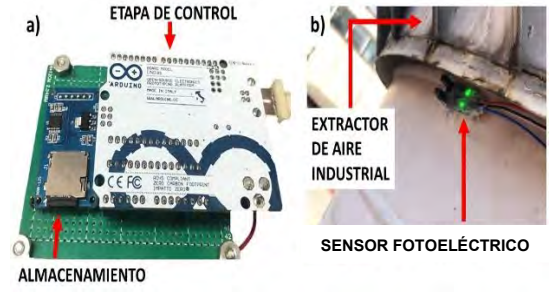


FIGURA 3. Sistema de registro de datos de sensores.

Con este sistema se registra información cada vez que se active el sensor fotoeléctrico, es decir, cada que se cumple una revolución. Esta información se recabo las 24 horas del día durante 9 meses para ser posteriormente analizada por hora en condiciones no ideales o en condiciones climatológicas cambiantes. Con este sistema se han logrado obtener los datos que se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2. VALORES MÁXIMOS Y MÍNIMOS OBTENIDOS POR EL SISTEMA

Valor	Revoluciones por minuto	Temperatura	Porcentaje de humedad
Máximo	240	40 °C	50 %
Mínimo	47	17 °C	12 %

Gracias a esta investigación y procesamiento de datos se tienen valores de velocidades angulares promedio en las diferentes horas del día para la fase de pruebas del prototipo, temperatura del recinto y humedad de este.

3. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL PROTOTIPO

3.1. Selección y distribución de elementos

El mecanismo de trabajo del generador eólico es el mismo para todos los tipos: las aspas del rotor son movidas por el viento y el mecanismo de transmisión envía esa energía al generador que produce la electricidad. El funcionamiento del generador eléctrico se basa en el fenómeno de inducción electromagnética de la ley de Faraday, "el voltaje inducido en un circuito cerrado es directamente proporcional a la rapidez con que cambia en el tiempo el flujo magnético que atraviesa una superficie" [5]. Lo anterior se puede resumir en la fórmula de la ley de Faraday (3).

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi_B}{dt} \qquad (3)$$

Para el prototipo de generador los elementos que lo conforman son 6 inductores distribuidos 2 para cada fase obteniendo finalmente un generador de 3 fases, 22 imanes permanentes de "Nd-Fe-B-N42" seleccionados por sus características magnéticas de densidad de energía [2] como se muestra en la Figura 4. Distribuidos en 11 pares de polos, cada inductor tiene un núcleo laminado, tipo E, de hierro al silicio el cual tiene un óptimo funcionamiento a bajas frecuencias como es el caso de estudio. La distribución de los elementos, [7], se muestra en la Figura. 5.

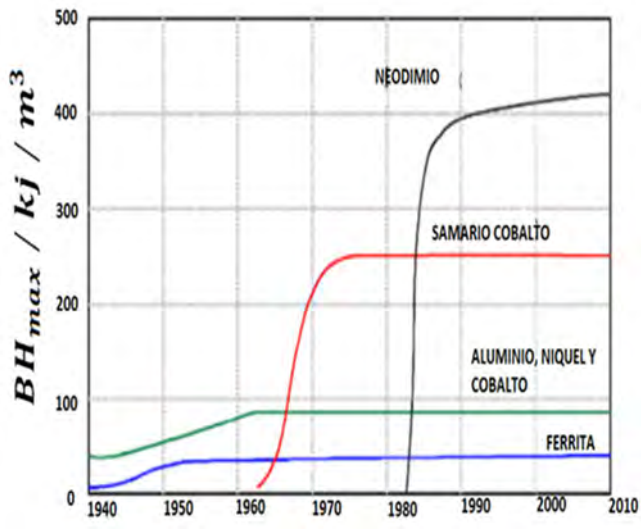


FIGURA 4. Densidad de energía de los imanes de 1940 a 2010 [2].

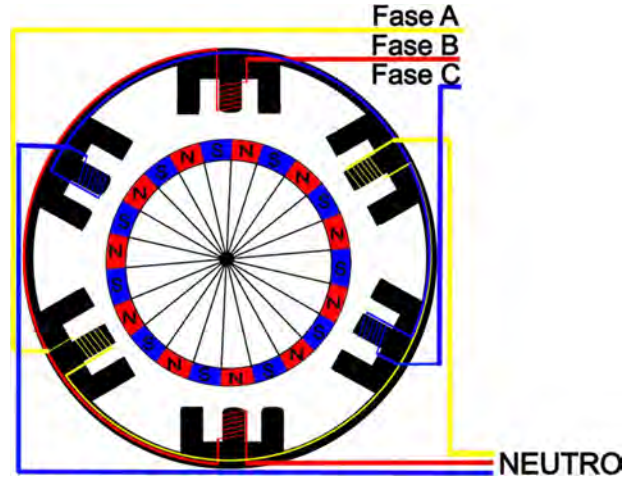


FIGURA 5. Distribución de elementos inductivos y magnéticos del prototipo.

3.2. Cálculo de elementos inductivos

Una bobina, con N vueltas, enrollada en un núcleo magnético puede estar representada por un elemento de circuito ideal, llamada inductancia, que está definida como el enlace de flujo de la bobina por amperio de corriente. La ecuación (4) define a la inductancia, L, en términos de reluctancia de trayectoria magnética, [5], $\Re$.

$$L = \frac{N^2}{\Re} \qquad (4)$$

Desarrollando la ecuación anterior y con las constantes para el diseño [6] es posible calcular el flujo magnético, Φ, y la densidad de flujo, B, por el *gap* (entrehierro), así como la inductancia, L, de los elementos inductivos, las constantes utilizadas para los cálculos de las ecuaciones (5-10) son: N = 3216 que son el número de espiras que se pueden tener en el inductor debido a las dimensiones del mismo las cuales están distribuidas en 24 capas de 134 vueltas, longitud media del núcleo, $l_c = 22\ cm$, longitud del espacio de aire presente del entrehierro, gap de aire, $l_g = 5.0\ mm$, Área transversal del núcleo, $A_c = A_g = 8.18\ cm^2$, la permeabilidad relativa del núcleo, $\mu_r = 3000$, la corriente nominal del calibre del alambre magneto, $i = 0.33\ A$. La ecuación (5) muestra los cálculos de la reluctancia del núcleo, $\Re_c$; la ecuación (6) muestra la reluctancia del *gap*, $\Re_g$; la ecuación (7) muestra el flujo de la corriente, Φ; la ecuación (8) muestra la densidad de flujo, B; y por ultimo las ecuaciones (9-10) muestran el cálculo de la inductancia.

$$\Re_c = \frac{l_c}{\mu_r \mu_0 A_c}$$

$$\Re_c = \frac{22\times10^{-2}}{3000\times4\pi10^{-7}\times8.18\times10^{-4}} = \frac{71.34\times10^3\,AT}{Wb} \qquad (5)$$

$$\Re_g = \frac{l_g}{\mu_0 A_g}$$

$$\Re_g = \frac{5\times10^{-3}}{4\pi10^{-7}\times8.18\times10^{-4}} = 4864.149\times10^3 \frac{At}{Wb} \quad (6)$$

$$\Phi = \frac{Ni}{R_c + R_g}$$

$$\Phi = \frac{3216\times0.33}{(71.34+4864.149)10^3} = 0.215\times10^{-3} \quad (7)$$

$$B = \frac{\Phi}{A_g} = \frac{0.215\times10^{-3}}{8.18\times10^{-4}} = 0.2628\ T \quad (8)$$

$$L = \frac{N^2}{\Re_c + \Re_g}$$

$$L = \frac{3216^2}{(71.34+4864.149)10^3} = 2.0956H \quad (9)$$

$$L = \frac{\lambda}{i} = \frac{N\Phi}{i}$$

$$L = \frac{3216\times0.215\times10^{-3}}{0.33} = 2.0953H \quad (10)$$

En la Figura 6. Se muestra el modelo de reluctancias del inductor en el prototipo, [8].

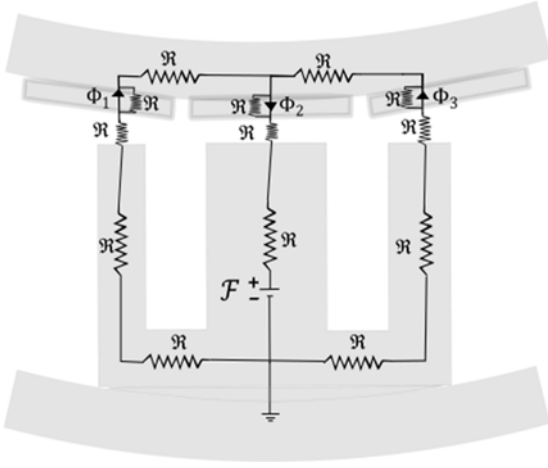


FIGURA 6. Modelo de reluctancias del inductor en el prototipo.

3.3. Elaboración y pruebas de elementos inductivos

Para la elaboración de las bobinas se utilizó un formador para núcleo tipo E #113 el cual se embobinó espira por espira hasta lograr una capa uniforme. Para construir la siguiente capa se aisló la capa anterior con cinta Kapton para un aislado eléctrico, así, se fueron agregando capa tras capa hasta conseguir las 24 capas de 134 espiras cada una, el proceso de elaboración se puede apreciar en la Figura 7 que muestra un diagrama de como quedan acomodados los elementos del inductor. La Figura 8 muestra las partes del inductor, y en la Figura 9 se muestra la bobina terminada, así como los elementos que la conforman.

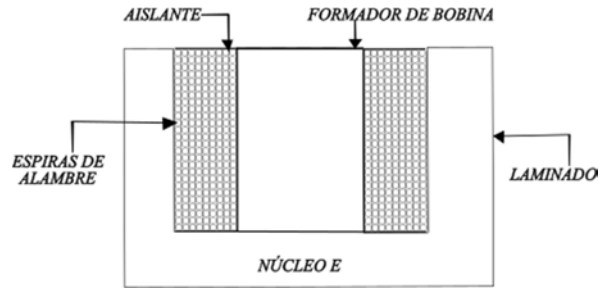


FIGURA 7. Diagrama del elemento inductivo.

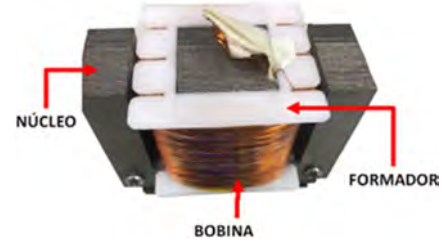


FIGURA 8. Partes del elemento inductivo.

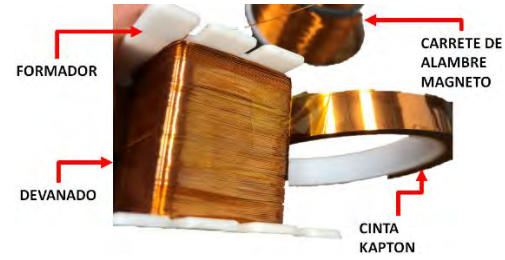


FIGURA 9. Modelo de reluctancias.

Para comprobar el diseño del inductor, se utilizó un medidor LCR E4980AL, el cual mostró valor de 2.1223 H y 159.86 Ω, como se muestra en la Figura 10.

FIGURA 10. Medición de inductancia con el LCR E4980AL.

Se elaboraron en total 6 inductores con las mismas características y se realizó la misma prueba de la Figura 9. Para obtener la inductancia de cada elemento, obteniéndose los datos que muestran en la Tabla 3.

TABLA 3. VALORES DE INDUCTANCIA MEDIDA

Número de inductor	1	2	3	4	5	6
Inductancia (H)	2.122	2.129	2.13	2.121	2.10	2.115

3.4. Distribución de elementos magnéticos

Una vez que se elaboraron e hicieron pruebas de los inductores se instalaron e interconectaron como se muestra en del diagrama de la Figura 5, cuya implementación se muestra en la Figura 11. Los inductores están desfasados 120° entre cada fase para tener un sistema de generación eléctrico trifásico equilibrado, [9, 10, 11], según las ecuaciones (11-13) para la fase A, B y C respectivamente.

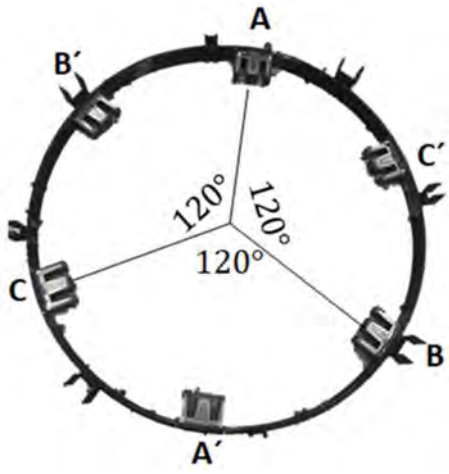


FIGURA 11. Distribución de núcleos.

$$fmm\,(t) = N * I * sen\,(\omega t)$$
$$fmm_A(t) = N * I * sen\,(\omega t) \quad (11)$$

$$fmm_B(t) = N * I * sen\,(\omega t - 120°) \quad (12)$$

$$fmm_C(t) = N * I * sen\,(\omega t + 120°) \quad (13)$$

3.5. Sistema de control de velocidad angular para pruebas a nivel laboratorio

Para simular las velocidades a las que el extractor gira y poder probar el prototipo de generador se realizó un sistema de control de velocidad para un motor paso a paso el cual se implementó al eje del rotor de la estructura. Dicho sistema cual consta de una etapa de control, potencia y un actuador, y se presenta en la Figura 12. Este sistema es controlado por un algoritmo que con ayuda de una interfaz de la computadora el usuario cambia a voluntad la velocidad angular a la cual gira el prototipo.

FIGURA 12. Elementos del sistema de control de velocidad angular.

El prototipo para pruebas a nivel laboratorio se muestra en la Figura 13. El cual integra el sistema mostrado en la Figura 12 que controla el giro del rotor, así como los elementos inductivos y magnéticos

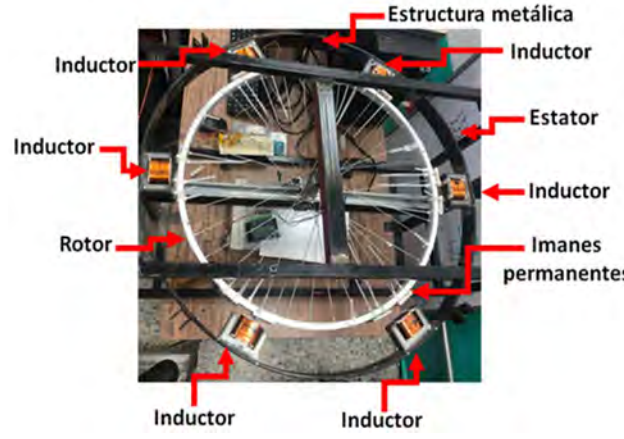


FIGURA 13. Integración de elementos del prototipo.

4. PRUEBAS DEL PROTOTIPO A DIFERENTES VELOCIDADES ANGULARES

Se realizaron pruebas preliminares con diferentes configuraciones de pares de polos. La Figura 14 muestra la configuración y las formas de onda obtenidas con 10 pares de polos magnéticos y la Figura 15 muestra la configuración y formas de onda obtenidas para 12 pares de polos respectivamente.

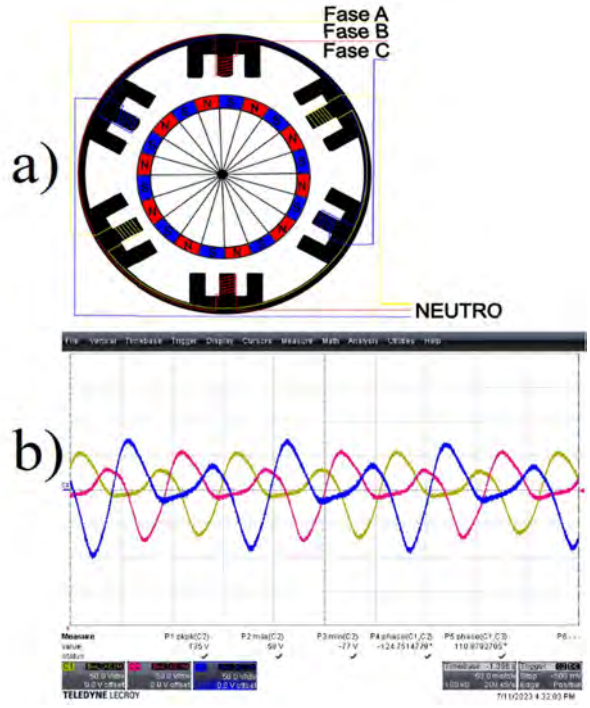


FIGURA 14.a) Distribución de elementos con 10 pares de polos. b) Formas de onda de las fases A,B y C del prototipo con 10 pares de polos.

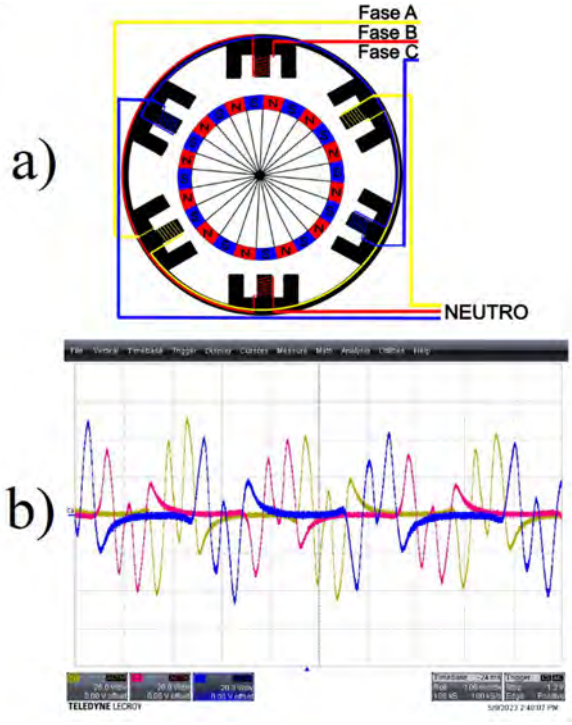


FIGURA 14.a) Distribución de elementos con 12 pares de polos. b) Formas de onda de las fases A, B y C del prototipo con 12 pares de polos.

Debido a las formas de onda obtenidas para los casos de 10 y 12 pares de polos se determinó la configuración de 22 imanes distribuidos en 11 pares de polos como se muestra en la Figura 5. Se realizaron una serie de pruebas a diferentes velocidades para determinar el nivel de voltaje que producen los inductores obteniendo los valores de voltaje pk-pk, voltaje máximo, voltaje mínimo, voltaje rms y potencia por fase como se muestran en la Tabla 4. También se muestran capturas de forma de onda obtenidas por el osciloscopio donde se puede observar cada uno de las 3 señales desfasadas 120° entre ellas y que se muestra en la Figura 16. En la Figura 17 se muestra la forma de onda de la corriente de una de las fases al conectarse una carga resistiva.

TABLA 4. VALORES OBTENIDOS A DIFERENTES VELOCIDADES ANGULARES

rpm	*Vpkpk*	*Vmax*	*Vmin*	*Vrms*	*Potencia*
30	182 V	91 V	-91 V	42.7 V	60 W
60	357 V	180 V	-177 V	89.2 V	117.81 W
120	584 V	290 V	-294 V	150 V	192.72 W
240	668 V	284 V	-284 V	146 V	220.44 W

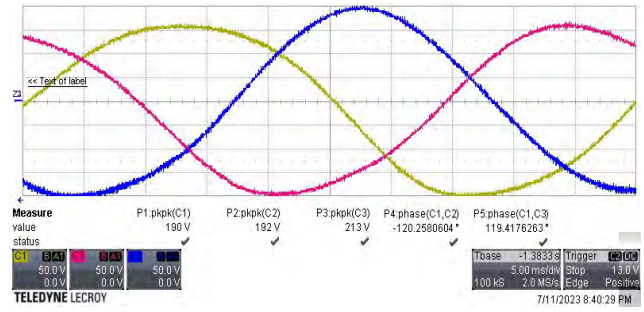


FIGURA 16. Formas de onda de las fases A,B y C del prototipo.

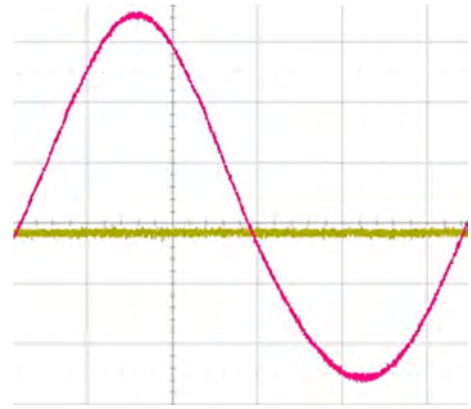


FIGURA 17. Forma de onda de la corriente de la fase A.

5. CONCLUSIONES

El trabajo propuesto muestra una primera aproximación de la integración de un Extractor Eólico y un Generador Eléctrico Trifásico. En otras palabras, las principales contribuciones de esta publicación son:

• Un primer estudio que integra un prototipo de Generador Eléctrico y un Extractor Eólico.

• La metodología para el diseño de un Generador Eléctrico de tres fases, que incluye el procedimiento numérico y su demostración respaldada por mediciones.

• Un prototipo para emular el funcionamiento de un generador eléctrico trifásico que varía la velocidad angular del rotor mediante un motor paso a paso.

• Resultados experimentales del generador eléctrico para validar y evaluar el desempeño numérico del prototipo.

Con base en la investigación sobre velocidades del viento en la ESIME y apoyo del dispositivo diseñado para obtener la velocidad angular de los extractores se determinaron escenarios de funcionamiento del prototipo para con los cuales se puede estimar el voltaje y la potencia ante cada situación atmosférica. Finalmente, se presentaron las formas de onda de los resultados experimentales destacando las ventajas de contar con un estudio de primera aproximación para esta tecnología de generación eléctrica libre teniendo un generador a bajas revoluciones para esta aplicación. Como trabajo a futuro se realizará la integración de la sección de estator y rotor del prototipo a nivel de laboratorio en un extractor de aire industrial en funcionamiento para estudiar la generación de energía de este.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ingeniero Ascari Ortiz Sánchez, director general de SIVEXOR. El autor Luis A. Zepeda agradece al Laboratorio de Investigación de Calidad y Conversión de la Energía Eléctrica (LINC^{2}E^2) de la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Unidad Culhuacán del Instituto Politécnico Nacional.

REFERENCIAS

[1]. Callejas Reyes, H. J. (2011). *Caracterización de un extractor de aire accionado por un rotor eólico de eje vertical*, Tesis de grado, Universidad de los Andes, Bogota, 2011.

[2]. Kallaste, A., Vaimann, T., & Pabut, O. (2012, January). Slow-speed ring-shaped permanent magnet generator for wind applications. In 11th Int. *Symp. Typical Problems in the Field of Electrical and Power Engineering* (pp. 66-69).

[3]. Vaimann, T., Kudrjavtsev, O., Kilk, A., Kallaste, A., & Rassolkin, A. (2018). Design and prototyping of directly driven outer rotor permanent magnet generator for small scale wind turbines. *Advances in Electrical and Electronic Engineering*, 16(3), 271-278.

[4]. Wind speed in Mexico city (2021). [Online] Available: https://weatherspark.com/h/y/5674/2021/Historical-Weather-during-2021-in-Mexico-City-Mexico#Figures-WindSpeed.

[5]. Sen, P. C. (2021). *Principles of electric machines and power electronics*. John Wiley & Sons..

[6]. Erickson, R. W., & Maksimovic, D. (2007). Fundamentals of power electronics. Springer Science & Business Media.

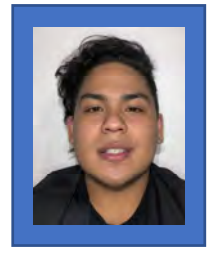
[7]. Kim, S. H. (2017). Electric motor control: DC, AC, and BLDC motors. Elsevier.

[8]. Mondragón Escamilla, N. (2010). *Análisis, Diseño y Construcción de un Inversor Multiniveles de 1kW para Futuros Medios de Transporte*. Tesis de Maestría, ESIME Culhuacan, Ciudad de México.

[9]. Niasar, A. H., Vahedi, A., & Moghbelli, H. (2008). A novel position sensorless control of a four-switch, brushless DC motor drive without phase shifter. IEEE Transactions on Power Electronics, 23(6), 3079-3087.

[10]. Sasaki, H., & Machida, T. (1971). A New Method to Eliminate AC Harmonic by Magnetic Compensation Consideration on Basic Design. *IEEE Trans. on Power Apparatus and Syst*., 90(5), 2009-2019.

[11]. Watanabe, E. H., Akagi, H., & Aredes, M. (2008, June). Instantaneous pq power theory for compensating nonsinusoidal systems. In *2008 IEEE International School on Nonsinusoidal Currents and Compensation* (pp. 1-10).



Luis A. Zepeda. Estudió la licenciatura en Ingeniería en Comunicaciones y Electrónica con especialidad en Electrónica (2021), La Maestría en Ciencias de Ingeniería en Sistemas Energéticos (2023) en la Escuela Superior de Ingeniería Mécanica y Electríca (ESIME) unidad Culhuacan del Instituto Politécnico Nacional (IPN). Actualmente es integrante del Laboratorio de Investigación en Calidad y Conversión de la Energía Eléctrica (LINCCEE).
Sus áreas de investigación de mayor interes incluyen el desarrollo de sistemas de control y almacenamiento de energía por paneles solares, eólicas y energías limpias. Además de participar como asesor externo en proyectos terminales de Diseño Industrial para la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) unidad Xochimilco, miembro del Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) en el cual participó desarrollando un sistema de monitoreo y control de sensores para un electrolizador de 5 kW (2022), así como, el desarrollo de una interfáz gráfica y tarjeta de acondicionamiento para monitorear el estado de un electrolizador de 5 kW (2023).

Ismael Araujo. Ingeniero en Comunicaciones y Electrónica por parte de la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (ESIME) Unidad Culhuacán del Instituto Politécnico Nacional (IPN) en 1999. Obtuvo el grado de Maestro en Ciencias en Electrónica de Potencia y Control de Motores de las Universidades de Birmingham y Nottingham, Inglaterra, Reino Unido en 2001, y el grado de Doctor en Filosofía en Ingeniería Eléctrica y Electrónica de la Universidad de Manchester, Inglaterra, Reino Unido en 2007.

Actualmente es Docente e Investigador en Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Unidad Culhuacán, y coordinador de la Maestría en Ciencias de ingeniería en Sistemas Energéticos (MCISE) de la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la misma unidad. Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel 2.

Kevin Cano. Estudió la licenciatura en Comunicaciones y Electrónica (2012), la Maestría en Ciencias en Microelectrónica (2015) y el Doctorado en Comunicaciones y Electrónica (2022) en la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (ESIME) Culhuacán del Instituto Politécnico Nacional (IPN). Desde el 2021, es profesor en la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Energía y Movilidad (UPIEM) del IPN.

Actualmente es integrante del Laboratorio de Investigación en Calidad y Conversión de la Energía Eléctrica (LINCCEE) en la Ciudad de México, del Grupo TEAMS (Transporte Eléctrico Avanzado y Movilidades Sustentables) del Colegio de Sonora en Hermosillo, Sonora; y colaborador con la CIVIE (Coordinación de Ingeniería Vehicular e Ingeniería Estructural) del Instituto Mexicano del Transporte, en la Ciudad de Querétaro.

Pedro E. Velázquez. Recibió el título de Ingeniero en Comunicaciones y Electrónica y el grado de Maestro en Ciencias de Ingeniería en Microelectrónica de la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Unidad Culhuacán del Instituto Politécnico Nacional en la Ciudad de México, en el año 2016 y 2017 respectivamente. Recibió el grado de Doctor en Energía en el Instituto Politécnico Nacional en México en enero del 2023.

Sus áreas de investigación de mayor interés incluyen el modelado, control y diseño de convertidores de CD-CD de alta densidad de potencia.

Actualmente es director de trabajos de titulación de dos alumnos a nivel licenciatura y maestrías. Asimismo, tiene la dirección de dos proyectos de investigación e innovación relacionados a alta densidad de potencia e instrumentación de convertidores

September, 2023 ID:

IEC2023-049

Design of solar radiation educational material for measurement and analysis

ALBA A. CUEVAS-NORIEGA[1], ADRIANA E. GONZÁLEZ-CABRERA[2], DAVID RIVEROS-ROSAS[2], JUAN MANUEL GARCÍA GONZÁLEZ[1], MIGUEL ÁNGEL RESÉNDIZ-SANCHEZ[3], MAURO G. VALDES-BARRÓN[2]

[1]Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias Químicas, Zacatecas, Zacatecas, 98000, Mexico
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geofisica, CDMX, 04510, Mexico
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Arquitectura, CDMX, 04510, Mexico

Corresponding author: Adriana E. González-Cabrera (e-mail: gonzalezc@igeofisica.unam.mx).

ABSTRACT One of the most relevant problems in the educational system of our country is the way to implement strategies in order to improve meaningful learning in university students. The use of didactic strategies that involve theory and practice is common, and it is recommended that they serve as operational guides to carry them out within an institution or organization. This paper presents a practice manual for use in university courses at the undergraduate level or in specialized training workshops in the areas of energy, bioclimatic design, meteorology, and climate change. The manual describes the performance of measurements with meteorological sensors and solar radiometers in order to implement systems for measuring or evaluating the solar resource of a specific region or space. This document includes experimental practices that can be carried out on any surface with a basic infrastructure. The topics cover the basic configuration of a data logger, the operation of solar radiometers and meteorological sensors and elementary concepts of solar radiation, units of measurement, and an introduction to data analysis by Software. The manual has a total of 10 practices and the programming of the data logger with the measurement instruments.

INDEX TERMS Solar radiometers, didactic strategies, Solar energy, Solar resource.

I. INTRODUCTION

The use of technology in teaching processes has developed rapidly for three decades from the massive use of personal computers. The use of technology in teaching more personalized didactics [1], better collaboration between classmates, and tools that facilitate the visualization of abstract concepts provides a better understanding of them. In university laboratories, technology offers tools that optimize experimentation, data collection, and its respective analysis, as well as the presentation of results in tables, graphs, and diagrams [2]. The use of technology facilitates the development of meaningful learning activities; improves the obtaining and discussion of results in a critical way, analyzing real-world phenomena in a learning space designed for this purpose; it contributes to the development of exploration skills, structured thinking, and the development of algorithms and methodologies for solving problems and scientific research questions [3].

The Institute of Geophysics of the National Autonomous University of Mexico (UNAM) is the headquarters of the Mexican Solarimetric Service (SSM), which maintains and manages the Mexican Solarimetric Network. This network monitors environmental parameters (temperature, pressure, wind speed) and solar radiation (direct and diffuse global solar radiation, inclined global, UVB, PAR, luminance, and descending infrared radiation) at thirteen stations throughout the country [4][5]. The design of the network and the work carried out in the Institute of Geophysics contribute to the development of climate models, research

on climate change and the development of renewable energy. In this sense, the staff of the SSM in collaboration with members of the Department of Solar Radiation of the Institute of Geophysics, regularly give classes in the Faculty of Sciences at UNAM, and classes at the Autonomous University of Zacatecas (UAZ), as well as conferences, seminars, and workshops to academic and private groups that require it.

In recent years, the Campbell Scientific® company donated CR1000X data loggers and signal simulation equipment to the SSM to be used in undergraduate courses and specialization workshops in the teaching area. With this equipment, it became necessary to have didactic material that would allow the implementation of teaching practices in university classrooms. The present work presents the results of the design of practices. This document includes experimental practices that can be carried out on any surface with a basic infrastructure and the necessary sensors. The topics will cover the elementary concepts of solar radiation, system of units and introduction to data analysis in Software. The document is structured in such a way that it will be possible to introduce the use of the software that will protect the data that has been obtained through the instruments for measuring solar radiation. The manual has a total of 10 practices, which are listed by the title and the topic that each of them is addressed. It should be noted that due to their structure, they can be modified, rewriting only the sections corresponding to the instrumentation, for use with different types of data loggers according to the specific connection and configuration characteristics of each of them.

II. METHODOLOGY

The practices of the manual were designed from the subject content of Solar and Terrestrial Radiation which is taught both in the Physics program of the Faculty of Sciences at UNAM and in the Academic Program of Chemical Engineering of the Unit Academic of Chemical Sciences at UAZ. The program is presented:

Program for Solar and Terrestrial Radiation

1. Solar radiation
   - Solar geometry (Sundials).
   - Physical magnitudes and units of measurement of solar radiation.
   - Physical laws of radiation and spectral distribution of solar radiation.

2. Solar radiation in the atmosphere
   - Extinction of solar radiation in the atmosphere (Sky colors).
   - Integral transfer function in the atmosphere.

3. Measurement of solar radiation
   - Measuring instruments and physical principles of solar radiometers.
   - Measurement networks and solarimetric databases.
   - Surface solar radiation evaluation models.
   - Solar radiation measurement workshop.
     - Configuration and programming of data loggers.
     - Measurement of radiation and meteorological parameters.

4. Systems for the use of solar radiation
   - Passive systems (Architecture and bioclimatic design, solar cookers)
   - Linear concentration systems (Parabolic trough and Fresnel plants)
   - Point focus systems (dish-Stirling dishes, central tower, high flux solar furnace).

In addition, the solar energy electives of the Chemical Engineering Program, it has the subject of food drying process, so 2 practices associated with the food drying area are also developed, which will allow students who decide to participate in this area to have the ability to implement their drying experiments and/or measurement of radiation parameters.

According to the topics that are included in the agenda, the radiational concepts and parameters that should be reasons for measurement and data processing are identified. These concepts and parameters are included in the practices of this manual based on the sensors and radiometers available to perform in each practice. The idea is to encourage a better assimilation of these concepts by the student, by carrying out the associated measurement processes and analyzing the data to obtain relevant information to address energy problems of health or daily life. The complete list of practices is showed in table 1.

TABLE I. Practices in the guide

Practice	Title	Subject	Comments
1	Knowing the CR1000X data logger	Solar radiation measurement workshop	This practice introduces the use of the CR1000X data logger, as well as Logger Net.
2	Sensor measurement with CR1000X data logger.	Physical magnitudes and units of measurement for solar radiation Measuring instruments	Sensors used in subsequent practices are programmed.
3	Solar calculator (SolarPosition instruction)	Solar Geometry	The data logger is programmed to calculate the solar angles for Sun position in the sky.
4	Comparison of a pyranometer in several planes	Surface solar radiation evaluation models	The importance of tilted planes in harvesting systems is highlighted and reflections are made on the incidence of solar radiation in each of the geographic coordinates.
5	UV Radiation	Physical magnitudes and units of measurement of solar radiation Extinction of solar radiation in the atmosphere	This practice defines the types of UV radiation, their units of measurement, and the meaning of the ultraviolet index.
6	Calibration of pyranometer with a pyranometer	Physical magnitudes and units of measurement of solar radiation Solar radiation measurement workshop	Calibration processes and their importance in solar radiometers are described.
7	Calibration de pyranometer with a pyrheliometer	Physical magnitudes and units of measurement of solar radiation Solar radiation measurement workshop	The calibration processes are described, and the relationship between the direct and diffuse global radiation parameters is clarified.
8	Determination of the solar resource in several areas	Physical magnitudes and units of measurement of solar radiation	The measurement units are identified, as well as the importance of knowing the availability of solar energy in different areas of the country.
9	Measured global vs. calculated global irradiance	Physical magnitudes and units of measurement of solar radiation Measuring instruments	A criterion is established to evaluate the quality of solar radiation data
10	Solar dryer	Systems for the use of solar radiation Solar radiation measurement workshop	A practical way of using solar radiation is shown.

The steps to design each of the practices were the following:

- Investigate the relevant information on related concepts in the bibliography and explain them in the corresponding introduction.
- Write a clear objective or objectives that allow each student to know what the results that they should obtain at the end of each of the practices.
- Define the previous questions based on the preconceptions or beliefs that are held empirically or based on what is understood on a day-to-day basis about solar radiation and the concepts and phenomena that will be tested when carrying out each practice.
- Prepare the methodology explaining the connections that must be made according to the corresponding LoggerNet program. The steps to follow to obtain the results expected by the objectives of each practice must also be explained.
- Use the established template to enter the information with a progressive structure with the development of the measurements and analysis that are required in each of the practices.

III. RESULTS

The practices were prepared with a format that serves as a guide to complete each one of them. Each practice includes the review of the concepts involved, the provision of the necessary material, and the configuration of the data logger with the respective data collection and analysis.

The practice format contains different sections, such as:

- Name of the practice, name of the course or workshop, date, and names of those who will carry out the practice.
- General objective and specific objectives
- Pre-lab questions
- Introduction
- Material and equipment
- Experimental development
- Results
- Discussion and Conclusions
- Bibliography

The logger programming uses a proprietary language (called CRBasic) that is used both for communication with the data logger from the computer, to programming for the collection and download of measured data. The program that manages the different functions of the logger as well as the programming is known as Loggernet (Figure 1).

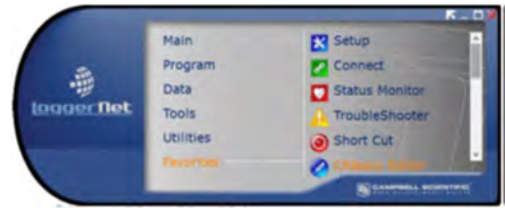


FIGURE 1. The main screen of the LoggerNet Campbell Scientific® software.

Loggernet software can be used on Campbell Scientific brand dataloggers. In particular, for this work, the CR1000X datalogger and the SS100 sensor simulator were used. The SS100 is used to simulate the signal obtained from both solar radiometers and different meteorological sensors (Figure 2).

This equipment, together with the Loggernet software, was the basis for the elaboration of the practices listed in Table 1. However, additional equipment is required, such as:

FIGURE 2. Frontal images of the CR1000X data logger (upper) and SS100 sensor simulator (lower).

- Thermopile pyranometers for global and direct radiation
- Thermopile pyrheliometers for direct radiation
- Pyrgeometers
- UV radiation sensor
- Flowmeters
- Smart sensor, in this case a weather station
- Thermocouples
- LEDs
- Daily databases with values of direct and diffuse global solar radiation recorded minute by minute for one or several full days.

An example of a fully developed practice can be seen in appendix A, which shows the different sections of the practice and the CRBasic programs created to carry it out.

These practices have been implemented in two courses at the undergraduate level of the physics degree of the Faculty of Sciences of the UNAM and in a course in the Academic Unit of Chemical Engineering of the UAZ.

The students have been able to carry out the practices satisfactorily and during the realization feedback has been obtained that has improved various sections in the formats such as: the pre-laboratory questions, the description of connections in the methodology, and even the specific objectives as was the case of the Practice 3 "Solar Calculator". Figure 3 shows photographic evidence of the implementation of the practices with physics students from UNAM.

FIGURE 3. **Photographic evidence of the implementation of practices with students of the Faculty of Sciences of the UNAM.**

IV. CONCLUSION

A practical manual for measuring solar radiation and meteorological parameters was designed to be implemented in specialized workshops and undergraduate courses in physics, Earth sciences and engineering related to renewable energies. The manual consists of ten practices that include the configuration and programming of a data logger, in this case, a Campbell Scientific CR1000X. The manual has been used successfully in various courses at the UNAM Faculty of Sciences and at the UAZ Chemical Engineering Academic Unit.

ACKNOWLEDGMENTS

Our acknowledgments to the Campbell Scientific® company for the donation of the equipment and the advice provided for its operation. We also thank the students Oswaldo Iram Cervantes Baltazar and Allan Oswaldo Loera Hernandez for their contribution to the preparation of material for the practices. To the students Yoana Alexia Marquez Uribe and Erick Israel Valdez Nuñez for their participation in the implementation and feedback of the manual's practices.

REFERENCES

[1]. Bacich, L., & Moran, J. (2017). *Metodologias ativas para uma educação inovadora: uma abordagem teórico-prática*. Penso Editora.

[2]. Flores-Camacho, F., Gallegos-Cázares, L., García-Rivera, B. E., & Báez-Islas, A. (2019). Efectos de los laboratorios de ciencias con TIC en la comprensión y representación de los conocimientos científicos en estudiantes del bachillerato en un contexto escolar cotidiano. *Revista Iberoamericana de Educación Superior*, 10 (29), 124-142. https://doi.org/10.22201/iisue.20072872e.2019.29.527

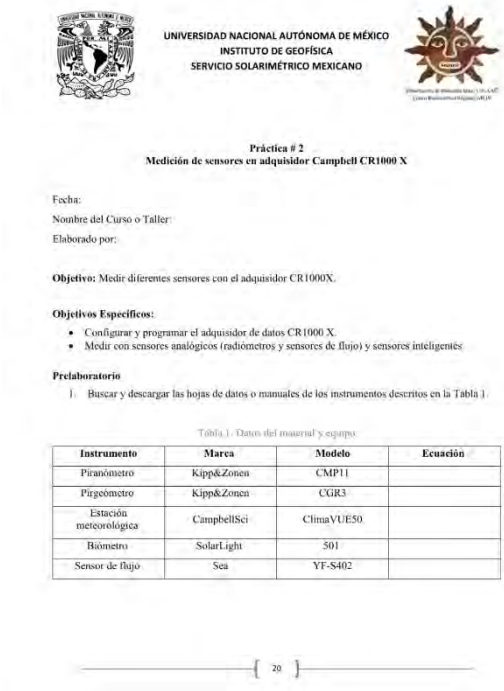
[3]. Waldegg Casanova, G. (2002). El uso de las nuevas tecnologías para la enseñanza y el aprendizaje de las ciencias. *Revista Electrónica de Investigación Educativa*, 4(1), 01-22.

[4]. González-Cabrera, A. E., Riveros-Rosas, D., Martinez-Gonzalez, T., Valdés-Barrón, M. G., Estévez-Pérez, H. R., & Bonifaz-Alfonzo, R. (2022, May). First measurements from Mexican solarimetric network and its comparison with the NSRDB. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2445, No. 1).

[5]. Riveros-Rosas, D., Bonifaz, R., Valdes, M., Gonzalez-Cabrera, A. E., Estévez, H., & Velasco, V. (2022). Solarimetric network location by regions from multivariate clusters analysis. *Energy: Science, Technology, and Management*, 2(1).

APPENDIX A

Practice 2 "Sensor measurement with CR1000X data logger."



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
INSTITUTO DE GEOFÍSICA
SERVICIO SOLARIMÉTRICO MEXICANO

Práctica # 2
Medición de sensores en adquisidor Campbell CR1000 X

Fecha:
Nombre del Curso o Taller:
Elaborado por:

Objetivo: Medir diferentes sensores con el adquisidor CR1000X.

Objetivos Específicos:

- Configurar y programar el adquisidor de datos CR1000 X.
- Medir con sensores analógicos (radiómetros y sensores de flujo) y sensores inteligentes

Prelaboratorio

1. Buscar y descargar las hojas de datos o manuales de los instrumentos descritos en la Tabla 1.

Tabla 1. Datos del material y equipo

Instrumento	Marca	Modelo	Ecuación
Piranómetro	Kipp&Zonen	CMP11	
Pirgeómetro	Kipp&Zonen	CGR3	
Estación meteorológica	CampbellSci	ClimaVUE50	
Biómetro	SolarLight	501	
Sensor de flujo	Sea	YF-S402	

20

2. Indicar la o las ecuaciones necesarias para determinar el parámetro a medir en cada uno de los sensores de la Tabla 1.
3. ¿Qué es un transductor?
4. ¿Qué es la sensitividad de un instrumento?
5. ¿Por qué es necesario conocer la temperatura del pirgeómetro?
6. ¿Qué es radiación eritérmica?

Introducción

Piranómetro: radiómetro diseñado para la medición de irradiancia sobre una superficie receptora plana que resulta de los flujos radiantes incidentes desde el hemisferio superior dentro del rango de longitud de onda entre 300 nm a 3000 nm.

Piranómetro CMP 11: radiómetro de la marca Kipp & Zonen, es utilizado para redes meteorológicas, su tiempo de respuesta muy reducido de 1.66 s (63%) cumple con los requisitos necesarios para instalaciones de energía solar. No requiere alimentación eléctrica, ya que el mismo genera una señal de 0-20 mV en relación a la cantidad entrante.

Pirgeómetro: radiómetro diseñado para la medición de onda larga. El flujo de onda larga medido por un pirgeómetro presenta dos componentes: el flujo del cuerpo negro debido a la temperatura superficial del elemento sensor y el flujo radiativo neto medido por el receptor (Ec.1)

$$L = L^* + TS4 \qquad \text{Ec. 1}$$

donde:

5.6704 10-8 Wm-2K-1 (Constante de Stefan-Boltzmann).

L- irradiancia medida mediante el pirgeómetro de referencia (W/m2).

L* flujo radiativo neto en el receptor (W/m2).

T temperatura del receptor

Pirgeómetro CGR4: instrumento de la marca Kipp & Zonen pensado para observaciones meteorológicas. La excelente estabilidad térmica de la estructura de la cúpula y su acoplamiento al cuerpo del instrumento, elimina la necesidad de medir la temperatura de la cúpula y de sombrearla.

Biómetro: Radiómetro diseñado para la medición de radiación eritémica sobre una superficie receptora plana que resulta de los flujos radiantes incidentes desde el hemisferio superior dentro del rango de longitud de onda entre 280 nm a 320 nm.

ClimaVUE50: es un sensor meteorológico asequible compacto todo en uno, que satisface necesidades típicas de monitorización meteorológica al trabajar junto con plataformas de adquisición de datos de Campbell Scientific. Este sensor utiliza SDI-12 para transmitir la temperatura del aire, humedad relativa,

a. Tiempo de muestreo 1 s.
b. Generar una Tabla llamada (Met) con almacenamiento cada 1 min para el promedio, mínimo, máximo de las variables de la estación meteorológica.
c. Generar una Tabla llamada (RadSol) con almacenamiento cada 30 s para el promedio y la muestra de las variables del piranómetro, pirgeómetro y biómetro.
d. Genera una Tabla llamada (flujo) con almacenamiento cada 45 s para el promedio, mínimo, máximo y el total de la variable de flujo.

2. Conectar cada uno de los sensores al adquisidor de datos y verificar la operación de este durante 5 min.
3. Descargar las Tablas disponibles y generar la gráfica de cada uno de los parámetros medidos. En el caso de la estación meteorológica escoger 3 de los parámetros disponibles.

Resultados

1. Adjuntar el programa desarrollado *.CR1X
2. Adjuntar las Tablas de la medición.
3. Presentar los gráficos solicitados.

Discusión y Conclusiones

Discuta y concluya si los resultados obtenidos son congruentes. Explicar las dificultades a las que se enfrentaron y cómo se resolvieron. Mencionar posibles sugerencias.

Bibliografía

Campbell (s.f) Campbell Scientific. Recuperado 06 de abril de 2020, de: https://www.campbellsci.es/

Kipp&Zonen (s.f) Kipp & Zonen. Recuperado 05 de abril de 2022, de: https://www.kippzonen.es/

Solarlight (s.f) Solar Light. Recuperado 07 de abril de 2022, de: https://solarlight.com.

presión de vapor, presión atmosférica, viento (velocidad, ráfaga y dirección), radiación solar, lluvia y detección de rayos (conteo y distancia).

Sensor SDI-12: *Serial Data Interface at 1200 baud*. Es un protocolo de comunicaciones que se desarrolló en el sector de los recursos hídricos para hacer más fácil la compatibilidad entre datalogger y sensores. Este protocolo evita tener que indagar dentro de las especificaciones tanto del datalogger como del sensor en cuanto a formato de los datos, programación, excitación, cableado, etc. Todos los sensores SDI-12 tienen únicamente tres hilos, línea de datos serie, línea de alimentación a 12Vdc y línea de tierra.

Flujómetro: también son conocidos como medidores de caudal o medidores de flujo ya que se utilizan para medir el caudal, la velocidad o la fuerza de los líquidos que se encuentran en movimiento, con base en la graduación y aplicación de estos.

Material y Equipo

En la Tabla 2 se especifican los instrumentos y el material con los que se trabajará durante el desarrollo de la práctica.

Tabla 2. Datos del material y equipo

Instrumento	Marca	Modelo	Número de serie	Sensibilidad
Datalogger Campbell Scientific	CampbellSci	CR1000X		No aplica
Piranómetro	Kipp&Zonen	CMP11		
Pirgeómetro	Kipp&Zonen	CGR3		
Estación meteorológica	CampbellSci	ClimaVUE50		No aplica
Biómetro	SolarLight	501		
Sensor de flujo	Sea	YF-S402	S/N	

Desarrollo experimental

1. Diseñar un programa en CRBasic que mida cada uno de los parámetro de la Tabla 1 con las siguientes características:

Programa Práctica # 2

```
'CR1000X Series
'Declare Variables and Units
Public BattV
Public PTemp_C
Public SlrW
Public SlrkJ
Public IR_V
Public IR_S
Public HalfBr
Public RS
Public T_K
Public T_C
Public IR_D
Public CVData(14)
Public SlrTF_MJ
Public CVMeta As String * 40
Public WSPrev
Public WindDirPrev
Public MaxWSprev
Public Invalid_Wind As Long
Public VBIOMETRO
Public VTEMPBIOMETRO
Public FLUJO
Public SVU
Public TBiometro
Public SVUcorr

Const RF=10000
Const A=1.0295e-3
Const B=2.391e-4
Const G=1.568e-7
Const SB=5.67E-8

Alias CVData(1)=SlrFD_W
Alias CVData(2)=Rain_mm
Alias CVData(3)=Strikes
Alias CVData(4)=Dist_km
Alias CVData(5)=WS_ms
Alias CVData(6)=WindDir
Alias CVData(7)=MaxWS_ms
Alias CVData(8)=AirT_C
Alias CVData(9)=VP_mbar
Alias CVData(10)=BP_mbar
Alias CVData(11)=RH
Alias CVData(12)=RHT_C
Alias CVData(13)=TiltNS_deg
Alias CVData(14)=TiltWE_deg
```

```
Units BattV=Volts
Units PTemp_C=Deg C
Units SlrW=W/m^2
Units SlrkJ=kJ/m^2
Units IR_V=mV
Units IR_S=W/m^2
Units HalfBr=mV/mV
Units RS=OHMS
Units T_K=Deg K
Units T_C=Deg C
Units SlrTF_MJ=MJ/m^2
Units VBIOMETRO=mV
Units VTEMPBIOMETRO=mV
Units FLUJO=Counts/Hz
Units SlrFD_W=W/m^2
Units Rain_mm=mm
Units Strikes=count
Units Dist_km=kilometers
Units WS_ms=meters/second
Units WindDir=degrees
Units MaxWS_ms=meters/second
Units AirT_C=Deg C
Units VP_mbar=mbar
Units BP_mbar=mbar
Units RH=%
Units RHT_C=Deg C
Units TiltNS_deg=degrees
Units TiltWE_deg=degrees
Units SVU=MED/h
Units TBiometro=deg C
Units SVUcorr=Med/h

'Define Data Tables
DataTable(MET,True,-1)
    DataInterval(0,60,Sec,10)
    Totalize(1,Rain_mm,FP2,False)
    Average(1,WS_ms,FP2,False)
    Minimum(1,WS_ms,FP2,False,False)
    Maximum(1,WS_ms,FP2,False,False)
    Sample(1,WindDir,FP2)
    Average(1,AirT_C,FP2,False)
    Minimum(1,AirT_C,FP2,False,False)
    Maximum(1,AirT_C,FP2,False,False)
    Average(1,BP_mbar,IEEE4,False)
    Minimum(1,BP_mbar,IEEE4,False,False)
    Maximum(1,BP_mbar,IEEE4,False,False)
    Sample(1,RH,FP2)
EndTable
```



```
            T_K=1/(A+(B*(LN(RS))+G*(LN(RS))^3))
            T_C=T_K-273.15
            IR_D=IR_S+SB*T_K^4
'Get ClimaVUE50 Compact Digital Weather Sensor metadata 'CVMeta' every day at midnight in case
sensor is swapped or OS is updated
            If IfTime(0,1,Day) Then
                SDI12Recorder(CVMeta,C1,"0","I!",1,0)
            EndIf
            'ClimaVUE50 Compact Digital Weather Sensor measurements
            'SlrFD_W', 'Rain_mm', 'Strikes', 'Dist_km', 'WS_ms', 'WindDir',
            'MaxWS_ms', 'AirT_C', 'VP_mbar', BP_mbar', 'RH', 'RHT_C',
            'TiltNS_deg', and 'TiltWE_deg'
            'The datalogger program execution rate (scan rate) is less than ten seconds. The
ClimaVUE50 Compact Digital Weather Sensor requires ten seconds to respond with
            'measurements. The following SDI12Recorder instruction will only be
executed/measured every ten seconds because of the 'If TimeIntoInterval' block surrounding it.
            'SlrTF_MJ', 'Rain_mm', and 'Strikes' must be zeroed every scan so old/stale measurements
are not included multiple times in totals in stored output tables.
            'Average, maximum, minimum, and other outputs will not be statistically impacted by the
old/stale measurements of other ClimaVUE50 Compact Digital Weather Sensor measurements.
            SlrTF_MJ=0
            Rain_mm=0
            Strikes=0
            If TimeIntoInterval(0,10,Sec) Then
                'Get data from ClimaVUE50 Compact Digital Weather Sensor
                SDI12Recorder(CVData(),C1,"0","R7!",1,0,-1)
                'Convert fractional relative humidity into percent relative humidity
                RH=RH*100
                'Calculate total solar flux in MJ/m^2 from flux density in W/m^2
                'The multiplier to calculate total flux was calculated by Short Cut
                'and based on a program execution rate (scan rate) of 1 Seconds.
                'If you change the program execution rate outside of Short Cut with the CRBasic
Editor
                'you will need to recalculate this multiplier. See the sensor manual for more
details.
                SlrTF_MJ=SlrFD_W*1E-06
                'Convert vapor pressure in kPa to mbar
                VP_mbar=VP_mbar*10
                'Convert barometric pressure in kPa to mbar
                BP_mbar=BP_mbar*10
                'High winds with rain can temporarily interfere with sonic wind measurements
causing the sensor to output -9999 or -9990. The following instructions set invalid wind measurements
                'to the previous valid wind measurements. This will 'flat-line' the measurements
until the sensor is able to make good readings again. The Invalid_Wind variable will be set to 1 when
                'a wind measurement is invalid. For troubleshooting purposes, it is highly
recommended that you totalize the Invalid_Wind variable in any output tables you define that include
                'wind speed and/or direction data from the ClimaVUE50.
                If WS_ms<0 Then
                    WS_ms=WSPrev
```



```
    DataTable(RADSOL,True,-1)
        DataInterval(0,30,Sec,10)
        Minimum(1,BattV,FP2,False,False)
        Average(1,SlrW,FP2,False)
        Sample(1,SlrW,FP2)
        Average(1,VBIOMETRO,FP2,False)
        Sample(1,VBIOMETRO,FP2)
        Average(1,VTEMPBIOMETRO,FP2,False)
        Sample(1,VTEMPBIOMETRO,FP2)
        Average(1,IR_S,FP2,False)
     Average(1,IR_D,FP2,False)
     Average(1,T_K,FP2,False)
     Average(1,T_c,FP2,False)
    EndTable

    DataTable(FLUX,True,-1)
        DataInterval(0,45,Sec,10)
        Average(1,FLUJO,FP2,False)
        Minimum(1,FLUJO,FP2,False,False)
        Maximum(1,FLUJO,FP2,False,False)
        Totalize(1,FLUJO,FP2,False)
    EndTable

    'Main Program
    BeginProg
        'Main Scan
        Scan(1,Sec,1,0)
            'Default CR1000X Datalogger Battery Voltage measurement 'BattV'
            Battery(BattV)
            'Default CR1000X Datalogger Wiring Panel Temperature measurement 'PTemp_C'
            PanelTemp(PTemp_C,60)
            'CMP3/CMP6/CMP11 Pyranometer measurements 'SlrkJ' and 'SlrW'
            VoltDiff(SlrW,1,mV200,1,True,0,60,1,0)
            If SlrW<0 Then SlrW=0
            'Calculate total flux
            'The multiplier to calculate total flux was calculated by Short Cut
            'and based on a program execution rate (scan rate) of 1 Seconds.
            'If you change the program execution rate outside of Short Cut with the CRBasic Editor
            'you will need to recalculate this multiplier. See the sensor manual for more details.
            SlrkJ=SlrW*0.1160093
            'Calculate flux density
            SlrW=SlrW*116.0093
            'Generic Differential Voltage measurements 'IR_V'
            VoltDiff(IR_V,1,mV5000,2,True,0,60,1,0)
            IR_S=IR_V*1000/11.34
            'Generic Half Bridge measurements 'HalfBr'
            BrHalf(HalfBr,1,mV5000,5,VX1,1,4000,True,0,60,1,0)
            RS=RF*(HalfBr/(1-HalfBr))
```



```
                WindDir=WindDirPrev
                MaxWS_ms=MaxWSprev
                Invalid_Wind=1
            Else
                WSPrev=WS_ms
                WindDirPrev=WindDir
                MaxWSprev=MaxWS_ms
                Invalid_Wind=0
            EndIf
        EndIf
        'Generic Differential Voltage measurements 'VBIOMETRO'
        VoltDiff(VBIOMETRO,1,mV5000,4,True,500,60,1,0)
        SVU=VBIOMETRO/1000/0.25

        'Generic Differential Voltage measurements 'VTEMPBIOMETRO'
        VoltDiff(VTEMPBIOMETRO,1,mV5000,5,True,500,60,1,0)
        TBiometro=(VTEMPBIOMETRO/1000)*50-25
        SVUcorr=SVU/(1+(TBIOMETRO-25)*0.01)
        'Generic Pulse measurement 'FLUJO'
        PulseCount(FLUJO,1,P1,1,0,0.014,0)
        'Call Data Tables and Store Data
        CallTable MET
        CallTable RADSOL
        CallTable FLUX
    NextScan
EndProg
```

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-051

Análisis de un sistema fotovoltaico mediante el rendimiento energético diario

YASUHIRO MATSUMOTO[1], ALDO DIAZ[1], MARIO ÁVILA[1], RUBÉN JOSE DORANTES[2], RENÉ ASOMOZA[1]

[1]Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Ciudad de México, C.P. 07360, México
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Unidad Azcapotzalco, CDMX, 02220, México

Autor de Correspondencia: Yasuhiro Matsumoto (ymatsumo@cinvestav.mx).

RESUMEN El rendimiento (RR) es una métrica que compara la potencia de salida real de un sistema fotovoltaico (SFV) con la potencia de salida teóricamente esperada en condiciones de prueba estándar. El rendimiento considera varios factores que afectan la generación de energía, como el diseño del sistema, la calidad de los componentes, las prácticas de instalación y las condiciones ambientales. Una relación de alto rendimiento indica un sistema que funciona adecuadamente, mientras que una relación de bajo rendimiento sugiere ineficiencias o problemas que afectan la producción de energía. En cuanto a los factores ambientales, los módulos fotovoltaicos (MFV) trabajan a una temperatura mayor a la del ambiente, esto debido a la incidencia de la radiación solar. Este incremento de temperatura en los MFV afecta significativamente en su RR. En este trabajo, se analiza cómo influye la temperatura de los MFV en el rendimiento durante el día a intervalos de 5 minutos. Se dará a conocer diferentes comportamientos de RR para diferentes días del 2022. Mediante un análisis, es posible interpretar cómo varía la producción de potencia eléctrica durante el día, semanas y los meses. Es consistente la influencia de la temperatura en los MFV, es decir, el coeficiente negativo de temperatura se refleja en la generación de potencia.

PALABRAS CLAVE: Rendimiento diario, Sistema fotovoltaico, Efectos ambientales

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, los sistemas solares fotovoltaicos (SFV) se han convertido en una importante tecnología para generar energía alternativa y limpia en varios continentes. Los SFV son seguros, confiables y de bajo costo de instalación y de mantenimiento, sin emisiones contaminantes in situ. Hoy en día, los sistemas fotovoltaicos conectados a la red pública se han incrementado exponencialmente y esta tendencia se mantiene. Durante el 2022, se instalaron 240GW en el mundo y se alcanzó una cifra acumulada de 1.2 Tera-watts [1].

Una manera de conocer el desempeño de un SFV es medir su rendimiento (RR). El RR de un SFV, considera varios factores como los siguientes, que pueden afectar el rendimiento;

a) Calidad de los componentes: La calidad y confiabilidad de los módulos fotovoltaicos MFV, inversores, cables y otros componentes del sistema.

b) Diseño del sistema: diseño adecuado del sistema, incluida la selección de componentes, dimensionamiento y configuraciones adecuadas.

c) Prácticas de instalación: la instalación precisa y la alineación adecuada de los módulos fotovoltaicos MFV, el cableado correcto, la inclinación y la orientación (azimut) adecuadas y evitar las sombras, son esenciales para una generación óptima de energía.

d) Mantenimiento del sistema: el mantenimiento regular, incluida la limpieza, la inspección y el control del sistema fotovoltaico, es necesario para identificar y abordar cualquier problema que pueda afectar su rendimiento.

e) Factores ambientales: las condiciones climáticas locales, como la temperatura, la radiación y la suciedad (polvo, suciedad o sombra) afectan la producción energética de los sistemas fotovoltaicos.

En cuanto a los factores ambientales, los módulos fotovoltaicos trabajan normalmente a una temperatura mayor a la del ambiente, esto debido a la incidencia de la radiación solar sobre los paneles. El incremento de temperatura en los MFV afecta significativamente su rendimiento energético. Cabe destacar que los MFV tienen una propiedad denominada coeficiente de temperatura en potencia, la cual es negativo, ya que su producción eléctrica disminuye con el aumento de la temperatura de trabajo. Por lo que, la potencia

de salida disminuye conforme aumenta la temperatura del MFV.

En este estudio, se evalúa el comportamiento del rendimiento de un SFV de 60kW del 2018 al 2022 en donde se describe el comportamiento del rendimiento. Por otro lado, se calcula el RR de días específicos en donde se calcula el RR en intervalos cortos de tiempo, es decir, se visualiza su comportamiento a intervalos de 5 minutos. Se evalúa la electricidad generada teniendo en cuenta las condiciones meteorológicas locales de la ciudad de México, tales como la temperatura de los MFV, la velocidad del viento y la irradiación solar, los cuales son los parámetros principales para conocer y evaluar el desempeño del SFV.

2. EL RENDIMIENTO GENERAL

El propósito de monitorear el rendimiento (RR) del SFV, es determinar si el sistema opera adecuadamente. Para ello, es necesaria la medición precisa de la energía generada del sistema y la irradiancia solar en el mismo plano del arreglo (PDA) siendo estos, los datos más importantes. Se utilizó el estándar IEC 61724 en donde se mencionan, por ejemplo, los orígenes de las pérdidas del sistema. El RR o el llamado Factor de calidad, es la relación entre el rendimiento final (la producción de energía eléctrica en CA) entre el rendimiento teórico (energía que debe generar idealmente los MFV en CD):

$$RR = \frac{Rendimiento\ Final\ CA}{Rendimiento\ Teórico\ CD} \quad (1)$$

El rendimiento final es la energía eléctrica total producida por el sistema fotovoltaico. El rendimiento teórico o ideal es la capacidad total de energía del sistema instalado (como se indica en la placa del módulo fotovoltaico) multiplicada por la irradiación.

3. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA FOTOVOLTAICO Y MONITOREO

Los módulos fotovoltaicos MFV, se encuentran en la azotea del edificio fijados mediante estructuras y marcos de aluminio, con un azimut de 30° al este del sur geográfico. El conjunto fotovoltaico consta de 240 módulos fotovoltaicos de silicio monocristalino de 250 Wp cada uno. El arreglo fotovoltaico, se subdivide en cinco secciones (sub-arreglos). Cada uno de los cinco arreglos está conectado a un inversor; Fronius modelo IG Plus V11.4-3 DELTA con una capacidad de 11.4 kW/cada uno. Una descripción detallada del SFV, se encuentra en un trabajo previamente reportado [2].

En la Figura 1, se muestra parte del sistema fotovoltaico de 60k que se ubica en 19° 30' 38" N, 99° 07' 50" W, y el plano del arreglo (PDA) del módulo fotovoltaico se encuentra a un ángulo de 20° de altitud, con respecto a la horizontal i.e. casi el valor de la latitud de la Ciudad de México.

FIGURA 1. **Vista, parte de los arreglos de módulos fotovoltaicos (MFV) y los piranómetros en el plano del arreglo en la azotea del edificio.**

Se realizaron mediciones del SFV mediante un adquisidor de datos (datalogger) en intervalos de 5 minutos. Los parámetros son, la energía generada en (kWh), la temperatura ambiental y la temperatura de los MFV en (°C), asimismo, la velocidad del viento (m/s). La irradiancia solar se midió utilizando un piranómetro marca Kipp & Zonen modelo CMP3 instalado en el plano del arreglo fotovoltaico (kWh/m^2). Los datos se tomaron entre los años 2018 al 2022, con excepción del año 2020.

Es conveniente mencionar que, el RR es afectado por el viento, la temperatura ambiental y la temperatura del módulo fotovoltaico en operación, sin embargo, puede ser afectado por otros factores, tales como la acumulación de la suciedad sobre los MFV [3].

La Tabla 1 muestra valores de la irradiación o la suma de irradiancia solar durante el año, asimismo, la suma de la energía generada durante el año con sus correspondientes valores promedios diarios. En la última columna se incluye

el rendimiento RR correspondiente. Al mismo tiempo, se indican los promedios de cada parámetro en sus cuatro años.

TABLA 1. **El rendimiento anualizado para el periodo 2018-2019 y 2023-2022, la energía y la irradiación. (se omite información del año 2022, por limitación de sus datos)**

Año	Irradiación kWh/año (Prom. Día)	Energía generada kWh/año (Prom. Día)	Rendimiento RR prom. (%)
2018	122,567.2 (335.8)	92,868.8 (254.4)	75.77%
2019	112,666.8 (348.8)	87,535.9 (271.0)	77.69%
2021	127,382.3 (349.0)	97,623.9 (267.5)	76.64%
2022	127,898.7 (350.4)	99,976.9 (273.9)	78.17%
Promedio 4-años:	**122,628.7 (345.9)**	**94,501.4 (266.6)**	**77.06%**

El año 2018, tuvo el menor valor del RR con 75.77% y el mayor se detectó en el 2022 con 78.17%. Los correspondientes valores de energía generados son 92,868.8 kWh/año y de 99,976.9 kWh/año, respectivamente, y los valores promedios diarios de la energía generada fueron 254.4 kWh/día y de 273.9 kWh/día, respectivamente. Cabe señalar que la irradiación del año 2022 fue mayor a la de 2018. Por consiguiente, la energía generada es mayor en el año 2022 y al mismo tiempo, el RR obtenido fue mayor el 2022.

Si deseamos conocer cuál es la diferencia entre poseer un RR de 78.17% o de 75.77%, se realiza aquí un ejercicio; La energía generada en 2022 sería de 95,810.8 kWh si tomáramos en consideración una irradiación igual al del año 2018, es decir resulta alrededor de 2,942 kWh/año más de energía comparado al año 2018. Es decir, casi 8 kWh de energía más todos los días cuando el rendimiento es del 78.17%. Por lo cual, los valores del RR puede ser importante cuando se trate de SFV de mayores tamaños.

La Figura 2a, muestra el RR, la irradiancia y la energía generada correspondiente al 5 de mayo del año 2022. Se aprecia que el RR cambia durante el día con una tendencia a reducirse desde su máximo valor (alrededor de las 8:00 am). Se puede apreciar en esta figura que el promedio del RR del día, es alrededor de los 80%. La energía generada por el SFV y la irradiancia llega su máximo alrededor de las 10:30 hrs y permanece así hasta cerca de las 14:00 hrs.

FIGURA 2a. **El RR del 5 de mayo en intervalos de 5 minutos. Se incluye la irradiancia y la energía generada.**

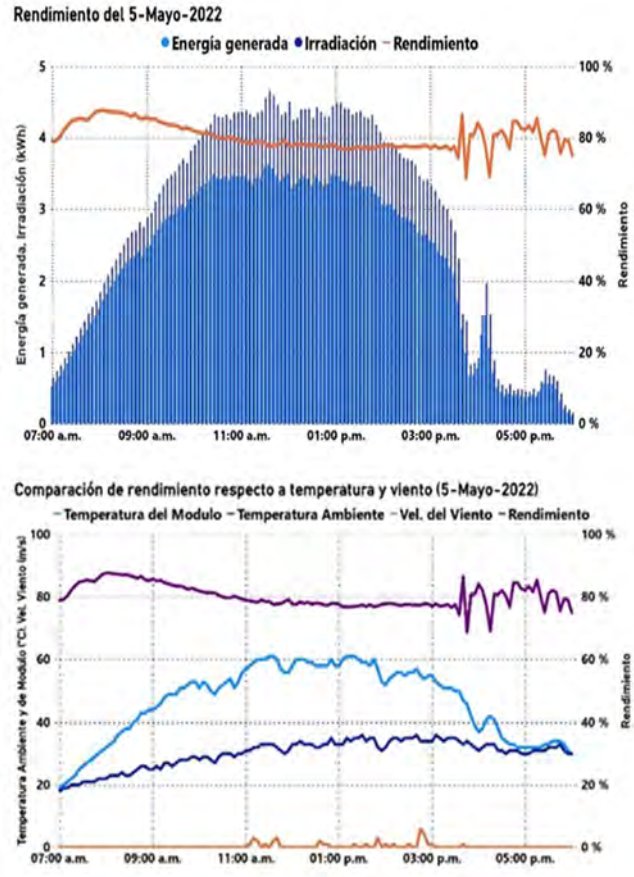


FIGURA 2b. Rendimiento, **temperatura ambiental, temperatura del módulo FV y la velocidad del viento (5 de mayo)**

La Figura 2b, muestra la temperatura ambiental (azul obscuro), la temperatura del módulo FV (azul claro) y la velocidad del viento (color café). Se indica inclusive el mismo rendimiento RR mostrado en la Figura 2a (en línea color violeta).

La temperatura de los MFV se incrementa conforme transcurre el día, es decir, conforme la irradiancia solar aumenta, llegando a un máximo hacia medio día. En este día específico, la temperatura del MFV, comenzó a incrementar desde las 7:00 am. La temperatura del MFV alcanza su máximo por las 11:30 hrs, y permanece así casi dos horas. Se logra visualizar que el RR llega a un valor menor por la 1:00 pm y permanece así hacia las 16 hrs. Se puede notar que la velocidad del viento tiene pequeños picos de soplado, pero al parecer sin efectos en la temperatura de los MFV y el RR.

FIGURA 3a. **El RR del 27 de mayo en intervalos de 5 minutos. Se incluye la irradiancia y la energía generada.**

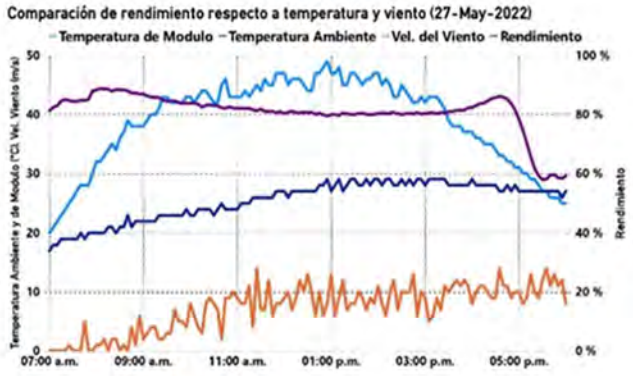


FIGURA 3b. **Temperatura ambiental, temperatura del módulo FV y la velocidad del viento (27 de mayo)**

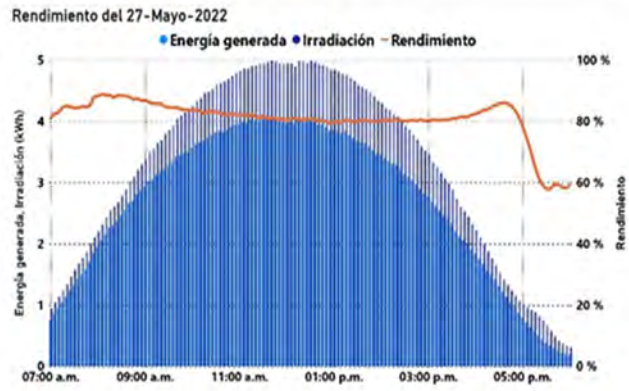
Figura 3a, muestra el comportamiento del RR a lo largo del día 27 de mayo de 2022, con la irradiancia y la energía generada. El RR cambia durante el día con una tendencia semejantes a la Figura 2a. Es posible notar que el promedio del RR correspondiente, son mayores al 80% en el día.

La Figura 3b, muestra la temperatura ambiental, la temperatura del módulo FV y la velocidad del viento, semejantes a la Figura 2b, sin embargo, se ve que la temperatura de los MFV se incrementa desde antes de las 7:00 am. El día 27, la temperatura del MFV muestra el mismo tipo de comportamiento que el de Figura 2b (día 5 de mayo), donde se logra visualizar que el RR llega a un valor menor hacia la 1:00 pm, sin embargo, a diferencia del RR del día 5, ésta se mantiene por encima del 80%. Además, es notoria la presencia del viento con aproximadamente 10 m/s desde las 11:00 am y permanece hasta el ocultamiento del sol.

En la comparación de la Figura 2a y la Figura 3a, el RR es mayor para el día 27 y es notorio que la temperatura del MFV no alcanza los 50°C durante ese día. Sin embargo, la temperatura del MFV del día 5 (Figura 2b), rebasa los 60°C. Es decir, el viento que sopló durante casi todo el día 27 redujo la temperatura del MFV en aproximadamente 10°C. Esto se asocia con un mejor RR y por consiguiente, mayor generación de energía.

Mediante el comportamiento del RR y la temperatura del MFV, se realizó un ejercicio para calcular el coeficiente de temperatura de la potencia CTp. La tendencia de la reducción de RR debido a la subida de la temperatura del MFV, se tomó en dos días del mes de mayo entre las 8:00 a 10:00am, donde la reducción del RR es casi lineal. Del cálculo resultó de -0.35 a -0.39%/°C.

El CTp reportado por el fabricante del MFV, especifica el



valor de: -0.47%/°C. Es decir, la potencia de los MFV reduce en casi 0.5% al incrementar un grado centígrado su temperatura, por lo que el valor que se obtuvo en este trabajo tiene una desviación del orden del 20%. Por lo que, es necesario seguir con mediciones y modelos más confiables para determinar el CTp.

Es conveniente mencionar que, el RR además del viento, la temperatura ambiental y la temperatura del módulo fotovoltaico en operación, puede ser afectado por otros factores, como es la acumulación de la suciedad sobre los MFV [3].

CONCLUSIONES

Se realizó la medición del rendimiento (RR) de un sistema fotovoltaico de 60 kW durante los años 2018-2019 y 2020-2022.

Los factores ambientales modifican al funcionamiento eléctrico del SFV en donde es notorio el cambio en el RR durante el día. La variación de la temperatura durante la operación de los módulos fotovoltaicos MFV afecta significativamente el RR del sistema. Por su-puesto, el RR varía según los meses del año y temporadas de viento constante, reduce sustancialmente la temperatura de los MFV, por consiguiente, incrementa el RR.

Se logró conocer y analizar la variación del RR durante el día, a intervalos de 5 minutos, en donde es posible notar la variación del RR por efectos de la temperatura y/o el viento.

En este trabajo, se dio a conocer el RR promedio del SFV de 4 años y el comportamiento eléctrico detallado durante un día de operación. El coeficiente de temperatura es un parámetro importante para predecir la potencia que determina un arreglo fotovoltaico del SFV.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la contribución del Profesor José Antonio Urbano por su apoyo en el mantenimiento del sistema fotovoltaico.

REFERENCIAS

[1] Global installed PV capacity passes 1.18TW – IEA (ultimo acceso; julio 27, 2023) https://www.pv-tech.org/global-installed-pv-capacity-passes-1-18tw-iea/#:~:text=It%20reached%20about%201.2TW,International%20Energy%20Agency%20(IEA).

[2] Urbano, J. A., Matsumoto, Y., Gómez, O. I., Asomoza, R., Galván, E., Dorantes, R., Itoh, T., Nonomura, S., Lopez, C., Lopez, G., & Peña, R. (2014). One-year 60 kWp photovoltaic system energy performance at CINVESTAV, Mexico City. *Energy Procedia*, 57, 217-225.

[3] Moheyer, M. G., Ramos, M. A., Sandoval, E. R., Pitalúa-Díaz, N., Asomoza, R., Romero-Paredes, G., & Matsumoto, Y.(2023). Notable changes in the performance of a photovoltaic system due to the dirt and cleaning cycles of PV-array. In 2021 *IEEE 48th Photovoltaic Specialists Conference* (PVSC) (pp. 0656-0659).

September, 2023

ID: IEC2023-052

Solar Fuels Production from CO_2 Photoreduction

LUIS ANTONIO RAMOS HUERTA[1], ISSIS CLAUDETTE ROMERO IBARRA[2], AND CARLOS EDUARDO SANTOLALLA VARGAS[1]

[1]Departamento de Biociencias e Ingeniería, Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo, Instituto Politécnico Nacional, 30 de Junio de 1520 s/n, La Laguna Ticoman, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, 07340, México

[2]Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas, Instituto Politécnico Nacional, Av Instituto Politécnico Nacional 2580, La Laguna Ticoman, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, 07340, México

Corresponding author: First A. Author (e-mail: lrjrhuerta@hotmail.com).

Authors thank the financial support given to Dr. Luis Antonio Ramos Huerta with CVU number 626954 under the "Estancias Postdoctorales por México 2022" program by CONAHCYT.

ABSTRACT Photoreduction of CO_2 offers a promising approach to generate value-added products such as methane, ethane, methanol, and formaldehyde, thereby mitigating the atmospheric concentration of this greenhouse gas. Moreover, this process enables the storage of solar energy in the newly formed chemical bonds, fostering a virtuous cycle of emissions reduction and fuel production. Graphene oxide, known for its exceptional properties, emerges as a potential catalyst for these reactions. This study investigates the photocatalytic performance of a commercial graphene oxide catalyst as well as a graphene oxide with TiO_2 as cocatalyst and an in-lab synthesized graphene oxide, under various configurations. In an open setup, the commercial catalyst achieves a methanol production rate of 16.8 µmol $gcat^{-1}h^{-1}$ and an ethane production rate of 10.08 µmol $gcat^{-1}h^{-1}$ under visible light. When operating in a closed configuration, the catalyst exhibits a production rate of 5.2 µmol $gcat^{-1}h^{-1}$ for ethane and 13.68 µmol $gcat^{-1}h^{-1}$ for formaldehyde under visible light as well. Similarly, GO/TiO_2 exhibits an ethane production rate of 26.64 µmol $gcat^{-1}h^{-1}$ under an open configuration and UV light, while the in-house synthesized material exhibits an ethane production rate of 29.88 µmol $gcat^{-1}h^{-1}$ as well as a formaldehyde production rate of 3.98 µmol $gcat^{-1}h^{-1}$ and a methanol production rate of 7.52 µmol $gcat^{-1}h^{-1}$ under visible light.

INDEX TERMS carbon dioxide, photocatalysis, photoreduction, solar fuels.

I. INTRODUCTION

Greenhouse gases play a crucial role in maintaining a stable climate. However, human activities have been responsible for a significant increase in atmospheric carbon dioxide (CO_2) concentration since the industrial revolution, soaring from 280 ppm[1] to around 415 ppm by 2021[2]. Unfortunately, this trend is projected to continue, with an expected concentration of 420-590 ppm between 2041 and 2060, depending on the chosen socioeconomic pathway (SSP). Only by adhering to an SSP aligned with the Paris Agreement targets can we anticipate a drop in CO_2 concentration to 380 ppm by 2081-2100. Conversely, following other SSPs could lead to a staggering 1030 ppm concentration by the same period [3].

Addressing the rising atmospheric CO_2 concentration is crucial because the natural sinks for this greenhouse gas are incapable of effectively absorbing the escalating emissions. Recent data reveals that over the past decade (2011-2020), only approximately half of the emitted CO_2 was removed from the atmosphere. This phenomenon contributes to the warming of Earth's surface and the acidification of oceans, resulting in far-reaching

consequences, including climate change and detrimental effects on ecosystems [4] [5].

In light of this, it becomes imperative to take concerted action to reduce emissions and ultimately achieve carbon neutrality. One promising avenue is the utilization of photocatalytic CO_2 reduction to produce solar fuels. This innovative approach has the potential to close the carbon cycle by enabling the storage and transportation of solar energy [6]. Through this process, CO_2 can be transformed into value-added chemicals like methane [7] and ethane [8] as well as other hydrocarbons and alcohols.

Photocatalysis involves using semiconductors and light to initiate chemical reactions. Depending on the semiconductor's optoelectronic properties, the catalyst can generate electron-hole pairs using ultraviolet (UV) or visible (VIS) light [9]. However, during the conversion of solar energy into fuel, the catalyst is exposed to a solar spectrum consisting of 4% UV light and 46% VIS light [10]. Consequently, the catalyst must possess the ability to absorb VIS light to harness a greater portion of the sun's energy.

In this context, graphene-based catalysts exhibit promise due to their narrow band gap [10] structural advantages, and electronic properties. Graphene materials are known for their ample specific surface area, which promotes adsorption, and their 2-dimensional structure, which curbs migration length and recombination issues [11,12] [13]. Notably, graphene oxide demonstrates favorable optical properties under visible light [14] and has been successful in producing valuable products such as hydrocarbons and alcohols through CO_2 photoreduction [15–17]. Additionally, the presence of basic functional groups like epoxy and hydroxy on graphene oxide's structure favors the adsorption of CO_2 due to its acidic nature [13].

Regarding the process of CO2 photoreduction, two major mechanisms have been proposed: the monoelectron [18] and multielectron [19] mechanisms. These mechanisms involve the initial bending of CO_2 molecules, leading to two distinct coordination modes with the catalytic surface [20]. The monoelectron pathway gives rise to the formation of the $CO_2^{\bullet-}$ radical through the introduction of a single electron, while the multielectron pathway employs multiple electrons to directly generate formic acid, carbon monoxide, formaldehyde, methanol, or methane [13]. Assuming an absence of kinetic limitations—meaning ample electron and proton availability on the catalytic surface and rapid reaction rates of intermediates—both mechanisms can be seen as analogous. Consequently, a kinetic mechanism considering adsorption coordination and the formation of CO_2 radicals can be derived to explain the production of the aforementioned products [21].

In this study, our focus centers on evaluating the gas-phase photoreduction of carbon dioxide using graphene oxide-based catalysts under UV or VIS light. We explore two different reactor configurations: an open system and a closed system. Furthermore, we closely examine the production of value-added chemicals, including hydrocarbons and alcohols with carbon chains of 1 and 2 units.

II. Experimental

A. Chemical Materials

Commercial graphene oxide (purchased from Sigma Aldrich) was obtained and used without any additional processing. Carbon dioxide (sourced from Praxair, with a concentration of 50.1 mol%) was employed for the reaction, while ethane (also from Praxair, at 50% molar concentration) served as the gas chromatograph (GC) reference. Additionally, Altech Associates Inc. Matheson Tri-Gas MicroMat14 methane (at 4 mol%) calibration gas, formaldehyde (36.5 mol%, from Sigma Aldrich), and methanol (sourced from Sigma Aldrich) were utilized as provided, serving as GC references. For the supply of Type I water, a Millipore Milli-Q system coupled with a Millipore Automatic Sanitization Module was utilized.

B. GO/TiO_2 synthesis

The synthesis of GO/TiO_2 involved the utilization of in-house synthesized GO and Degussa P25 TiO_2. A stoichiometric ratio of 0.5:1:2.5 for $NaNO_3$, graphite, and $KMnO_4$, respectively, was maintained during the GO synthesis.

The initial step involved preparing a 1-liter acidic solution (concentrated H_2SO_4 at a 1:100 graphite:H_2SO_4 ratio) in an Erlenmeyer flask. Careful addition of $NaNO_3$ and graphite was carried out under continuous agitation at 350 rpm. The flask was then wrapped with aluminum and placed in an ice bath maintained at 12°C using a combination of salt and vinegar. Once the desired temperature was reached, $KMnO_4$ was gradually introduced into the mixture over a span of 30 minutes, while maintaining constant agitation. Following the addition of $KMnO_4$, agitation was increased to 600 rpm and sustained along with the temperature for 3.5 hours.

Subsequently, deionized water was introduced into the solution at a ratio of 1:3 (H_2SO_4:deionized water) under agitation at 650 rpm. The agitation speed was then elevated to 750 rpm and sustained for an additional 2 hours at the same temperature. Further, H_2O_2 was added at a ratio of 1:0.8 (deionized water:H_2O_2), and the mixture was agitated at 500

rpm for 30 minutes. The solution was finally refrigerated at 12°C for 15 hours.

Concurrently, the process to synthesize GO/TiO_2 began with the preparation of a 60 mL 0.5 M NaOH solution in a 100 mL beaker. Agitation at 250 rpm was applied for 5 minutes. Subsequently, Degussa P25 TiO_2 nanoparticles were introduced into the solution in a 1:1 (NaOH:TiO_2) ratio, while maintaining continuous agitation at 350 rpm for 10 minutes. The solution was then divided into two portions and poured into separate 50 mL Teflon reactors. To each reactor, 10 mL of DMF and 10 mL of the previously synthesized GO ink were added under consistent agitation of 450 rpm for 5 minutes. The resulting solution underwent a 5-minute ultrasonic bath at 120 KHz to ensure homogeneity. Finally, the reactors were subjected to a microwave oven (Milestone SK-10) following the specified ramping procedure:

Table I. Microwave oven ramping setup.

Time (min)	Temperature (°C)	Excitation power (W)
5	170	800
15	150	700
20	25	0

C. Photocatalytic assessment

The assessment of carbon dioxide photoreduction was conducted using a custom-designed system developed in-house. This system features a bubbler connected to an annular photoreactor, as illustrated in Figure 1. The reactor design allows for versatile usage in both open and closed system configurations. In the open system setup, carbon dioxide is expelled from the reactor. Conversely, the closed configuration maintains a carbon dioxide atmosphere at 2 atm within the reactor.

To initiate the process, 50 mg of the catalyst was carefully weighed and placed within the annular reactor. Before commencement of illumination, a flow of 20.40 standard cubic centimeters per minute (sccm) of carbon dioxide (CO_2) was passed through deionized water. The resulting gas, fully saturated, was then introduced into the reactor for a duration of 30 minutes. This step ensured the thorough adsorption of gases over the catalyst.

Upon completing the saturation phase, the light source was introduced into the reactor. Specifically, a Pen-Ray lamp emitting at 250 nm was utilized for ultraviolet (UV) light, while an Evolum white light lamp was employed as the visible (VIS) light source. The reaction was initiated upon commencement of irradiation, with the process continuing for a duration of 5 hours and 10 minutes.

For the purpose of analyzing the evolving gas mixture during the reaction, a gas chromatograph (Perkin Elmer Clarus 690) equipped with a column was employed. At regular intervals of 20 minutes, samples were taken for analysis. Detection of specific gases, including methane (CH_4), formaldehyde (H_2CO), methanol (CH_3OH), and ethane (C_2H_6), was carried out using a flame ionization detector (FID).

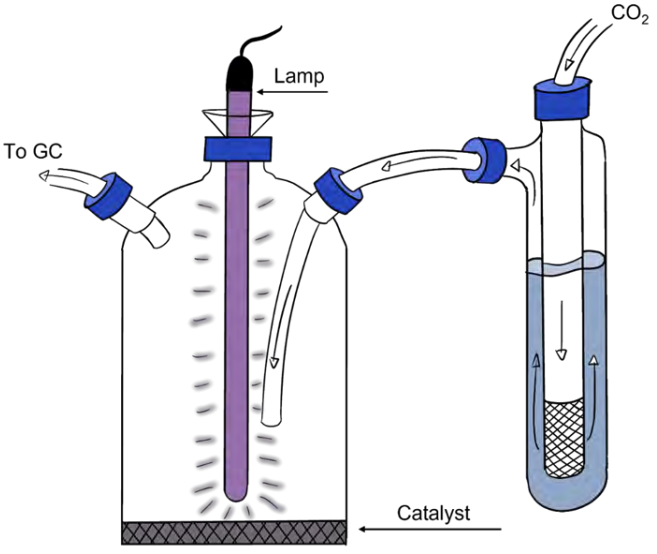


FIGURE 1. Annular photoreactor configuration.

III. Results and discussion

This section presents the outcomes derived from our investigation into the photocatalytic reduction of carbon dioxide (CO_2) utilizing catalysts based on graphene oxide (GO) and subjected to both ultraviolet and visible light sources. The acquired results are meticulously scrutinized and elaborated upon, encompassing a comprehensive quantification of the resulting products, namely, methane, methanol, ethane, and formaldehyde. Additionally, an evaluation of the catalysts' efficacy is conducted, while delving into the influence of distinct variables such as system configuration, catalyst type, and the light source utilized. Through this analysis, the study offers valuable insights into

the potential of graphene oxide-based catalysts in the process of carbon dioxide photoreduction, highlighting their capacity to generate valuable products. Moreover, the investigation delves into the catalyst's intrinsic parameters that exert an influence on its performance, thus enriching the understanding of this innovative field.

A. Open system configuration

In the open system configuration, carbon dioxide (CO_2) flows through the reactor and exits through an exhaust. This setup enables gas interaction with the catalyst, albeit with a relatively brief residence time. As outlined in the section Photocatalytic Assessment, a pre-irradiation contact time of 30 minutes is maintained to ensure ample carbon dioxide availability on the catalytic surface. The subsequent section presents the outcomes obtained for various catalysts and light sources within this configuration.

A.1 Graphene Oxide

Graphene oxide has garnered considerable interest in recent times owing to its distinctive attributes, such as its elevated surface area, impressive chemical stability, and customizable electronic structure. In light of these characteristics, we have undertaken an assessment of commercially accessible graphene oxide (GO). This section provides an exposition of the outcomes derived from our investigation.

A.1.1 UV Light Results

When subjected to UV light irradiation within the open system configuration, graphene oxide emerged as the photocatalyst of choice. This arrangement yielded two distinct products—methane and ethane—whose presence and quantities were determined through gas chromatography analysis.

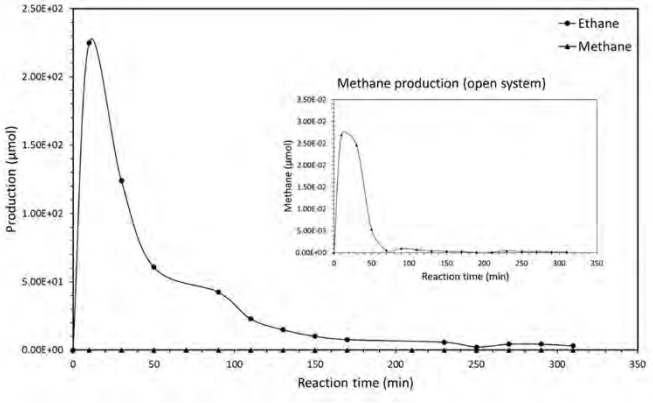


FIGURE 2. Open system chemicals evolution under UV light with GO

As depicted in Figure 2, the production of ethane substantially surpassed that of methane, exhibiting a remarkable difference of four orders of magnitude between the two. A consistent pattern emerged for both products, with their concentrations reaching their zenith within the initial 10 minutes of the reaction, followed by a gradual decline over time. Ethane production achieved a pinnacle of 2.25 x 10^{2} µmol, while methane's peak stood at 2.69 x 10^{-2} µmol. After the initial decline, ethane settled into a stable production rate of approximately 2.46 µmol after 4 hours of reaction. On the other hand, methane production essentially ceased after the first hour of the reaction.

A.1.2 Visible Light Results

Conversely, when subjected to visible light irradiation, the system exhibited the generation of three distinct products: ethane, formaldehyde, and methanol. In contrast to the UV light setup, the production of methane was notably absent in this configuration.

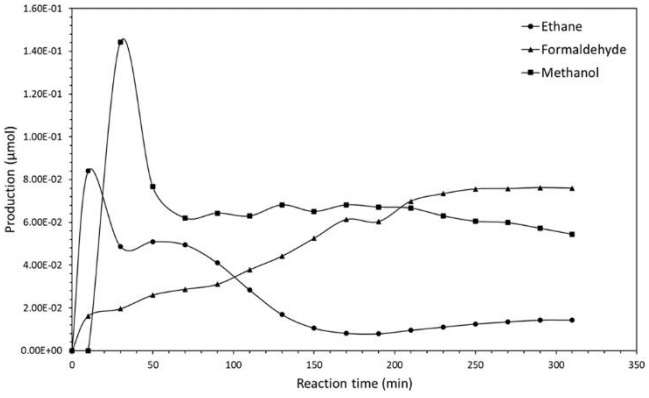


FIGURE 3. Open system chemicals evolution under VIS light with GO as photocatalyst, (●) Ethane, (▲) Formaldehyde and (■) Methanol.

As illustrated in Fig. 3, the evolution of ethane and methanol closely mirrors the trend observed in products generated under UV light. Both of these products exhibited peaks during the initial phase of the reaction (10 minutes), reaching concentrations of 8.40 x 10^{-2} µmol for ethane and 1.44 x 10^{-1} µmol for methanol. However, ethane demonstrated a gradual decline, eventually stabilizing at a minimum production level of approximately 1.20 x 10^{-2} µmol, while methanol's production decreased to an average of 6.30 x 10^{-2} µmol after just one hour of the reaction. In contrast, formaldehyde showcased a consistent increase in production over time, plateauing after 4.5 hours at a maximum output of 7.6 x 10^{-2} µmol.

A.2 GO/TiO_2 Photocatalyst

As previously mentioned, the pursuit of novel materials for effective photocatalytic carbon dioxide reduction has garnered significant attention. The amalgamation of GO and TiO_2, termed heterocoupling, stands out as a promising candidate for such applications. This is attributed to the alignment of their electronic bands, dimensional compatibility, and their capacity to absorb both ultraviolet (UV) and visible (VIS) light. In light of this, an in-house synthesized GO/TiO_2 material was investigated, and the outcomes of our exploration with this substance are presented below.

A.2.1 UV Light Results

In the open system configuration employing GO/TiO_2 as opposed to GO, a distinct pattern emerges. Only one product, ethane, is observed in this context. The presence of methane, formaldehyde, or methanol is notably absent.

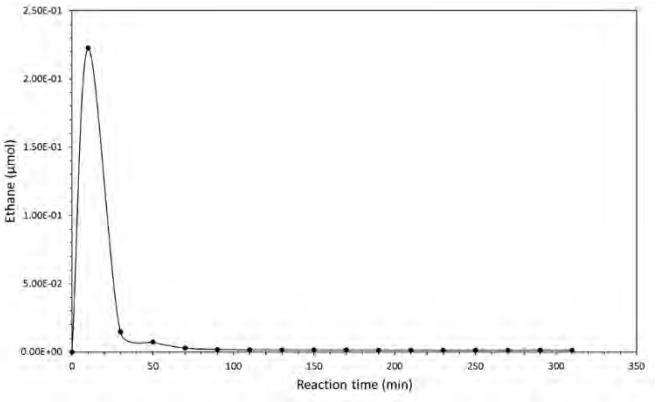


FIGURE 4. Open system chemical evolution under UV light with GO/TiO_2 as photocatalyst, ( ) Ethane.

Fig. 4 illustrates the parallel trajectory of ethane production, which mirrors the trend observed during the utilization of GO. A conspicuous peak in ethane production emerges at the inception of the reaction (10 minutes), subsequently giving way to a significant decline. The zenith of ethane production reached 2.22 x 10^{-1} µmol, descending to an average of 1.85 x 10^{-3} µmol within the initial hour and further dwindling to 1.30 x 10^{-3} µmol by the fourth hour of the reaction.

A.3 GO All Kemie Sus: A Promising Variant

Graphene oxide synthesized through the innovative All Kemie Sus methodology showcases distinctive properties that position it as a potential contender for carbon dioxide photoreduction and beyond.

A.3.1 UV Light Results

Aligned with the GO/TiO_2 scenario, GO All Kemie Sus, within the open system configuration and under UV light, exclusively generates ethane as its product. Nevertheless, the magnitude of ethane production peaks at a level an order of magnitude lower compared to GO/TiO_2.

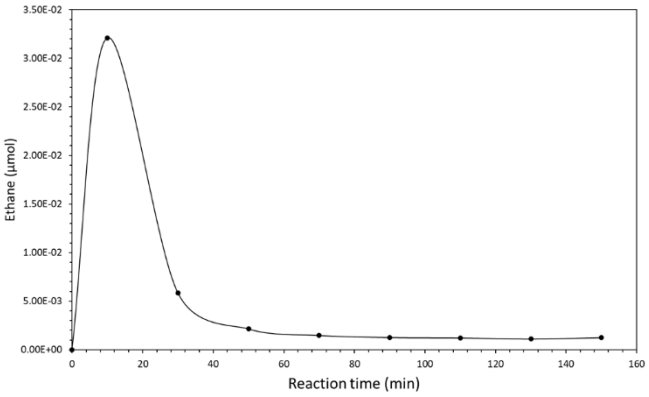


FIGURE 5. Open system chemical evolution under UV light with GO All Kemie Sus as photocatalyst, ( ) Ethane.

As evident from Figure 5, the production pattern remains consistent with that of the preceding catalysts. A distinct production peak is observed within the initial 10 minutes of the reaction, amounting to 3.21 x 10^{-2} µmol, after which it declines to an average production rate of 1.38 x 10^{-3} µmol between 50 and 150 minutes. Ultimately, the production ceases completely after 2.5 hours.

A.3.2 Visible Light Results

In contrast to the outcomes achieved under UV light conditions, GO All Kemie Sus, when utilized in an open configuration, yields not only ethane but also formaldehyde and methanol, as illustrated in Fig. 6.

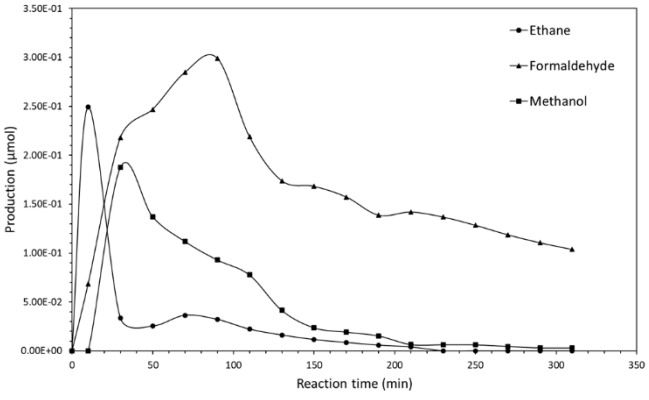


FIGURE 6. Open system chemicals evolution under VIS light with GO All Kemie Sus as photocatalyst, ( ) Ethane, ( ) Formaldehyde and ( ) Methanol.

Fig. 6 offers an insight into the behavior of ethane, aligning with the patterns observed in previous catalysts. Ethane attains its peak concentration of 2.49 x 10^{-1} µmol within the initial 10 minutes, followed by a gradual tapering of production that culminates in a cessation of output by the fourth hour.

Conversely, formaldehyde demonstrates an early surge in production for the first 1.5 hours, reaching a peak of 2.99 x 10^{-1} µmol. Following this peak, formaldehyde production dwindles to a steady decay rate of 4.00 x 10^{-4} µmol per minute. Moreover, methanol's pinnacle occurs at 30 minutes, with a maximum output of 1.88 x 10^{-1} µmol. However, in contrast to results employing GO as the catalyst, methanol's production in this case diminishes consistently, bottoming out at 3.02 x 10^{-3} µmol by the conclusion of the reaction.

B. Closed system configuration

In the closed system configuration, the reactor is charged with CO_2 through the bubbler until a pressure of 2 atm is attained, which remains constant between sampling intervals. Subsequently, the valve facilitating gas passage into the GC is opened while CO_2 continues to be supplied. The ensuing section outlines the results within this configuration, encompassing various catalysts and light sources.

B.1 Graphene Oxide

As previously emphasized, GO holds substantial promise for carbon dioxide photoreduction due to its inherent attributes. In this context, a commercially available GO was examined under a closed system configuration. The ensuing section presents the outcomes gleaned from this investigation.

B.1.1 UV Light Results

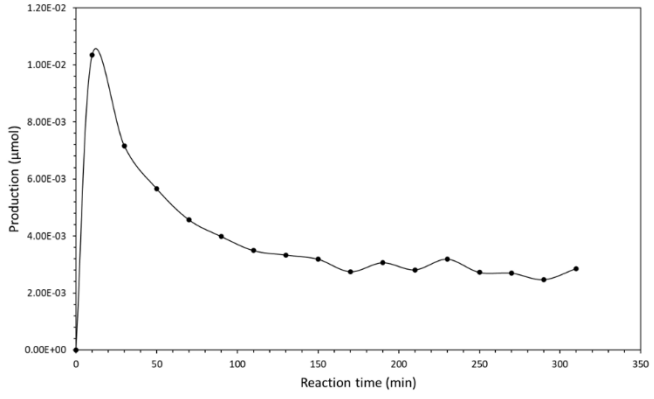


FIGURE 7. Closed system chemicals evolution under UV light with GO as photocatalyst, (●) Formaldehyde.

When GO is employed as the photocatalyst, and under the influence of UV light within a closed configuration, the sole observed product is formaldehyde, as elucidated in Fig. 7. This outcome is consistent with the trends witnessed in prior results, with formaldehyde production peaking within the initial 10 minutes of the reaction.

Formaldehyde production achieved a level of 1.03 x 10^{-2} µmol during the initial 10 minutes of the reaction. Subsequently, its concentration dwindled, reaching an average of 2.82 x 10^{-3} µmol after 3 hours of reaction. Following this decline, production maintained a relatively constant rate.

B.1.2 Visible Light Results

In the presence of visible light, and with GO as the photocatalyst within the closed configuration, a two-fold product generation was observed: ethane and formaldehyde. Both products mirrored the trends observed in prior results obtained from the open system configuration, achieving their peak concentrations within the first 10 minutes of reaction time.

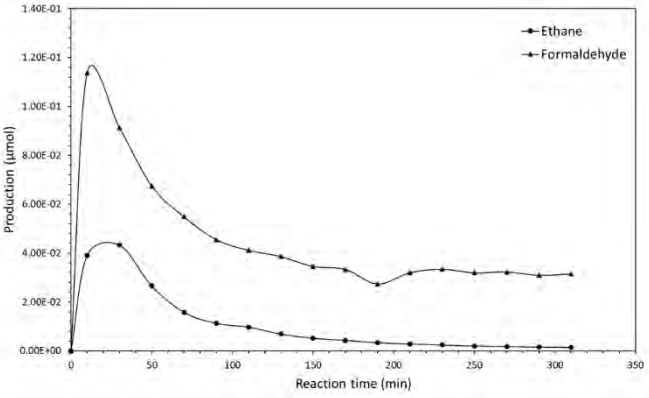


FIGURE 8. Closed system chemicals evolution under VIS light with GO as photocatalyst, (●) Ethane and (▲) Formaldehyde.

Depicted in Fig. 8, the formaldehyde production stands notably higher than that of ethane. Formaldehyde achieves its zenith at a remarkable 1.14 x 10^{-1} µmol, while ethane's maximum reaches 4.33 x 10^{-2} µmol. Following these peaks, both compounds undergo a gradual reduction in production, settling at an average of 3.2 x 10^{-2} µmol for formaldehyde and 2.00 x 10^{-3} µmol for ethane after a span of 3.5 hours.

B.2 GO/TiO_2 Photocatalyst

The GO/TiO_2 catalyst, synthesized in-house, was subject to evaluation within a closed system configuration. Much like the results previously presented in the open configuration, the ensuing section unveils the trends observed in this setting.

B.2.1 UV Light Results

Within a UV light setting and under the closed system configuration, GO/TiO_2 displayed analogous trends as those observed in the open configuration. Ethane remained the sole discernible product, with its production peaking at the 10-minute mark of the reaction.

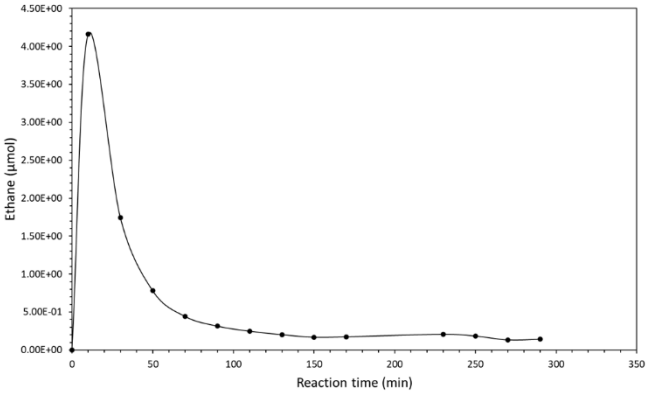


FIGURE 9. Closed system chemical evolution under UV light with GO/TiO_2 as photocatalyst, ( ) Ethane.

The pinnacle of ethane production reached an impressive 4.16 µmol. Following this peak, production gradually declined, stabilizing at an average of 1.73 x 10^{-1} µmol after 2.5 hours. Notably, it's worth mentioning that production ceased entirely after a duration of 290 minutes.

B.3 GO All Kemie Sus

As previously stated, GO synthesized via the All Kemie Sus method is a potential contender for the photoreduction of carbon dioxide.

B.3.1 UV Light Results

When employing UV light as the light source, GO All Kemie Sus emerges as the sole catalyst, regardless of whether the configuration is open or closed, capable of generating a combination of methane, ethane, formaldehyde, and methanol. However, as depicted in Fig. 10, the production of methane remains at negligible levels.

Methane demonstrates an average production of 2.97 x 10^{-6} µmol, retaining a relatively constant presence throughout the entire reaction. However, its production effectively dwindles to virtually zero. Ethane's behavior aligns closely with trends seen in previous experimental findings. An initial surge results in a peak production of 9.77 x 10^{-2} µmol within the first 10 minutes, gradually declining thereafter to an average output of 8.22 x 10^{-4} µmol after 3.5 hours. Similarly, methanol's production peaks within the initial half-hour, yielding 1.62 x 10^{-2} µmol, followed by a decrease to an average of 4.74 x 10^{-4} µmol during the second hour of the reaction. In parallel, formaldehyde's production exhibits an ascending trajectory until it levels out around the 70-minute mark, reaching an average output of 3.06 x 10^{-3} µmol thereafter. This behavior mirrors what was observed in Fig. 3, where GO served as the catalyst within an open system configuration under visible light.

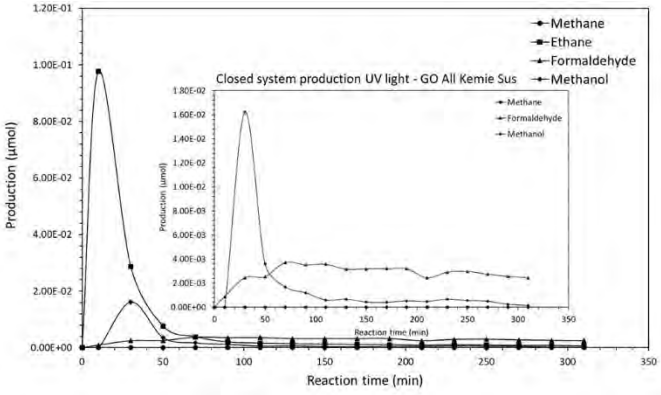


FIGURE 10. Closed system chemicals evolution under UV light with GO All Kemie Sus as photocatalyst, ( ) Methane, ( ) Ethane, ( ) Formaldehyde and ( ) Methanol. Inset depicts a zoom-in of methane, formaldehyde, and methanol evolution.

B.3.2 Visible Light Results

In contrast to the UV light conditions, when subjected to visible light irradiation, GO All Kemie Sus exclusively generated formaldehyde and ethane, as evident from Fig. 11.

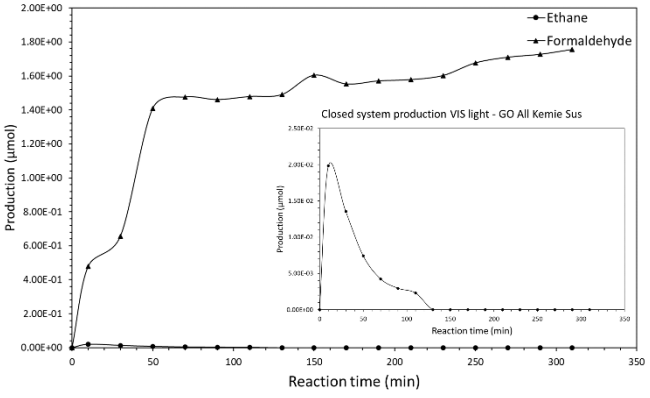


FIGURE 11. Closed system chemicals evolution under VIS light with GO All Kemie Sus as photocatalyst, ( ) Ethane and ( ) Formaldehyde. Inset depicts a zoom-in of ethane evolution.

The behaviors of both compounds align with patterns observed in prior results. Formaldehyde exhibits a sustained growth in production, analogous to what was observed in GO under visible light in the open configuration and in GO All

Kemie Sus under UV light and closed configuration. Meanwhile, ethane follows a trajectory akin to the trends witnessed across all preceding outcomes.

Ethane exhibited its highest production, peaking at 4.49 x 10^{-2} µmol within the initial 10 minutes of reaction time. Subsequently, its production dwindled progressively, ultimately reaching zero at the 130-minute mark.

Conversely, formaldehyde's production showcased an unbroken rise. It displayed a steep ascent during the first hour of the reaction, followed by a more gradual increase of approximately 1.3 x 10^{-3} µmol/min. This cumulative trend led to formaldehyde attaining its maximum production of 1.76 µmol within the span of the reaction.

IV. Conclusion

In this study, we embarked on a comprehensive exploration of the photocatalytic reduction of carbon dioxide using various graphene oxide (GO)-based catalysts under distinct light source configurations. The synthesized catalysts, including GO, GO/TiO_2, and GO All Kemie Sus, demonstrated their potential for facilitating the conversion of carbon dioxide into valuable products, shedding light on their applicability in addressing environmental and energy-related challenges.

Under both UV and visible light conditions, the behavior of ethane and formaldehyde emerged as prominent features across the investigated catalysts. Ethane production consistently reached its zenith within the first 10 minutes of reaction time, followed by a gradual decrease over subsequent hours. This trend was evident across all catalysts and light source configurations, reaffirming the catalysts' effective role in driving this transformation.

Formaldehyde, on the other hand, exhibited intriguing dynamics. Its production consistently increased over time, with distinct patterns observed under different catalysts and light sources. GO All Kemie Sus particularly stood out, displaying sustained growth in formaldehyde production. This distinctive behavior emphasized the catalytic prowess of GO All Kemie Sus and its potential in harnessing visible light for photocatalytic carbon dioxide reduction.

Methane and methanol, while present in various configurations, displayed relatively lower concentrations compared to ethane and formaldehyde. These compounds, though yielding relatively minor quantities, added to the complexity of the catalytic landscape and further illustrated the intricate interplay between catalysts, light sources, and reaction conditions.

The catalysts' performance within both open and closed system configurations showcased their adaptability to distinct operational scenarios. The synergy between catalysts and light sources produced a range of products, accentuating the importance of tailored catalyst design and light management to optimize product selectivity and overall efficiency.

In conclusion, our investigation offers valuable insights into the potential of GO-based catalysts for carbon dioxide photoreduction, highlighting their capacity to generate ethane and formaldehyde as primary products. The varying trends observed in formaldehyde production under different catalysts and light sources underscore the multifaceted nature of this process. These findings contribute to the broader understanding of carbon dioxide conversion and pave the way for innovative approaches to address environmental and energy concerns. Further research could explore optimization strategies for enhancing selectivity, yield, and overall efficiency in the pursuit of sustainable carbon dioxide utilization.

REFERENCES

[1] K. Hashimoto, Global Temperature and Atmospheric Carbon Dioxide Concentration, in: Glob. Carbon Dioxide Recycl. Glob. Sustain. Dev. by Renew. Energy, Springer Singapore, Singapore, 2019: pp. 5–17. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-981-13-8584-1_3.

[2] R. Lindsey, Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide | NOAA Climate.gov, (2022). https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide (accessed January 25, 2023).

[3] W. Cheng, L. Dan, X. Deng, J. Feng, Y. Wang, J. Peng, J. Tian, W. Qi, Z. Liu, X. Zheng, D. Zhou, S. Jiang, H. Zhao, X. Wang, Global monthly gridded atmospheric carbon dioxide concentrations under the historical and future scenarios, Sci. Data. 9 (2022) 83. https://doi.org/10.1038/s41597-022-01196-7.

[4] R. Lindsey, Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide | NOAA Climate.gov, (2022). https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide (accessed April 24, 2023).

[5] Carbon Dioxide | Vital Signs – Climate Change: Vital Signs of the Planet, (n.d.). https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/ (accessed April 24, 2023).

[6] U. Ulmer, T. Dingle, P.N. Duchesne, R.H. Morris, A. Tavasoli, T. Wood, G.A. Ozin, Fundamentals and

applications of photocatalytic CO2 methanation, Nat. Commun. 2019 101. 10 (2019) 1–12. https://doi.org/10.1038/s41467-019-10996-2.

[7] V.H. Nguyen, B.S. Nguyen, Z. Jin, M. Shokouhimehr, H.W. Jang, C. Hu, P. Singh, P. Raizada, W. Peng, S. Shiung Lam, C. Xia, C.C. Nguyen, S.Y. Kim, Q. Van Le, Towards artificial photosynthesis: Sustainable hydrogen utilization for photocatalytic reduction of CO2 to high-value renewable fuels, Chem. Eng. J. 402 (2020) 126184. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.126184.

[8] F. Xu, Z. Li, R. Zhu, Y. Chu, Z. Pan, S. Xia, J. Fu, Z. Xiao, X. Ji, M. Liu, B. Weng, Narrow band-gapped perovskite oxysulfide for CO2 photoreduction towards ethane, Appl. Catal. B Environ. 316 (2022) 121615. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2022.121615.

[9] R. Ameta, M.S. Solanki, S. Benjamin, S.C. Ameta, Photocatalysis, Adv. Oxid. Process. Wastewater Treat. Emerg. Green Chem. Technol. (2018) 135–175. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1.

[10] M. Aggarwal, S. Basu, N.P. Shetti, M.N. Nadagouda, T.M. Aminabhavi, Photocatalytic conversion of CO2 into valuable products using emerging two-dimensional graphene-based nanomaterials: A step towards sustainability, Chem. Eng. J. 425 (2021) 131401. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.131401.

[11] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, Nat. Mater. 6 (2007) 183–191. https://doi.org/10.1038/nmat1849.

[12] Q. Xiang, B. Cheng, J. Yu, Graphene-Based Photocatalysts for Solar-Fuel Generation, Angew. Chemie Int. Ed. 54 (2015) 11350–11366. https://doi.org/10.1002/anie.201411096.

[13] X. Li, J. Wen, J. Low, Y. Fang, J. Yu, Design and fabrication of semiconductor photocatalyst for photocatalytic reduction of CO2 to solar fuel, 2014. https://doi.org/10.1007/s40843-014-0003-1.

[14] L.A. Ramos-Huerta, P.J. Valadés-Pelayo, A.G. Llanos, R.S. Ruiz, J.J. Cabello, C.O. Castillo-Araiza, Development of a new methodology to determine suspended photocatalyst optical properties, Chem. Eng. J. 413 (2021) 127458. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127458.

[15] H.C. Hsu, I. Shown, H.Y. Wei, Y.C. Chang, H.Y. Du, Y.G. Lin, C.A. Tseng, C.H. Wang, L.C. Chen, Y.C. Lin, K.H. Chen, Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO2 to methanol conversion, Nanoscale. 5 (2013) 262–268. https://doi.org/10.1039/c2nr31718d.

[16] C.A. Celaya, C. Delesma, P.J. Valadés-Pelayo, O.A. Jaramillo-Quintero, C.O. Castillo-Araiza, L. Ramos, P.J. Sebastian, J. Muñiz, Exploring the potential of graphene oxide as a functional material to produce hydrocarbons via photocatalysis: Theory meets experiment, Fuel. 271 (2020) 117616. https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.117616.

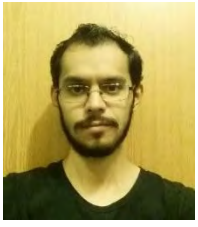
[17] N. Lertthanaphol, N. Prawiset, P. Soontornapaluk, N. Kitjanukit, W. Neamsung, N. Pienutsa, K. Chusri, T. Sornsuchat, P. Chanthara, P. Phadungbut, P. Seeharaj, P. Kim-Lohsoontorn, S. Srinives, Soft template-assisted copper-doped sodium dititanate nanosheet/graphene oxide heterostructure for photoreduction of carbon dioxide to liquid fuels, RSC Adv. 12 (2022) 24362–24373. https://doi.org/10.1039/D2RA04283E.

[18] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, S. Ehara, Photocatalytic reduction of CO2 with H2O on various titanium oxide catalysts, J. Electroanal. Chem. 396 (1995) 21–26. https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04141-A.

[19] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders [3], Nature. 277 (1979) 637–638. https://doi.org/10.1038/277637a0.

[20] X. Chang, T. Wang, J. Gong, CO2 photo-reduction: Insights into CO2 activation and reaction on surfaces of photocatalysts, Energy Environ. Sci. 9 (2016) 2177–2196. https://doi.org/10.1039/c6ee00383d.

[21] L.A. Ramos-Huerta, Caracterización cinética y radiativa de la reacción fotocatalítica de producción de metanol a partir de dióxido de carbono bajo luz visible, Universidad Autónoma Metropolitana, 2022. http://tesiuami.izt.uam.mx/uam/aspuam/presentatesis.php?recno=24125&docs=UAMII24125.pdf.



Luis Antonio Ramos Huerta. Born in Mexico City on August 26th, 1993, Luis Antonio Ramos Huerta holds a vast educational background in Chemical Engineering. He earned his Bachelor's degree in Chemical Engineering in 2014, followed by a Master's degree in 2016, and culminating with a PhD in 2022, all from Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, located in Mexico City, Mexico. Throughout his academic journey, he has demonstrated a diverse focus, with his undergraduate studies centered around ultralow sulfur diesel production, and his subsequent Master's and

PhD studies focusing on photocatalysis, particularly in the realm of solar fuels production.

As an emerging researcher, he has actively engaged in both teaching and practical applications. From October 2019 to October 2022, he contributed as a dedicated teaching assistant at Universidad Autónoma Metropolitana, gaining valuable experience in educational settings. His commitment to hands-on experience is evident in his internship at the same institution in 2017, where he collaborated on the design of a pilot plant for the electro-recovery of lead from used car batteries, benefiting Johnson Controls. In 2013, he also served as a scholar fellow at CIDETEQ, working on the electrorremediation of hydrocarbon-polluted soil.

Currently, Dr. Ramos is serving as a postdoctoral researcher at Instituto Politécnico Nacional in CIIEMAD, Gustavo A. Madero, Mexico City. Additionally, he has recently assumed the role of a subject teacher at Universidad del Valle de México in Coyoacán, Mexico City, showcasing his commitment to both research and education. While he has not yet joined any professional society, his contributions to the field of Chemical Engineering and his dedication to advancing scientific knowledge make him a promising figure in the academic and practical spheres.

September, 2023

ID: IEC2023-053

Licuefacción hidrotérmica solar de diferentes residuos lignocelulósicos

HEIDI ISABEL VILLAFÁN-VIDALES[1], DULCE M. RUIZ GONZÁLEZ[1], ALEJANDRO AYALA CORTÉS[2], CARLOS E. ARREOLA-RAMOS[1] , E. GEOVANNI GUTIERREZ-MARTINEZ[3] AND CAMILO A. ARANCIBIA BULNES[1]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Energías Renovables, 62588, Temixco, Morelos, México
[2]Instituto de Carboquímica, CSIC. 50018, Zaragoza, España
[3]Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Oaxaca, 68033,Oaxaca, Oaxaca, México

Autor de Correspondencia: Heidi Isabel Villafán Vidales (e-mail: hivv@ ier.unam.mx).

"Este trabajo fue financiado por el programa **IDGAPA-PAPIIT-UNAM** bajo el número de proyecto **IN107923,** titulado Licuefacción hidrotérmica solar de biomasa residual"

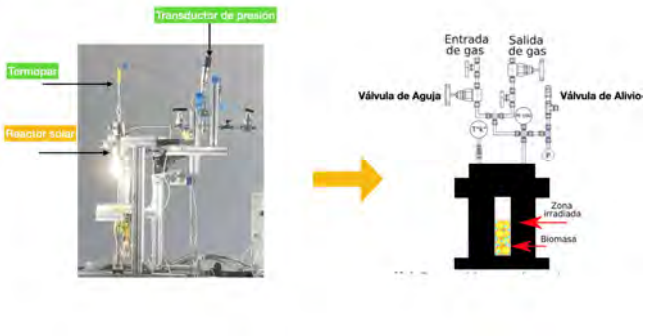
RESUMEN . Los biocombustibles se presentan como una opción atractiva para reducir la dependencia hacia los combustibles fósiles, aportando beneficios económicos y ambientales. Existen diferentes rutas termoquímicas para transformar la biomasa en combustibles, entre los cuales se encuentra la licuefacción hidrotérmica. En este proceso el rendimiento a crudo es alto y se lleva a cabo en un intervalo de presión y temperatura de entre 50-200 bar y 200-350 ºC. Uno de los grandes problemas que tiene la tecnología de licuefacción hidrotérmica son los altos costos de operación, sobre todo en el calentamiento, los cuales representan alrededor del 22% de los costos totales de operación de una planta. En este sentido, el implementar energías renovables, como la energía solar concentrada para proveer el calor del proceso es una opción atractiva e interesante, no solo desde el punto de vista económico, sino también ambiental. En el presente trabajo se reportan los resultados de diferentes experimentos de la licuefacción de residuos lignocelulósicos que se llevaron a cabo en el horno solar del IER-UNAM utilizando un reactor diseñado especialmente para este fin. Este reactor es un receptor cilíndrico de acero inoxidable de 104 ml de volumen y diseñado para operar a temperaturas de hasta 350 ºC y 200 bar de presión.

PALABRAS CLAVE: Energía solar concentrada, licuefacción hidrotérmica solar, biocombustibles, horno solar, reactor químico solar.

1. INTRODUCCIÓN

La licuefacción hidrotérmica es un proceso termoquímico que permite la transformación de biomasa con alto porcentaje de humedad en productos de alto valor agregado. Este proceso se realiza en un intervalo de temperaturas de entre 200 y 374 ºC y presiones de 50 a 200 bar. Bajo estas condiciones el agua se mantiene en estado líquido y propicia las reacciones de hidrólisis con la biomasa [1,2]. Tradicionalmente la licuefacción hidrotérmica se lleva a cabo utilizando energía proveniente de combustibles fósiles, lo cual, de acuerdo a estudios previos [2] representa un 20-22% de los costos anuales de operación de una planta de este tipo. Estos costos pueden reducirse si se utiliza energía solar concentrada como fuente de calor del proceso. Además, el uso de la energía solar concentrada tiene beneficios ambientales que pueden hacer más atractivo al proceso de licuefacción hidrotérmica, ya que estudios de análisis de ciclo de vida han demostrado que el uso de la tecnología solar disminuye en un 12% el potencial de calentamiento global (GWP, por sus siglas en inglés) comparado con un sistema que utiliza electricidad [3].

Los puntos anteriores han motivado a diversos grupos de investigación a proponer sistemas que incorporen la energía solar concentrada. Por ejemplo, el grupo de Ischia et al. [4] llevó a cabo la carbonización hidrotérmica de biomasa con



energía solar concentrada. Para ello diseñaron un reactor solar con paredes recubiertas con una superficie selectiva de óxido de cobre nanoestructurado. Este reactor lo colocaron en el foco de un disco parabólico y realizaron experimentos de carbonización hidrotérmica a 180, 220 y 250 ºC. Paravou et at. [5] analizó la licuefacción hidrotérmica de una mezcla de plásticos y polipropileno en un reactor solar y un sistema convencional. El reactor solar se colocó en el foco de un simulador solar de 8 lámparas. En ambos sistemas se analizaron 6 temperaturas de operación y 2 presiones.

Recientemente Alejandro Ayala et al. [6] llevó a cabo un estudio detallado de la operación de un reactor solar hidrotérmico y su efecto en las propiedades fisicoquímicas de los productos obtenidos. El reactor utilizado en este trabajo es un reactor de acero inoxidable de 644 ml, 33 cm de altura, diámetro interno de 6.4 cm y espesor de pared de 4.12 cm. En los experimentos realizados se encontró que el reactor tiene una gran masa térmica lo que provocó tener altos gradientes de temperatura entre la pared frontal y la trasera, los cuales limitaron la operación del reactor a temperaturas menores a 300 ºC y rampas de calentamiento de hasta 2.5 ºC/min.

Por todo lo anterior, en este trabajo se propone una versión mejorada del reactor solar capaz de operar con temperaturas de hasta 350 ºC y presiones de hasta 200 bar. Con el reactor se realizaron experimentos de licuefacción hidrotérmica de biomasa lignocelulósica proveniente de diversos procesos agroindustriales y que es considerada como desecho. Se evaluó el rendimiento a productos y las características de éstos a diferentes temperaturas y tiempos de residencia.

2. METODOLOGÍA

En los experimentos de licuefacción hidrotérmica se utilizaron tres tipos de biomasa residual: bagazo de agave, proveniente de la industria de mezcal, olote y viruta de madera de pino proveniente de aserraderos de Morelos. Todas estas biomasas se secaron previamente a 60 ºC por 48 h para eliminar la humedad restante y tener un mejor control del porcentaje de agua en los experimentos solares. Los experimentos se realizaron con una concentración constante de 10% w en sólidos.

La licuefacción hidrotérmica se llevó a cabo en un reactor solar diseñado específicamente para trabajar con energía solar concentrada y altas presiones (T < 350 ºC y P < 200 bar). Este reactor tiene una capacidad de 104 ml, un diámetro interno de 3.5 cm, diámetro externo de 6.5 y longitud de 11.5 cm. Para alcanzar temperaturas de reacción, el reactor se colocó a 5 cm de la zona focal del horno solar del IER (Fig. 1).

FIGURA 1. Izquierda. Fotografía del reactor solar en operación. Derecha. Esquema del reactor solar y sistema de instrumentación.

El horno solar tiene un concentrador de 6 x 6 m conformado por 409 facetas hexagonales, un helióstato de 9 x 9 m y una persiana que se coloca entre el helióstato y el concentrador, lo que permite controlar el flujo solar concentrado, y, por lo tanto, las temperaturas en la zona focal. Los experimentos se realizaron utilizando una concentración de biomasa (10 % w en sólidos), temperaturas (T) de 250, 260, 270, 300, 330 y 340 °C y rampas de calentamiento (Rc) entre 1.3 y 9 °C/min con tiempos de residencia de 0, 60 y 90 min (Tabla 1). En estos experimentos, el tiempo de residencia se define como el tiempo que se mantiene la temperatura final (temperaturas de reacción). Para poder llevar un mejor control en la temperatura del exterior del rector se colocaron 8 termopares tipo K, 4 en la parte frontal del reactor (parte irradiada) y 4 en la parte trasera, mientras que para controlar la temperatura interna se colocó un termopar dentro del reactor. Una vez terminada cada una de las pruebas, se libera la presión y gases, se recolectan las muestras y se realiza la separación por vacío y extracción soxhlet con acetona como solvente para obtener el crudo y carbón.

TABLA 1. Experimentos

No.	Biomasa	Conc. (% w)	Tiempo de residencia, (min)	Rc (ºC/min)	T (ºC)
1	Agave	10	60	5.3	260
2	Agave	10	60	5	250

3	Agave	10	0	4.2	300
4	Agave	10	0	4.7	330
5	Olote	10	0	5.1	251
6	Olote	10	90	4.6	270
7	Olote	10	30	6.6	307
8	Olote	10	90	6.5	308
9	Madera	10	60	7	250
10	Madera	10	0	8.7	300
11	Madera	10	0	7.9	330
12	Madera	10	60	9	330
13	Madera	10	0	9	340

La conversión química y los rendimientos se obtienen de la siguiente manera:

$$\boldsymbol{Y_{crudo}}(\%) = \frac{\boldsymbol{m_{crudo}}}{\boldsymbol{m_{Biomasa}}}\boldsymbol{x100} \quad (1)$$

$$\boldsymbol{Y_{carbon}}(\%) = \frac{\boldsymbol{m_{Carbon}}}{\boldsymbol{m_{Biomasa}}}\boldsymbol{x100}$$

$$\boldsymbol{X}(\%) = \frac{\boldsymbol{m_{Biomasa}} - \boldsymbol{m_{Carbon}}}{\boldsymbol{m_{Biomasa}}}\boldsymbol{x100}$$

Donde: Y_{crudo}, Y_{carbon} son los rendimientos a crudo y a carbón, respectivamente. $m_{crudo}, m_{carbon}, m_{Biomasa}$ son las masas del crudo, carbón y biomasa, respectivamente. X es la conversión química.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización del reactor

Las primeras pruebas del reactor se realizaron sin biomasa, ni presión, con el fin de conocer el sistema y las temperaturas externas e internas. Para ello se colocaron 17 termopares tipo K: Cuatro en la pared frontal externa, 4 en la pared frontal interior, 4 en la pared trasera exterior, 4 en la pared trasera interna y 1 al interior para medir la temperatura del aire interno (Fig. 2).

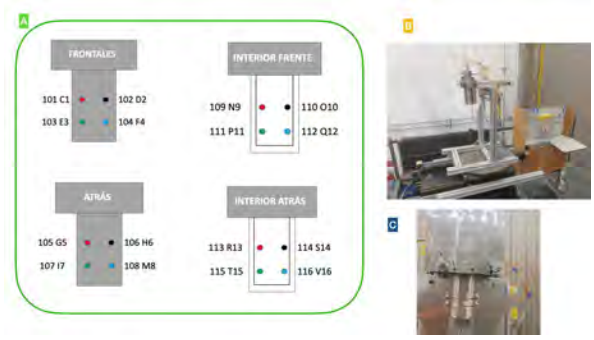
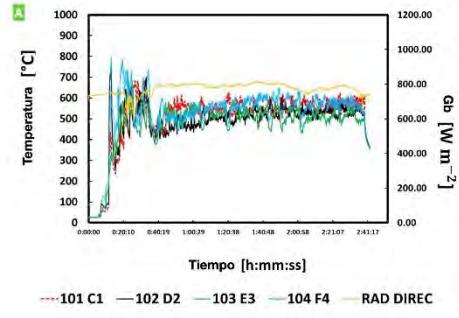


FIGURA 2. A) Esquema de la posición de los termopares. B) Fotografía del reactor solar con termopares. C) Fotografía de los termopares frontales.

Los experimentos se realizaron con una irradiancia solar directa (Gb) prácticamente constante de 800 W/m^2, y con el atenuador del horno solar abierto entre un 20 y 30%. La figura 3 muestra la distribución de temperaturas en la parte frontal exterior (A) e interior (B). Las temperaturas frontales exteriores (Fig. 3A) presentan pequeñas fluctuaciones que se pueden atribuir a las corrientes de aire exterior. Aunque el termopar está recubierto con una capa de cemento cerámico, es muy probable que la capa presentará fracturas al momento de secarse. Por otro lado, las temperaturas interiores frontales muestran pequeñas diferencias que se pueden atribuir a la posición del spot en la pared del reactor, ya que los termopares 110 O10 y 112 Q12 muestran temperaturas superiores a los 400 ºC, mientras los termopares 109 N9 y 111 P11 indican temperaturas menores a 400 ºC. Con estas diferencias podemos suponer que el spot está cargado a la derecha y abajo.



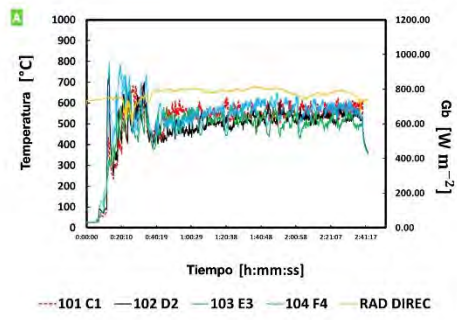


Figura 3. A) Temperaturas exteriores frontales. B) Temperaturas internas exteriores

Las temperaturas de la pared trasera del reactor (zona no irradiada con energía solar concentrada) se muestran en la Figura 4. Esta zona del reactor se calienta principalmente por conducción de calor, lo cual se aprecia en las temperaturas exteriores e interiores ya que son muy similares en las distintas zonas del reactor. Después de 1:30 horas de operación las temperaturas interiores, tanto frontal como trasera alcanzan temperaturas similares de hasta 400 ºC aproximadamente, mientras que el aire al interior alcanza los 330 ºC. Además, con este prototipo de reactor es posible tener rampas de calentamiento más rápidas, ya que en 40 min se lograron obtener temperaturas del aire cercanas a los 300 ºC. Con la versión anterior del reactor se alcanzaban similares temperaturas del aire después de 2:30 h de operación [6].

3.2 Caracterización de la biomasa

El análisis próximo y elemental del bagazo de Agave, olote y viruta de madera de pino se muestran en la Tabla 2. Las tres biomasas tienen un contenido de carbono y oxigeno alto y similar. En el caso del contenido de nitrógeno, el agave tiene un porcentaje bajo, mientras que el olote no tiene. Respecto al contenido de humedad se observa que la madera tiene un 17.5%, el bagazo de agave tiene un 6%, mientras el olote tiene un apenas un 2%. En volátiles, el bagazo de agave tiene un 80%, mientras que el olote tiene un 85% y la madera un 95%.

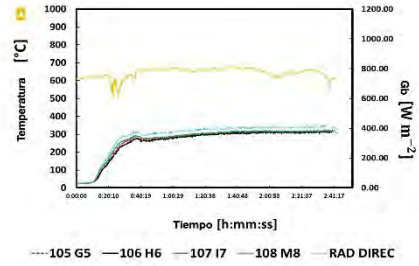


FIGURA 4. A) Temperaturas exterior en pared no irradiada. B) Temperaturas internas exteriores

TABLA 2. Caracterización de las biomasas

Biomasa	Agave	Olote	Madera (pino)[a]
Análisis próximo (wt %)			
Volátiles	80.4	85	95
Carbón Fijo	2.6	3	4.1
Cenizas	11	10	
Humedad	6	2	17.5
Análisis elemental (wt %)	20	90	
C	45.1	44	46.3
H	4.9	6	7.6
O	49.4	50	46,1
N	0.6	0	0
S	0	0	0
HHV (MJ/kg)	16	17	17.4

[a]Datos tomados de [7].

3.3 Licuefacción hidrotérmica solar

Los rendimientos a crudo y carbón, así como las conversiones químicas obtenidas en cada experimento se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3. Rendimientos y conversiones químicas

No.	Biomasa	T (ºC)	Tiempo de residencia, (min)	Y_{crudo} (%)	Y_{carbon} (%)	X (%)
1	Agave	260	60	19.3	22.7	77.2

2	Agave	250	60	21.1	17.8	82.2
3	Agave	300	0	18.1	25	74.9
v 4	Agave	330	0	18.6	25.2	74.7
5	Olote	251	0	19.9	31.9	68.1
6	Olote	270	90	15.9	17.8	82.2
7	Olote	307	30	15.7	18.5	81.5
8	Olote	308	90	18.7	17.8	82.2
9	Madera	250	60	22.3	35.7	64.3
1 0	Madera	300	0	31.3	20.3	79.7
1 1	Madera	330	0	31.9	20.7	79.2
1 2	Madera	330	60	28.2	20.1	79.8
1 3	Madera	340	0	29.7	19.4	80.6

Como se puede apreciar los rendimientos a los diferentes productos depende de la composición de biomasa. La viruta de madera tiene rendimientos mayores a crudo que el olote y agave. En el caso del carbón, el olote es la biomasa que tiene rendimientos mayores con rendimientos de hasta 32%, sin embargo la madera a bajas temperaturas también tiene rendimientos altos a carbón con un 35 %. Estos rendimientos altos a carbón pueden deberse a que a bajas temperaturas las macromoléculas de olote y madera no logran descomponerse completamente, mientras que las de agave sí lo logran, ya que se obtienen conversiones químicas de 77-82 %. Al incrementar las temperaturas, las macromoléculas de la biomasa les descomponen completamente [8], lo cual se puede apreciar visualmente en el producto obtenido, pero también en las conversiones químicas de la Tabla 3. Por otro lado, a mayores temperaturas los rendimientos a crudo son mayores, sin embargo estos rendimientos pueden disminuir o aumentar con el tiempo de residencia debido a las reacciones secundarias que promueven la formación de carbón o crudo, o bien el craqueo de productos intermediarios en gases no condensables [8].

4. CONCLUSIONES

La segunda versión del reactor permitió alcanzar temperaturas superiores a los 300 ºC con presiones de hasta 150 bar. Estas condiciones de operación se mantuvieron por más de dos horas, en donde no se observó ninguna fuga, ni pérdida de presión. Además, se encontró que las temperaturas internas de ambas paredes son muy parecidas, lo que nos permite intuir que las temperaturas del slurry serán más o menos homogéneas. Una vez caracterizado el reactor se realizaron varios experimentos de licuefacción hidrotérmica de diferentes tipos de biomasa. En estos experimentos se encontró que la conversión química aumenta con la temperatura, pero no necesariamente incrementa el rendimiento a crudo debido a la complejidad del proceso en donde ocurren varias reacciones al mismo tiempo, incluyendo reacciones secundarias o de recombinación. En general se encontró que la madera tiene rendimientos altos a crudo, mientras que el olote y bagazo de agave a carbón. Para entender más a detalle los procesos que ocurren en el reactor solar se recomienda hacer una campaña experimental más extensa con cada una de las biomasas analizadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ing. José de Jesús Quiñones Aguilar por su apoyo técnico en el rediseño del reactor solar hidrotérmico.

REFERENCIAS

1. I. Pavlovič, Ž. Knez, M. Škerget Hydrothermal Reactions of Agricultural and Food Processing Wastes in Sub- and Supercritical Water: A Review of Fundamentals, Mechanisms, and State of Research, J. Agric. Food Chem. 61- 34: 8003–8025 (2013) https://doi.org/10.1021/jf401008a.
2. A. Ayala-Cortés, P. Arcelus-Arrillaga, M. Millan, C.A. Arancibia-Bulnes, P. J. Valadés-Pelayo, H. I. Villafán-Vidales, Solar integrated hydrothermal processes: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 139:110575 (2021) https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110575.
3. J. Chen, W. Xu, H. Zuo, X. Wu, J. E, T. Wang, F. Zhang, N. Lu, System development and environmental performance analysis of a solar-driven supercritical water gasification pilot plant for hydrogen production using life cycle assessment approach, Energy Conversion and Management 184: 60-73 (2019) https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.041.
4. G. Ischia, M. Orlandi, M.A. Fendrich, M. Bettonte, F. Merzari, A. Miotello, L. Fiori, Realization of a solar hydrothermal carbonization reactor: A zero-energy technology for waste biomass valorization, Journal of Environmental Management 259: 110067 (2020) https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110067.

5. Poravou, C.A., Tsongidis, N.I., Lekkos, C. et al. Valorization of Plastic Waste: A Lab-Scale Approach with the Aid of Solar Hydrothermal Liquefaction Technology. Waste Biomass Valor 13: 3835–3844 (2022). https://doi.org/10.1007/s12649-022-01837-3.
6. A. Ayala-Cortés, P. Arcelus-Arrillaga, M. Millan, P.U. Okoye, C.A. Arancibia-Bulnes, D.E. Pacheco-Catalán, H.I. Villafán-Vidales, Solar hydrothermal processing of agave bagasse: Insights on the effect of operational parameters, Renewable Energy 192: 14-23 (2022) https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.04.059.
7. Singh, R., Prakash, A., Balagurumurthy, B. et al. Hydrothermal liquefaction of agricultural and forest biomass residue: comparative study. J Mater Cycles Waste Manag 17: 442–452 (2015). https://doi.org/10.1007/s10163-014-0277-3.
8. Biswas, B., Bisht, Y., Kumar, J. et al. Effects of temperature and solvent on hydrothermal liquefaction of the corncob for production of phenolic monomers. Biomass Conv. Bioref. 12: 91–101 (2022). https://doi.org/10.1007/s13399-020-01012-5.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-056

Estudio electroquímico y evaluación del desempeño energético de electrolitos redox a partir de compuestos orgánicos/iones metálicos para baterías de flujo ácido-base

Isaac J. Luévano-Ortiz[1], Norma A. Beltrán-Zarza[2], Sergio M. Durón-Torres[1], Ismailia L. Escalante-García[1]

[1]Universidad Autónoma de Zacatecas, Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias Químicas, Zacatecas 98000, México

[2]Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias, Cuernavaca, Morelos 62490, México

Ismailia Leilani Escalante García: Isaac de Jesús Luévano Ortiz (ijluevano@outlook.com).

RESUMEN En este trabajo de investigación, se realizó un estudio electroquímico para conocer las propiedades redox y parámetros cinéticos del par Fe^{3+}/Fe^{2+} en combinación con diferentes compuestos orgánicos en una solución de Na_2SO_4 en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, con la finalidad de seleccionar una solución de enjuague con pares redox que sea estable química y físicamente para el diseño de una batería de flujo ácido/base para aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala.

PALABRAS CLAVE: Baterías de flujo ácido-base, solución de enjuague.

1. INTRODUCCIÓN

El aumento de la población ha causado un incremento considerable en el consumo energético década tras década. Esta situación ha generado una problemática muy importante, debido a que la mayoría de las fuentes energéticas se obtienen de fuentes fósiles no-renovables [1], y que además generan gases de efecto invernadero que repercuten de manera directa en el calentamiento global. En este sentido, varios gobiernos mundiales y organizaciones han planteado el suplantar la obtención de energías a partir de los recursos fósiles a energías renovables como lo son las energías; solar, eólica, hidroeléctrica, geotérmica y de mareas [2].

Las energías renovables antes mencionadas presentan una característica negativa, que es la intermitencia de estas fuentes de energía durante periodos de tiempo, lo que a un nivel de distribución comercial representa un problema, ya que el transporte de energía en las redes eléctricas que abastecen las ciudades debe ser constante [3]. En este sentido, los sistemas de almacenamiento de energía aparecen como una opción para solventar las limitaciones de intermitencia presentes en las energías renovables debido a que permiten captar y almacenar el exceso de energía durante los periodos de gran producción y emplearla durante los periodos de baja producción, manteniendo así una administración eléctrica constante [4].

Las tecnologías de almacenamiento de energía pueden ser empleadas para diversas aplicaciones, captar los picos máximos de generación de energía convencional y/o renovables, así como sistemas de respaldo energético para su instalación en hospitales, edificios y, por último, en aplicaciones de transporte [5]. Dentro de los sistemas de almacenamiento de energía se encuentran las baterías de flujo ácido/base con membranas bipolares, que presentan importantes características como grandes capacidades de almacenamiento (teóricamente hasta 25 kWh/m^3 en sistemas 1.0 M de HCl/NaOH), resultado del aumentar directamente su almacenamiento en función del volumen de solución empleado. Aunado a lo anterior, el emplear una sal como NaCl, que es sumamente económica, accesible y de bajo impacto ambiental, representa una ventaja sobre sus

similares de vanadio, sistema con demostración práctica en sitio. Por ello, se busca continuamente mejorar las características de este tipo de baterías, para mejorar su eficiencia y escalar esta tecnología.

En los sistemas de baterías de flujo ácido/base con membrana bipolar, uno de los retos científicos es el de disminuir el sobrepotencial asociado a las reacciones de los electrodos, debido al alto potencial generado por la descomposición del agua en H_2 y O_2 durante la carga y/o descarga. Actualmente, en la literatura disponible sobre baterías de flujo ácido/base, el compartimento de los electrodos está constituido por una solución electrolítica que se denominada solución de enjuague, en esta solución, el electrólito es diferente a la sal activa (NaCl) de la batería, por ejemplo Na_2SO_4 [6]. Investigaciones en esta área son aún limitadas, por lo que en el presente trabajo se busca generar conocimiento científico que ayude a complementar y seguir con el desarrollo de estas tecnologías.

2. EXPERIMENTAL

Preparación de soluciones: Se realizaron a partir de los sulfatos férrico y ferroso añadiendo una molécula orgánica para propiciar la formación de ligandos metálicos de forma similar a lo reportado por Hawthorne et. al (2014) [7]. Brevemente, la solución de enjuague se preparó con 1.0 M Na_2SO_4, 0.1 M $FeSO_4$ y 0.1 M $Fe_2(SO_4)_3$ y con la adición de una molécula orgánica (ácido malónico, glicina, ácido DL málico, xilitol, DMSO y citrato de sodio) a una concentración molar de 1:1 (0.2 M compuestos orgánicos).

Caracterización: El pH de las soluciones se midió empleando un potenciómetro (*Hanna pH 20 pH meter*), un conductímetro (*YSI 3200 Conductivity Instrument*) se empleó para medir la conductividad de los electrolitos. Las propiedades redox del sistema Fe^{2+} y Fe^{3+} con moléculas orgánicas, se evaluaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos. Un electrodo de carbón vítreo de 5 mm de diámetro, un electrodo de mercurio/sulfato de mercurio (Hg/Hg_2SO_4, H_2SO_4, E=680mV vs ENH) y un electrodo de malla de Pt se emplearon como electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo respectivamente. Un potenciostato-galvanostato (*Gamry Reference 600+*) se empleó para realizar los estudios electroquímicos. En primer lugar, los electrolitos redox de Fe^{3+}/Fe^{2+} se estudiaron por voltamperometría cíclica (VC) a velocidades de barrido de 10, 20, 50, 100, 200 y 300 mV/s.

Posteriormente las soluciones de enjuague con los iones compuestos se evaluaron por la técnica de Electrodo Disco Rotatorio (EDR) a una velocidad de barrido de 5 mV/s en sentido anódico y catódico a una velocidad de 100, 225, 400, 625, 900 y 1600 rpm, con la finalidad de determinar las propiedades de transporte de masa (coeficiente de difusión) y las propiedades cinéticas a partir de la ecuación de Levich [8]. Finalmente, se realizaron mediciones por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) para determinar la resistencia por transferencia de carga para la reacción de óxido -reducción del sistema Fe^{2+}/Fe^{3+}. El potencial a circuito abierto se monitoreo por 5 min al inicio de cada estudio electroquímico para identificar algún cambio en la solución.

3. RESULTADOS

Propiedades de la solución: Las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de las soluciones del par redox y ligandos se estudiaron empleando una relación molar 1:1, los resultados por voltamperometría cíclica (ΔE, $E_{1/2}$ y E°) se reportan en la Tabla I.

TABLA I. Propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de las soluciones Fe^{2+}/Fe^{3+} con compuestos orgánicos.

Ligando	pH	Conductividad (mS/cm)	ΔE (mV)	$E_{1/2}$ (mV vs NHE)	E° (mV vs NHE)
Ninguno	1.91	81.21	269	580.1	626.4
Malónico	1.30	91.31	1194	557.7	597.0
Glicina	2.17	80.26	339	565.2	597.2
DL málico	1.48	84.30	719	630.1	600.6
Xilitol	1.94	77.11	359	590.1	617.7
DMSO	1.96	79.82	524	607.6	618.6
Citrato	1.56	88.80	834	622.6	580.5

Pruebas electroquímicas: En la Figura 1 se muestran los voltamperogramas cíclicos correspondientes a los electrolitos de Fe^{2+}/Fe^{3+} sin complejo y con los seis complejos estudiados.

El voltamperograma correspondiente a la Figura 1, junto a la Tabla I, muestran cercanías y valores de ΔE cercanos al de la solución sin acomplejar (ΔE=269 mV) para los complejos de glicina (ΔE=339) y xilitol (ΔE=359) siendo valores de reversibilidad bastante aceptables para las aplicaciones de las baterías de flujo.

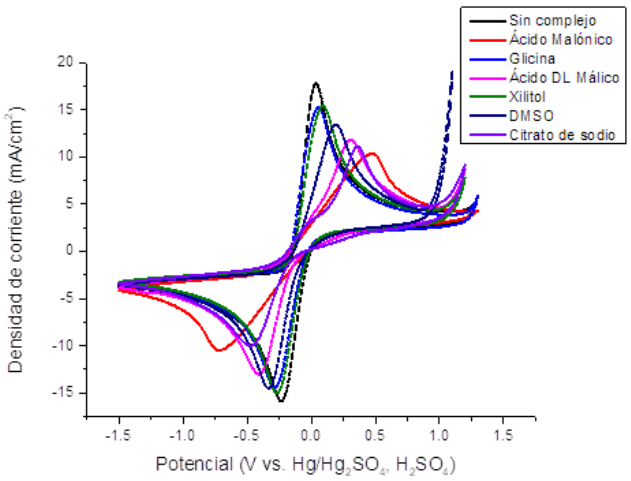


FIGURA 1. Voltamperometría cíclica de las soluciones acomplejadas 1:1 molar, cada solución contiene 0.1 M $FeSO_4$, 0.1 M $Fe_2(SO_4)_3$ y 0.2 M del compuesto orgánico complejante, electrodo de carbón vitreo, v=50 mV/s.

Para el estudio difusional, se realizaron mediciones con las técnicas de CV y EDR, como se describió en la sección de metodología. La Figura 2 muestra un ejemplo de las curvas de EDR obtenidas para los diferentes sistemas evaluados. Los resultados obtenidos por VC y EDR para los coeficientes de difusión del par redox Fe^{2+}/Fe^{3+} sin y con acomplejante se muestran en la Tabla II.

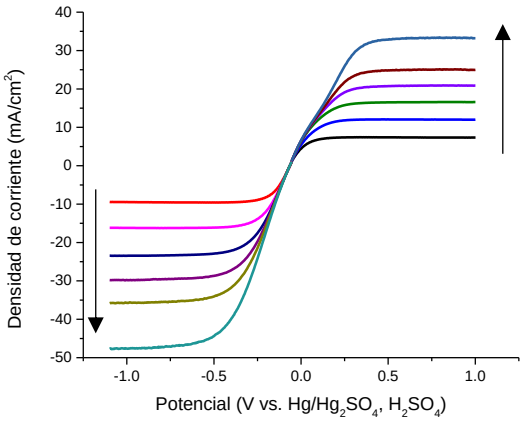


FIGURA 2. Perfiles obtenidos por electrodo de disco rotatorio para la solución 1.0 M Na_2SO_4, 0.1 M $FeSO_4$ y 0.1 M $Fe_2(SO_4)_3$ (sin ligando), las flechas indican el incremento de velocidad (de 100 rpm a 1600 rpm).

TABLA II. Coeficientes de difusión calculados de las soluciones Fe^{2+}/Fe^{3+} con compuestos orgánicos.

Ligando	I_A/I_C	D_{VC} x10^{-6} (cm^2/s)		D_{EDR} x10^{-6} (cm^2/s)	
		Ox	Red	Ox	Red
Ninguno	1.14	3.034	2.610	0.521	0.309
Malónico	1.06	1.780	1.807	0.514	0.312
Glicina	1.09	2.306	1.684	0.528	0.266
DL málico	0.95	1.740	1.903	0.554	0.294
Xilitol	1.05	2.489	2.352	0.689	0.244
DMSO	0.95	2.096	2.166	0.458	0.320
Citrato	1.30	1.386	0.999	0.488	0.234

El coeficiente de difusión del ion hierro fue estimado en 3.034 x 10^{-6} cm^2/s, valor mayor que el reportado en la literatura (1.1 x 10^{-6} cm^2/s para $FeSO_4$) [7].

Las espectroscopias de impedancia electroquímica mostrada en la Figura 3, muestra los resultados de las resistencias causados por el transporte de masa y los efectos electroquímicos en las de las soluciones Fe^{2+}/Fe^{3+} con compuestos orgánicos.

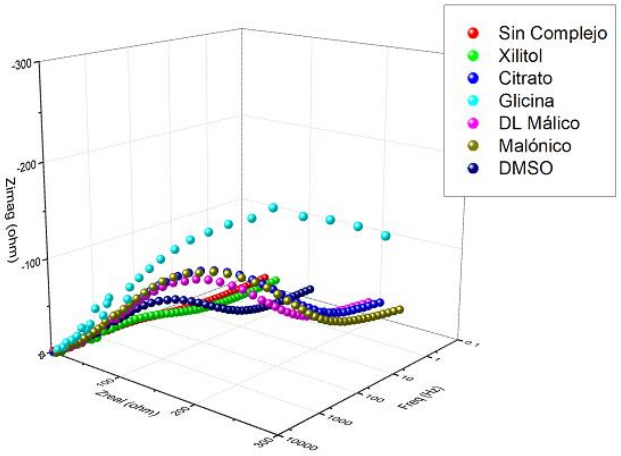


FIGURA 3. Perfiles de impedancia electroquímica para de las soluciones Fe^{2+}/Fe^{3+} con compuestos orgánicos de 10,000 a 0.1 Hz.

Las impedancias de las muestras Tabla III, presentan una resistencia de la solución entre 3-8 Ω, siendo resistencias relativamente bajas, por su parte las resistencias por los fenómenos de transferencia de carga presentan valores más variables entre soluciones con una transferencia semi infinita

por parte de algunas soluciones, así mismo en comparativa se pueden observar cómo es que aumenta considerablemente la resistencia del electrolito para algunos ligandos, en el caso de la glicina presenta demasiada resistencia a la transferencia de carga, por lo que se encuentra fuera de escala.

TABLA III. Resistencias óhmicas y por transferencia de carga de las soluciones Fe^{2+}/Fe^{3+} con compuestos orgánicos obtenidas por espectroscopia de impedancia electroquímica.

Ligando	**Resistencia óhmica** (ohm)	Resistencia de transferencia de carga (ohm)
Ninguno	3.94	26.11
Malónico	7.94	206.16
Glicina	4.09	568.36
DL málico	7.34	165.25
Xilitol	7.61	37.26
DMSO	6.23	91.09
Citrato	3.35	184.03

4. CONCLUSIONES

En comparativa con sistemas de ligandos similares se obtuvieron mejores resultados en los complejos de glicina y xilitol para el sistema 1:1 molar 1.0 M Na_2SO_4, 0.1 M $FeSO_4$ y 0.1 M $Fe_2(SO_4)_3$ (ΔE=339 y ΔE=359, respectivamente), que lo reportado por Hawthorne et al. (2014) en su sistema 3:1 ligando: hierro, 1.0 M NaCl, 0.1 M $FeCl_2$ y 0.1 M $FeCl_3$ para glicina y xilitol (ΔE=548 y ΔE=308 respectivamente), aunado a la sustitución de cloruros por sulfatos, se evitará en mayor medida la evolución de Cl_2 en los compartimientos de los electrodos de las baterías de flujo ácido/base con membranas bipolares, mejorando así el desempeño de las mismas.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Zacatecas, máxima casa de estudios donde se realizaron los experimentos de este trabajo. Al Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias (INEEL) por la colaboración en conjunto. Al Laboratorio de Electroquímica de la Unidad Académica de Ciencias Químicas de la UAZ. Finalmente, a CONAHCYT por la beca otorgada para los estudios de Maestría en Ciencia y Tecnología Química con CVU 1230175.

REFERENCIAS

Artículos

[1] J. Syvitski, C.N. Waters, J. Day, J.D. Milliman, C. Summerhayes, W. Steffen, J. Zalasiewicz, A. Cearreta, A. Gałuszka, I. Hajdas, M.J. Head, R. Leinfelder, J.R. McNeill, C. Poirier, N.L. Rose, W. Shotyk, M. Wagreich, M. Williams, Extraordinary human energy consumption and resultant geological impacts beginning around 1950 CE initiated the proposed Anthropocene Epoch, Communications Earth & Environment, 1 (2020) 32.
[2] D. Gielen, F. Boshell, D. Saygin, M.D. Bazilian, N. Wagner, R. Gorini, The role of renewable energy in the global energy transformation, Energy Strategy Reviews, 24 (2019) 38-50.
[3] T.-Z. Ang, M. Salem, M. Kamarol, H.S. Das, M.A. Nazari, N. Prabaharan, A comprehensive study of renewable energy sources: Classifications, challenges and suggestions, Energy Strategy Reviews, 43 (2022) 100939.
[4] A.G. Olabi, C. Onumaegbu, T. Wilberforce, M. Ramadan, M.A. Abdelkareem, A.H. Al – Alami, Critical review of energy storage systems, Energy, 214 (2023) 118987.
[5] S. Koohi-Fayegh, M.A. Rosen, A review of energy storage types, applications and recent developments, Journal of Energy Storage, 27 (2020) 101047.
[6] A. Zaffora, A. Culcasi, L. Gurreri, A. Cosenza, A. Tamburini, M. Santamaria, G. Micale, Energy Harvesting by Waste Acid/Base Neutralization via Bipolar Membrane Reverse Electrodialysis, 13 (2020) 5510.
[7] K.L. Hawthorne, J.S. Wainright, R.F. Savinell, Studies of Iron-Ligand Complexes for an All-Iron Flow Battery Application, Journal of The Electrochemical Society, 161 (2014) A1662.
[8] S. Li, A. Thomas, Chapter 12 - Emerged carbon nanomaterials from metal-organic precursors for electrochemical catalysis in energy conversion, in: F. Ran, S. Chen (Eds.) Advanced Nanomaterials for Electrochemical-Based Energy Conversion and Storage, Elsevier, 2020, pp. 393-423.

Isaac de Jesús Luévano Ortiz. Egresado del programa de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Zacatecas y estudiante de tiempo completo en el programa de Maestría en Ciencia y Tecnología Química de la misma Universidad Autónoma de Zacatecas con enfoque en Química de Materiales y Energética.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-057

Generación de Hidrógeno en la Lixiviación de Concentrado de Calcopirita

OSCAR JOAQUÍN SOLIS MARCIAL[1], ALFONSO TALAVERA LÓPEZ[2], ALEJANDRO DAVID ORTIZ MARÍN[3] ROBERTO ZARATE[4], J RROSAS CEDILLO[5] AND BENITO SERRANO ROSALES

[1]Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería campus Zacatecas, Zacatecas, 98160, México.
[2] Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad de Ciencias Químicas, Zacatecas, 98160, México.
[2] Tecnológico Nacional de México-ITCuliacán, Sinaloa, 80220, México.
[4] Instituto Politécnico Nacional, Centro de Estudios Científicos y Tecnológicos No. 18, Zacatecas, 98160, México.

Autor de Correspondencia: Oscar Joaquín Solís Marcial (ojsolis@ipn.mx).

Este trabajo fue financiado por el Instituto Politécnico Nacional por medio de la SIP bajo el convenio 20230648.

RESUMEN Actualmente la calcopirita es la principal reserva de cobre en el mundo. Comúnmente el cobre contenido en la calcopirita es obtenido por la vía pirometalurgica, pero en los últimos años debido a los problemas ambientales que genera esta vía, se ha optado por técnicas que sean más amigables con el medio ambiente, tal es el caso de la hidrometalurgia; esta técnica presenta ciertas particularidades en cuanto a la fundición, tales como la posibilidad de tratar minerales de baja ley, mayor control de los residuos, menores costos de capital. Pero la calcopirita tiene el inconveniente que presenta el fenómeno de pasivación. Una alternativa prometedora para minimizar este fenómeno es el uso de solventes orgánicos polares en medio ácido, obteniendo porcentajes de extracción de cobre del 90% en 5 horas. Uno de los solventes que presentan mayor funcionalidad es el metanol. Por otra parte, un tema que no se ha estudiado a profundidad es la caracterización de los gases emitidos en la lixiviación de minerales como la calcopirita. Uno de los gases que se espera que se forme es el hidrógeno. Lo cual aumentaría la viabilidad económica del proceso. En este trabajo se analizan los gases formados durante la lixiviación de concentrado de calcopirita, obteniendo porcentajes de extracción de cobre de alrededor del 80% y una producción de hidrógeno de 0.19 µmol con una concentración de 0.5 M de H_2SO_4, 60 mL de metanol y con 30 mL de H_2O_2. Confirmando que se genera hidrógeno molecular en la lixiviación de la calcopirita, proponiendo la reacción química que ocurre en el proceso.

PALABRAS CLAVE: *Hidrógeno, Lixiviación, Calcopirita.*

1. INTRODUCCIÓN

La calcopirita es la principal reserva de cobre, abarcando el 70%.[1] Actualmente el cobre contenido en este mineral es extraído principalmente por el método pirometalúrgico, el cual tiene varios inconvenientes ambientales, desde la generación de gases tóxicos hasta partículas PM 10 y 5.[2] Es por lo que se han buscado alternativas hacia la obtención de cobre. La más prometedora es la hidrometalurgia basada en el uso de agua para la obtención de metales.[3] En este sentido, el uso de solventes orgánicos (metanol, etanol, ácido acético, acetona, etilenglicol) en medio ácido ha reportado resultados interesantes de alrededor del 90 % de recuperación de cobre en 5 horas. Estos resultados solo han sido a escala laboratorio debido a que no se ha mostrado una viabilidad económica sólida. Por otra parte, los gases que se generan en la lixiviación de calcopirita han carecido de un análisis cualitativo y cuantitativo. Ya que debido al medio ácido que se maneja puede producirse gas hidrógeno. Siendo uno de sus usos principales es la generación de energía, ya que es considerado dentro de las energías alternas y limpias, su combustión no genera gases del tipo invernadero, generando solamente agua como producto [4, 5].

En este trabajo se propone que en la lixiviación de concentrado de calcopirita con ácido acético y ácido sulfúrico usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, se genera hidrógeno molecular como un subproducto, aumentando con ello la viabilidad económica del proyecto. La reacción de lo propuesto se muestra en la ecuación (1), donde se obtiene el cobre en forma iónica y

hierro en oxido férrico, brindando con ello una lixiviación selectiva.

$$2\,CuFeS_2 + 1.5\,H_2O_2 + 2\,H^+ \Longrightarrow 2\,Cu^+ + Fe_2O_3 + 2.5\,H_2 + 4\,S^0 \quad (1)$$

2. ANÁLISIS TERMODINÁMICO

La energía libre de Gibbs es un variable termodinámica que a condiciones de presión y temperatura constante puede determinar la espontaneidad de una reacción. Usando la diferencia entre la energía libre de Gibbs de los productos G_{final}, y la energía libre de Gibbs de los reactivos, $G_{inicial}$ se puede conocer si la reacción es espontánea o no.

$$\Delta G°_r = \sum n\Delta G°_f(productos) - \sum m\Delta G°_f(reactivos) \quad (2)$$

Tabla 1.- Energía libre de Gibbs de las diferentes sustancias

Sustancia	$\Delta G°_f$ / kJ mol^{-1}
H^+	0
H_2	0
H_2O_2	-118.1
Cu^+	49.98
$CuFeS_2$	-179.2
Fe^{3+}	-10.54
Fe_2O_2	-740.98
S^0	0

Sustituyendo los valores de la energía libre de Gibbs en la ecuación 2, se obtiene:

$$\Delta G°_r = \left(-641.02\,\frac{kJ}{mol}\right) - \left(-535.55\,\frac{kJ}{mol}\right)$$

$$\Delta G°_r = -105.47\,\frac{kJ}{mol}$$

Se obtiene un valor negativo, lo que significa que la reacción propuesta es espontánea y puede obtenerse hidrógeno de la lixiviación de calcopirita sin suministrar energía al sistema.

3. RESULTADOS

3.1 Efecto del agente oxidante

Una de las variables más importantes en la lixiviación es el agente oxidante, debido a que regularmente son reactivos caros y por lo cual la cantidad de este reactivo pude definir la viabilidad económica del proceso. En este sentido en la Figura 1 se muestra la concentración de hidrógeno vs tiempo, en la lixiviación de 10 g de calcopirita, 140 mL de H_2SO_4 1M, 60 mL de metanol a temperatura ambiente con diferentes cantidades de H_2O_2. Donde se muestra que acuerdo con el análisis termodinámico sí se forma hidrógeno en la lixiviación de calcopirita en medio ácido, obteniendo la mayor cantidad de H_2 con la menor cantidad de H_2O_2 de 0.086 µmol, continuando la de 30 mL con una concentración máxima de 0.04 µmol y por último la de 25 mL con una cantidad de 0.02 µmol. Lo que significa que existe una cantidad optima de peróxido de hidrógeno.

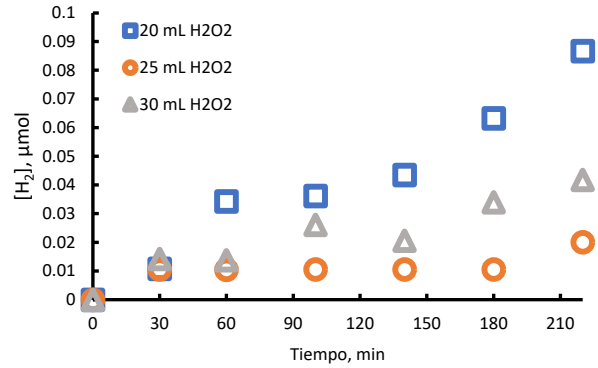


Figura 1. Concentración de hidrógeno (µmol) vs. tiempo para una solución de 1 M de H_2SO_4 con 60 mL de metanol, a partir de 10 g de calcopirita, con una variación de H_2O_2.

3.2. Efecto de la cantidad de concentrado calcopirita

Otra variable que puede afectar la generación de hidrógeno es la cantidad de calcopirita. En la Figura 2 se presenta la concentración de H_2 vs tiempo para la lixiviación de 10 y 15 g de concentrado de calcopirita, en un medio de 140 mL de H_2SO_4 1 M, 60 mL de metanol y 20 mL de H_2O_2. En ella se aprecia un comportamiento muy similar entre las cantidades de calcopirita, logrando la misma concentración de hidrógeno generado. Sin ver una diferencia considerable. Por lo que se puede establecer que la cantidad de calcopirita no es una variable importante en la generación de hidrógeno, pero cabe señalar que la concentración de cobre en la solución cargada fue diferente para cada una de las cantidades de concentrado de calcopirita.

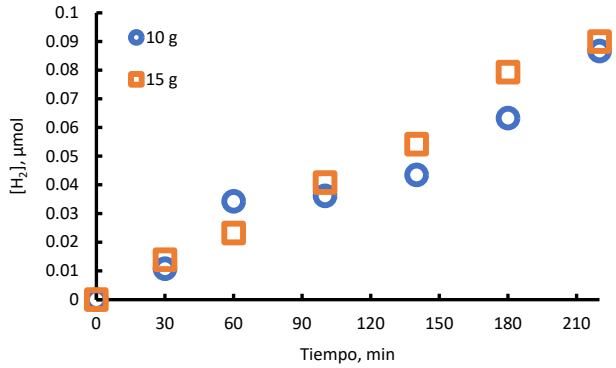


Figura 2.- Concentración de hidrógeno (µmol) vs. tiempo para una solución de 1 M de H_2SO_4 con 60 mL de metanol, a partir de 15 g de calcopirita, con una variación de H_2O_2.

3.3. Efecto de la concentración inicial de H_2SO_4

Otra variable que puede afectar el proceso es la concentración inicial de ácido sulfúrico. En la Figura 3 se presenta la concentración de hidrógeno generado en la lixiviación de 10 g de concentrado de calcopirita en 60 mL de metanol, 30 mL de H_2O_2, y 140 mL de H_2SO_4 con diferentes concentraciones. En ella se aprecia un comportamiento inversamente proporcional entre la generación de hidrógeno y la concentración de ácido sulfúrico, obteniendo la mayor cantidad con una concentración de 0.5 M de alrededor del 0.18 µmol, para concentraciones mayores se presenta un comportamiento muy similar entre ellas, logrando solamente alrededor de 0.04 µmol. Este comportamiento es inverso al esperado, ya que a mayor cantidad de iones H^+ se favorece la formación de H_2, [6] lo que significa que el mecanismo de formación de hidrógeno en la lixiviación de calcopirita es diferente.

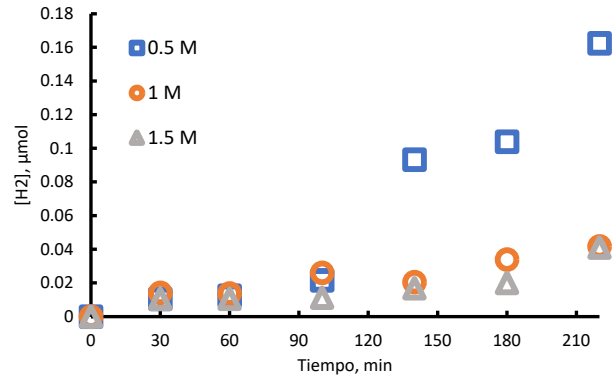


Figura 3. Concentración de H_2 vs tiempo de 10 g de concentrado de calcopirita con 30mL H_2O_2, 60 mL metanol, 140 mL de H_2SO_4 a diferentes concentraciones.

Este resultado podría estar asociado a la cantidad de hierro y cobre presente en la solución, pero como se mostró en la Figura 2 se obtiene la misma cantidad de hidrógeno para dos diferentes cantidades de mineral donde la concentración de los iones metálicos fue diferente, que significa que no hay un efecto significativo en la generación de hidrógeno con la concentración de los iones metálicos.

4. CONCLUSIONES

Se realizo un análisis termodinámico sobre la generación de hidrógeno en la reacción propuesta de lixiviación de calcopirita, donde se determina que sucede espontáneamente. Logrando observar qué se pude generar hidrógeno en procesos de disolución de minerales como la lixiviación, y con ello aumentar su viabilidad económica.

La mayor cantidad obtenida de hidrógeno fue de 0.16 µmol para una concentración inicial de H_2SO_4 de 0.5 M, con un comportamiento inversamente proporcional entre la generación de hidrógeno y la concentración de H_2SO_4, mostrando un mecanismo de reacción complejo, ya que las variables no presentan un efecto proporcional.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Programa de Investigación y al Sistema de Administración de Proyectos del Instituto Politécnico Nacional por el apoyo económico recibido.

REFERENCIAS

[1]. Córdoba E. M., Muñoz J. A., Blázquez M. L., González F., *Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects.* Hydrometallurgy, (2008), 93 (3-4): 81-87.

[2]. Uceda-Herrera D., Hidrometalurgia química e Ingeniería, 1ª Edición, (2016), Nº 2016-04708.

[3]. Brizard A., *Estudio cinético de la descomposición del peróxido de hidrógeno en condiciones de extrema alcalinidad.* Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente, (2004), Vol II: 1-16.

[4]. Báez, A., *Chemical composition of rainwater collected at a southwest site of Mexico City, Mexico*. Rev. Atmospheric Research. (2007), 86: 61-75.

[5]. Fisher M., *Producción de hidrógeno mediante energía nuclear para un futuro con bajas emisiones de carbono.* IAE, (2020), 1:18-21.

[6]. Han Z. and Eisenberg R., Fuel from Water: The Photochemical Gnereation of Hydrogen from Water. ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH, 47 (8): 2537-2544.

Dr. Oscar Joaquín Solís Marcial. Con doctorado y maestría en ciencias egresado de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa, Ingeniero Químico egresado de la Universidad Autónoma de Zacatecas, de nacionalidad mexicana. Docente de la carrera de ingeniería metalúrgica del IPN campus Zacatecas, líneas de investigación es lixiviación de minerales, electrometalurgia, electrometalurgia, generación de hidrógeno de la partición del agua. Con 7 publicaciones en revistas internacionales indexadas, 14 participaciones en congresos.

Septiembre, 2023

ID : CIE2023-61

Producción de biodiesel a partir de la transesterificación de aceites vegetales usados de cocina por medio del desarrollo de catalizadores ácidos heterogéneos

Pablo Rodríguez [1] *, Alfonso Talavera [1], José Ricardo Rosas [2] y Andrés Tavizón [3]

[1] Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Km. 6 s/n Carr. Zacatecas-Guadalajara, Ejido "La Escondida", Zacatecas, Zacatecas, 98160, MÉXICO.

[2] Facultad de Ciencias Químico Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Culiacán, Sinaloa, MÉXICO.

[3] Investigadores por México de CONAHCYT, Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5. Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184, MÉXICO.

pablorod2906@gmail.com

RESUMEN Las investigaciones para el desarrollo de catalizadores heterogéneos para la producción de biodiesel de primera generación han aumentado considerablemente en los últimos años. Este biocombustible puede ser empleado a pequeñas escalas en zonas rurales. Debido a que los aceites vegetales comestibles pueden entrar en conflicto con la comida, se ha propuesto obtener biodiesel a partir de aceites de cocina gastados. Sin embargo, estos aceites son ricos en ácidos grasos los cuales pueden provocar reacciones indeseables de saponificación con catalizadores básicos. Con base en esto, este proyecto propone la síntesis de catalizadores bifuncionales. Para esto, se sintetizaron dos silicatos mesoporosos: KIT-6 dopado con Ti y SBA-15. Estos soportes se impregnaron con Sr al 20, 30 y 40%. Los catalizadores se evaluaron en la reacción de transesterificación de aceite de cocina usado a condiciones subcríticas de 120 y 150 °C a 8 atm de presión con una relación metanol/aceite de 15 durante tres horas. Se encontró que al aumentar la cantidad de estroncio mayor es el rendimiento de biodiesel en ambos soportes debido a una mayor cantidad de sitios activos. Finalmente, el catalizador de Sr40/Ti-KIT-6 presentó el rendimiento de 77.6 % mientras que el soportado en SBA-15 de 50 % en aceite usado.

PALABRAS CLAVE Biocombustibles, catalizadores heterogéneos, transesterificación, esterificación, ácidos grasos libres.

INTRODUCCIÓN

El uso de combustibles fósiles ha aumentado en los últimos años principalmente a la demanda de la población mundial para satisfacer sus necesidades de transporte. Con ello también se ha elevado la emisión de gases de efecto invernadero que son producidos con la quema de estos combustibles, lo que ocasiona problemas ambientales. En México, para satisfacer al sector transporte se requiere de un gasto energético de 1827.228×10^{15} J donde las gasolinas y diesel son las principales fuentes de generación de esa energía [1].

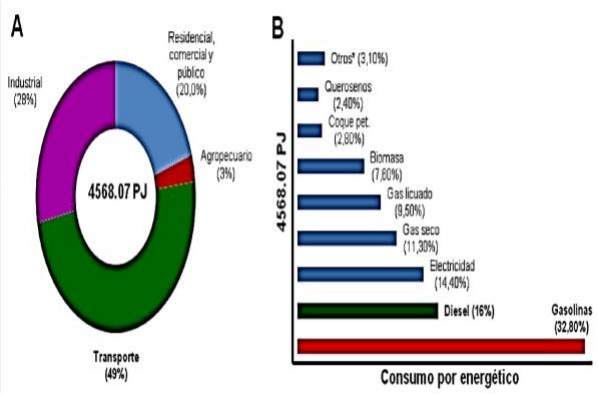


FIGURA 1. Consumo energético en México [2].

Debido a ese consumo, se ha puesto la mirada hacia el uso de biomasa la cual se transforma químicamente dando como resultado a los biocombustibles los cuales comprenden el 3.5 % de la demanda energética de transportación. Los biocombustibles son fuentes de energía renovables, su uso pretende la reducción de la demanda de combustibles tradicionales y se espera que sean capaces de sustituirlos en pequeñas escalas. Los biocombustibles reducen la emisión CO_2 ya que puede ser absorbido por las plantas para ser usado en la fotosíntesis y reintegrarse eficientemente al ciclo natural del carbono. Así mismo poseen bajas o nulas cantidades de metales pesados y/o azufre provocando así la reducción de SO_X. Entre los distintos tipos de biocombustibles se encuentran: hidrógeno, bioetanol, biodiesel, gas de síntesis y bioaceite. El biodiesel es uno de los biocombustibles que más se ha desarrollado ya que es posible combinarlo con el diesel convencional además de su relativa facilidad de obtención y bajo costo. Los métodos más usados para la producción de biodiesel son la transesterificación y esterificación de aceites vegetales. Sin embargo, los aceites vegetales son empleados principalmente para la generación de alimentos. Para evitar entrar en conflicto con esto, se utiliza aceite vegetal gastado de cocina, ya que son considerados como desechos provocando que su costo sea aún más bajo, de esta manera, la producción de biodiesel es económica, viable, renovable y más limpia que la de los combustibles fósiles [3-5]. Adicionalmente se ha propuesto el uso de catalizadores sólidos ya que pueden proveer de sitios activos básicos o ácidos que lleven a cabo la metanólisis y la adsorción de los triglicéridos o ácidos grasos en su superficie [6]. Además, pueden recuperarse fácilmente y reutilizarse disminuyendo así el consumo de agua y costos de producción. Particularmente, el SrO provee de los sitios activos necesarios para acelerar estas reacciones los cuales pueden aumentar su labilidad si se dispersan en materiales mesoporosos tales como SBA-15 [7-8]. Por ejemplo, el catalizador $CaO\text{-}MoO_3$/SBA-15 mostró conversiones del 83 % en aceite de soya y resistencia al agua y ácidos grasos libres [9]. Se atribuyó esta actividad a la interacción de los óxidos de Ca y Mo con el soporte. Por otro lado, se ha visto que el SrO puede interactuar con el TiO_2 para producir $SrTiO_3$ lo cual se ha visto es activa y posee funcionalidades ácido-base que pueden ser usadas para transformar ácidos grasos libres y triglicéridos al mismo tiempo [10]. Con base en esto, este trabajo propone nuevos catalizadores de Sr soportados en SBA-15 y KIT-6 dopada con titania como una propuesta de catalizadores heterogéneos para la transesterificación de aceites para producir biodiesel.

METODOLOGÍA

Síntesis del soporte SBA-15

El soporte SBA-15 se sintetizó según el método de Kleitz y col. (2010) con algunas modificaciones. Este método consistió en disolver 23.27 g de pluronic P-123 en una mezcla de 421.80 g de agua destilada y 13.5 g de una solución concentrada de ácido clorhídrico con agitación a 35 ºC. Posteriormente se agregaron 41.85 g de TEOS manteniendo la agitación y la temperatura constante por 24 h. Una vez concluido este periodo de tiempo, la mezcla se trasladó a un vaso de teflón y se colocó en una autoclave donde se sometió a hidrotratamiento a 100 º C por 24 h. Después se filtró y se lavó el contenido de la autoclave. Finalmente, se secó en estufa a 100 º C durante 24 h. Una vez seco el producto obtenido se colocó en una mufla a 550 º C durante 5 h para su calcinación como se muestra en la Figura 2 [11].

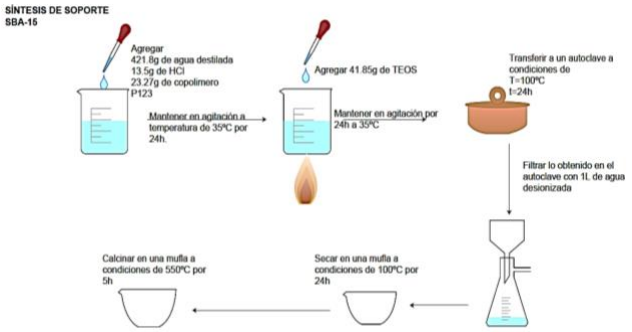


FIGURA 2. Método de síntesis de SBA-15

Síntesis del soporte KIT-6

La sílice mesoporosa KIT-6 se sintetizó con el método de Kleitz y col. (2010). Se disolvieron 12 g de copolímero pluronic P-123 con agitación en 434.4 g de agua destilada y 22.2 g de ácido clorhídrico concentrado (HCl, 36.5-38.0%, Merk) a temperatura ambiente por 24 h. La solución se calentó a 35 ºC y se agregaron 12 g de co-surfactante butanol (BuOH, 99.8%, Aldrich). Después de una hora, se añadieron 31.2 g de TEOS. La mezcla resultante se dejó en agitación a 400 rpm a 35 ºC durante 24 h. Posteriormente, la mezcla se trasladó en un recipiente de teflón que se colocó en una autoclave de 100 ºC durante 24 h. Después del hidrotratamiento, el sólido precipitado se separó del líquido por filtración con 1000 mL de agua destilada. Después el sólido se secó por 24 h a 100 ºC. Finalmente, el producto se calcinó a 550 ºC por 5 h usando una rampa de 1 º C/min como se muestra en la Figura 3 [12].

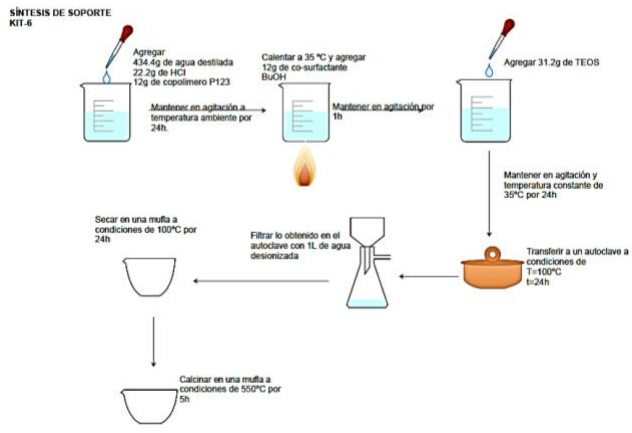


FIGURA 3. Método de síntesis de KIT-6

Dopaje con TiO_2

Para la inserción del titanio dentro de los poros con un agente quelante, 6 g de la sílice mesoporosa obtenida (KIT-6) se colocaron en 413.7 g de agua desionizada y 22.2 g de HCl en un vaso de vidrio enchaquetado con agitación y recirculación de agua a temperatura ambiente. El pH se incrementó a 10 con NH_3OH y la temperatura se disminuyó hasta 5 ºC. Esta solución se denominó solución A.

Mientras tanto, otra solución a la que se le denominó solución B, se preparó con la cantidad necesaria de propóxido de titanio IV (TPOT, 98%, Aldrich) para obtener una relación molar Ti/Si de 13 % y con la cantidad necesaria de acetilacetonato (ACAC, 98%, Aldrich) para mantener una proporción molar TPOT/ACAC de 3.15 %, después se agregaron 20 g de etanol anhidro. La solución B se agregó a la solución A y la mezcla resultante, solución C, se ajustó a pH de 10 y a temperatura de 5 ºC y se mantuvo así por 2 h.

La solución C se filtró con 200 mL de etanol anhidro para eliminar el titanio no insertado. El sólido se secó a 100 ºC durante 24 h y finalmente se calcinó a 550 ºC por 5 h usando una rampa de 1 ºC/min como se presenta en la Figura 4.

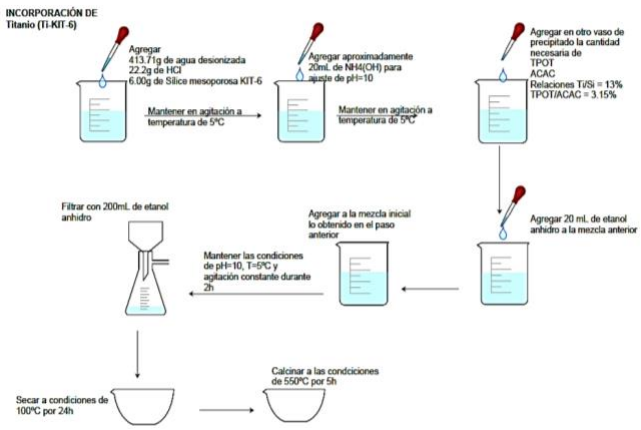


FIGURA 4. Método para dopaje de TiO_2 en KIT-6

Incorporación de Sr

Los soportes de SBA-15 y Ti-KIT-6 fueron recubiertos con distintas cantidades de estroncio: 20, 30 y 40 % p/p. Primero, la cantidad necesaria de Sr $(NO_3)_2$ se disolvió en agua destilada a temperatura ambiente con agitación

constante. Posteriormente, se agregó al soporte y se agitó por una hora. Una vez transcurrido el tiempo se dejaron secar a 100 ºC por 24 h y se calcinaron a 550 ºC por 4 h como se observa en la Figura 5.

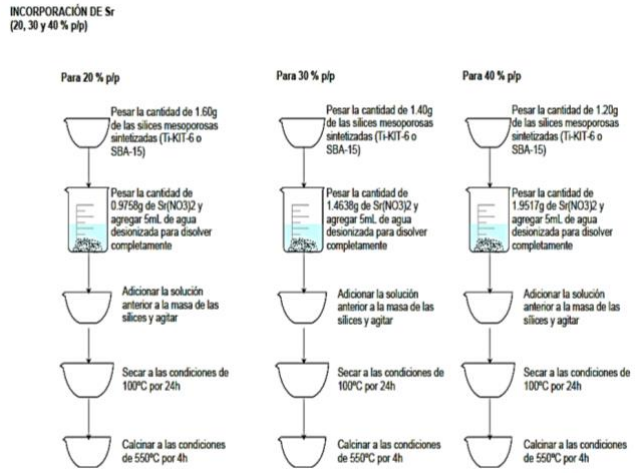


FIGURA 5. Método para la incorporación de Sr

Evaluación catalítica

El sistema de reacción consistió en un reactor por lotes de alta presión con agitación mecánica. Se operó a condiciones subcríticas, es decir, 150 ºC y 800 kPa. La relación molar metanol/aceite fue de 15 y la carga de catalizador de 5.8 % p/p respecto al aceite durante 180 min.

Primero, el catalizador se secó por 150 ºC por al menos 12 h. La cantidad necesaria se mezcló primero con el metanol en el reactor. Después se agregó el aceite de canola (o aceite usado), se cerró el reactor y se presurizó con aire. Se llevó a hasta la temperatura de reacción y se encendió la agitación hasta 800 rpm. Una vez terminada la reacción se detuvo la agitación y se enfrío el reactor.

La mezcla de productos se centrifugó a >1000 rpm por 10 min para separar las fases líquidas del sólido. Las fases líquidas se transfirieron a un embudo de separación y se dejaron reposar durante 40 min para después separar la fase inferior y dejar que la fase superior repose dentro del embudo. A la fase superior que contiene biodiesel y metanol se le agregaron 10 mL de n-hexano y nuevamente se separaron las fases. La fase polar se puso a evaporar para obtener el biodiesel. El rendimiento de la reacción se calculó con:

$$\%Rendimiento = \frac{W_{Biodiesel}}{W_{aceite\ residual} + W_{Biodiesel}} x100 \quad (1)$$

RESULTADOS

El catalizador Sr/SBA-15 mostró un aumento en la actividad catalítica de acuerdo a la cantidad de estroncio en la superficie. Esto se observó tanto en el aceite de canola como en el aceite de cocina usado como se muestra en la Figura 6.

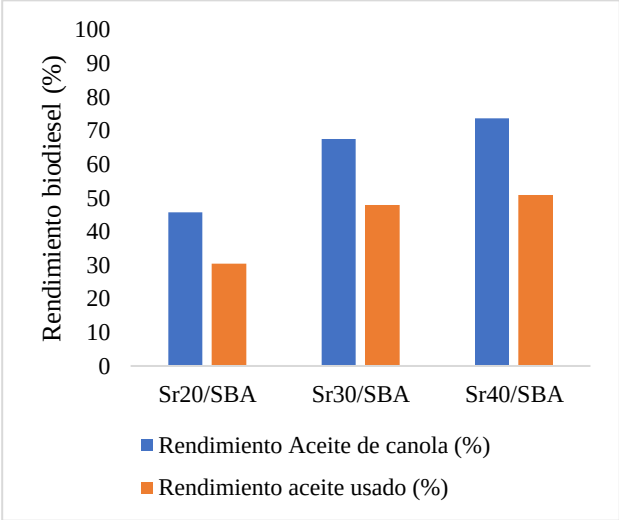


FIGURA 6. Comparación de los rendimientos de biodiesel con los catalizadores de Sr/SBA-15 en aceite de canola fresco y aceite usado por 180 min.

Se encontró que el mayor rendimiento se obtuvo con el catalizador de Sr40/SBA-15 (73 %) cuando se utilizó aceite de canola fresco. Por su parte, este catalizador desempeñó un menor rendimiento en el aceite de cocina usado (50 %). Esto se debe a que el aceite de cocina usado tiene mayor cantidad de ácidos grasos libres resultantes del proceso de cocción [13].

Por su parte, los catalizadores Sr/Ti-KIT-6 exhibieron un comportamiento similar puesto que a medida que aumentó la cantidad de óxido de estroncio también lo hicieron los rendimientos de biodiesel en ambos aceites como se muestra en la Figura 7.

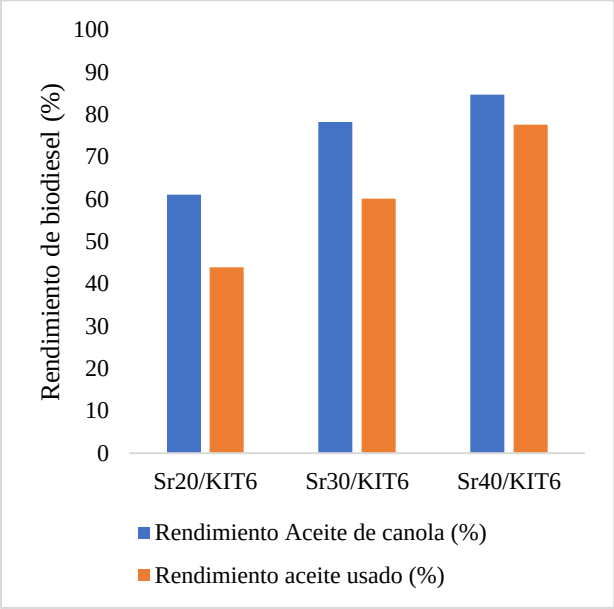


FIGURA 7. Comparación de rendimiento de biodiesel con los catalizadores Sr/Ti-KIT-6 en aceite de canola nuevo y usado por 180 min.

Nuevamente, el catalizador con 40 % en peso de Sr fue el más activo en ambos aceites con un rendimiento de 84 % para el aceite de canola fresco y de 77 % para el aceite usado. Ahora bien, el catalizador Sr40/Ti-KIT-6 fue 11 % más activo que el catalizador Sr40/SBA-15 en el aceite fresco y 27 % más activo con el aceite usado. Esto podría atribuirse a la presencia de TiO_2 en el soporte KIT-6. Mientras que en los catalizadores soportados en SBA-15 los sitios activos dependen únicamente de la dispersión y disponibilidad del SrO en la superficie, en los catalizadores soportados en KIT-6, la titania proveería con sitios activos que tendrían un aporte al rendimiento de biodiesel. Es decir, podría formarse $SrTiO_3$, SrO y TiO_2 segregados que den como resultado bifuncionalidades necesarias para transformar los triglicéridos y ácidos grasos libres que componen el aceite [10].

Cabe señalar que ambos catalizadores requieren de condiciones subcríticas (150 ºC y 810 kPa) por al menos tres horas de reacción para alcanzar rendimientos de biodiesel superiores al 60 % ya que en resultados preliminares (no presentados) no mostraron actividad catalítica a 60 ºC, 3 h, 100 kPa. Esto podría deberse a problemas en la transferencia de materia de los reactivos en los poros. Dado que la mayoría de los triglicéridos, ácidos grasos y metil ésteres producidos son moléculas de más de 16 átomos de carbono, habría impedimentos en su transferencia por los mesoporos [14]. Por ejemplo, la trioleína tiene un peso molecular de 885 g/mol, lo que sugiere que cada molécula tendría un diámetro dinámico de 1.8 nm, mientras que el ácido oleico 0.9 nm [15]. Con base en esto, la mayor actividad obtenida en Sr/Ti-KIT-6 en comparación con Sr/SBA-15, podría no solo deberse al efecto sinérgico mencionado, sino que hay mejor transferencia de materia ya que los materiales Ti-KIT-6 tienen poros interconectados y habría un flujo de reactivos y productos más eficiente que en SBA-15 el cual solo se compone de cavidades rectas [16, 17]. Así mismo, es posible que la temperatura de calcinación del $Sr(NO_3)_2$ influya en este resultado ya que los nitratos de potasio se descomponen cerca de los 600 ºC [18]. En este sentido, es posible que sobre SBA-15 más especies de nitratos no calcinados estén presentes en comparación con Ti-KIT-6 ya que en este último se ha reportado que la formación de $SrTiO_3$ se da a 550 ºC [10].

CONCLUSIONES

Los catalizadores de Sr soportado en sílices mesoporosas SBA-15 y Ti-KIT-6 mostraron rendimientos superiores a 60 % en la generación de biodiesel a partir de aceite de canola fresco y usado. En todos los catalizadores el aceite usado exhibió un menor rendimiento que el aceite fresco debido al alto contenido de ácidos grasos e impurezas. Esto sugiere que requiere de mayores tiempos de reacción o bien de condiciones más seberas para alcanzar mejores rendimientos. El catalizador Sr40/Ti-KIT-6 mostró una mayor actividad catalítica posiblemente a la formación de $SrTiO_3$ mientras que en SBA-15 dependería únicamente de la dispersión y formación de SrO superficial. Además, se ha propuesto que los poros interconectados de Ti-KIT-6 podrían jugar un papel importante en el rendimiento de la reacción.

REFERENCIAS

[1]. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente., *Informe sobre la brecha en las emisiones 2020*, in *Nairobi*. 2020.

[2]. Claudia Castro Martínez, L.I.B.A., Juan Carlos Ortiz Ojeda, *Producción de biodiesel y bioetanol, ¿una alternativa sustentable a la crisis energética?* Ra Xhimai, 2012. **8**: p. 93-100.

[3] Mendoza, D.G.O., *Optimización de transesterificación de trioleína empleando un catalizador heterogéneo*, in *Área Académica de Química*. 2021, Universidad Autónma del Estado de Hidalgo: México.

[4]. IEA (2023), Tracking Clean Energy Progress 2023, IEA, París https://www.iea.org/reports/tracking-clean-energy-progress-2023, License: CC BY 4.0

[5]. Liu, Y., Yang, X., Adamu, A., & Zhu, Z. (2021). Economic evaluation and production process simulation of biodiesel production from waste cooking oil. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, *4*, 100091.

[6]. Tavizón-Pozos, J. A., Chavez-Esquivel, G., Suárez-Toriello, V. A., Santolalla-Vargas, C. E., Luévano-Rivas, O. A., Valdés-Martínez, O. U., ... & Rodriguez, J. A. (2021). State of art of alkaline earth metal oxides catalysts used in the transesterification of oils for biodiesel production. *Energies*, *14*(4), 1031.

[7]. Tangy, A., Pulidindi, I. N., Dutta, A., & Borenstein, A7. (2020). Strontium oxide nanoparticles for biodiesel production: fundamental insights and recent progress. *Energy & Fuels*, *35*(1), 187-200.

[8]. Mierczynski P, Szkudlarek L, Chalupka K, Maniukiewicz W, Wahono SK, Vasilev K, et al. The Effect of the Activation Process and Metal Oxide Addition (CaO, MgO, SrO) on the Catalytic and Physicochemical Properties of Natural Zeolite in Transesterification Reaction. *Materials* **14(9)**:2415 (2021).

[9]. Xie, W., & Zhao, L. (2014). Heterogeneous CaO–MoO3–SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil. *Energy conversion and management*, *79*, 34-42.

[10]. Li Y, Niu S, Wang J, Zhou W, Wang Y, Han K, et al. Mesoporous SrTiO3 perovskite as a heterogeneous catalyst for biodiesel production: Experimental and DFT studies. *Renew Energy* **184**:164–75 (2022).

[11]. Li, E. and V. Rudolph, *Transesterification of vegetable oil to biodiesel over MgO-functionalized mesoporous catalysts.* Energy & Fuels, 2008. **22**(1): p. 145-149.

[12]. Shakeel, U., et al., *Development of highly efficient solid acid catalysts supported on mesoporous KIT-6 for esterification of oleic acid.* Korean Journal of Chemical Engineering, 2021. **38**(5): p. 966-974.

[13]. Yaakob, Z., Mohammad, M., Alherbawi, M., Alam, Z., & Sopian, K. (2013). Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil. *Renewable and sustainable energy reviews*, *18*, 184-193.

[14]. Allain, F., Portha, J. F., Girot, E., Falk, L., Dandeu, A., & Coupard, V. (2016). Estimation of kinetic parameters and diffusion coefficients for the transesterification of triolein with methanol on a solid ZnAl2O4 catalyst. *Chemical Engineering Journal*, *283*, 833-845.

[15]. Department of Physics Education (2019) *Diameter of oleic acid molecule* Thermodynamics Collection of Solved Problems in Physics https://physicstasks.eu/2079/diameter-of-oleic-acid-molecule:~:text=The%20diameter%20of%20an%20oleic%20acid%20molecule,9.07%C2%B710%E2%88%9210%20m. Consultado en Mayo 2023

[16]. Dacquin, J. P., Lee, A. F., Pirez, C., & Wilson, K. (2012). Pore-expanded SBA-15 sulfonic acid silicas for biodiesel synthesis. *Chemical Communications*, *48*(2), 212-214.

[17]. Zhou, B., Li, C.Y., Qi, N., Jiang, M., Wang, B., Chen, Z.Q. (2018). Pore structure of mesoporous silica (KIT-6) synthesized at different temperatures using positron as nondestructive probe. Applied Surface Science, 450, 31-37.

[18]. Culas, S., Surendran, A., & Samuel, J. (2013). Kinetic studies of the Non-Isothermal decomposition of strontium nitrate. *Asian Journal of Chemistry*, *25*(7), 3855.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-064

Cinéticas de crecimiento de *rhyzopus Oryzae* para la producción de etanol en una columna de burbujeo

Jorge Ramírez-Muñoz[1], Héctor Hugo León-Santiesteban[1], Valaur Ekbalam Márquez-Baños[2], Román Guadarrama-Pérez[3] y Javier Alvarez-Vega[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02120, México

[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Cuajimalpa, Departamento de Procesos y Tecnología, CDMX, 02128, México

[3]Tecnológico Superior de El Mante, Quintero, Academia de Ingeniería Química, Tamaulipas, C.P. 89930, México.

Autor de Correspondencia: vajavier@outlook.com.

RESUMEN En la actualidad derivado de la creciente demanda de recursos energéticos, se ha incrementado la búsqueda de procesos que remplacen los combustibles fósiles. Donde, se destaca el uso de bioprocesos, los cuales utilicen biomasa de desechos como materia prima para la producción de bioenergéticos.

La producción de bioenergéticos puede ser llevada a cabo por una gran diversidad de microorganismos mediante el desarrollo de procesos fermentativos. Por ejemplo, para la producción de etanol, destacan las levaduras comúnmente en operación anaerobia. La elección del microorganismo o consorcio empleados representa una de las etapas de mayor importancia para el análisis del proceso, dentro de los factores más relevantes para la producción se encuentra el rendimiento producto/sustrato que es capaz de alcanzar el microorganismo, así como los tiempos de proceso.

El hongo *Rhyzopus oryzae* es capaz de producir etanol en altas cantidades a partir de azucares. En el presente trabajo, se realizó la evaluación de las cinéticas de producción de etanol mediante el hongo *R. oryzae* en una columna de burbujeo, operada a diferentes condiciones de aireación y configuraciones del difusor de aire tipo "L". Donde, se encontraron rendimientos cercanos al máximo teórico para glucosa con tiempos de operación de 24 horas. Se utilizaron los modelos de Monod y logístico para ajustar el crecimiento del crecimiento celular y el modelo de Luedeking-Piret para describir la formación de producto.

PALABRAS CLAVE: Columnas de burbujeo, Cinéticas de crecimiento, *Rhyzopus oryzae*.

1. Introducción

El interés por la producción de bioetanol industrial se deriva de las necesidades medioambientales y económicas. Este metabolito puede producirse mediante procesos batch, batch alimentado y continuos.

Dentro de los microorganismos más usados para procesos fermentativos se encuentra *Saccharomyces cerevisae* y *Zymomonas mobilis*, esto debido a sus altos rendimientos de producción [1]. Sin embargo, este rendimiento suele alcanzarse a altos tiempos de proceso, i.e., superiores a 48 h, sumado a que presentan intoxicación por la formación del producto [2, 3] . Por otra parte, se ha reportado ampliamente la producción de etanol mediante el uso de co-cultivos, siendo común el uso *S. cerevisiae* en conjunto con *Pichia stipitis* [4]. Sin embargo, en este caso, se obtienen rendimientos de etanol/sustrato de alrededor de 0.4, o incluso menores, además de la necesidad de implementar diferentes condiciones de aireación, para cada uno de los cultivos [4,5].

Algunos autores han reportado que el hongo formador de micelio *Rhyzopus oryzae* puede producir etanol, aprovechando glucosa, así como glucosa obtenida de hidrolisis de desechos [6,7,8], por ejemplo, arroz (paja) como fuente de carbono, con rendimientos de 0.33-0.36 g/g con tiempo de proceso superiores a 40 h [6] en condiciones anaerobias. Por otra parte, Thongchul et al. 2010 reportaron que la producción de etanol con *R. oryzae* se encuentra asociada al suministro de oxígeno en medio de cultivo cambiando la ruta metabólica, usando como fuente de carbono hidrolizados de pulpa de yuca, esto en fermentación en un lecho estático [7]. Además, Zhang et al. 2007 reportaron que el hongo *R. oryzae* en condiciones aerobias produce etanol con bajos rendimientos (alrededor de 0.091)

usando glucosa como fuente de carbono y aun menores (alrededor de 0.02) usando residuos de almidón obtenidos de papa, con tiempo de proceso de 60 h. Debido, a que la ruta metabólica en estas condiciones se inclina hacia la producción de ácido láctico [8].

El crecimiento del hongo *R. oryzae* se ha reportado en diversos tipos de reactores, i.e. tanque agitado [9], airlift [10] y columnas de burbujeo [8,11]. Los reactores de columnas presentan algunas ventajas para su uso, como son menores consumos de potencia [12] y menor inducción de esfuerzos de corte, donde se ha demostrado que le *hongo R. oryzae* presenta buen crecimiento [8,11].

Definir la cinética y lo parámetros cinéticos de un bioproceso es un paso importante para el análisis posterior del proceso, permitiendo detallado de otros factores, como son el control, la optimización, la aplicación y el escalamiento del proceso. En general, los modelos se resuelven numéricamente para predecir la concentración de especies que intervienen en el proceso.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Microorganismo

Se usó el zigomiceto *R. oryzae* CDBB-H-1877, aislado de suelo contaminado con pentaclorofenol.

2.2. Sistema experimental

La cepa del hongo *R. oryzae* se cultivó en el medio de cultivo Merlin Norkrans (MN) modificado, usando los reactivos descritos en la Tabla 1, disueltos en buffer de citratos a un pH de 5. Se inocularon $1X10^5$ esporas mL^{-1} en 700 mL de medio MN a incubados a 30 ºC por 24 horas.

TABLA 1. Contenido del medio Merlin-Norkrans modificado.

Reactivo	Cantidad [g L^{-1}]	Reactivo	Cantidad [g L^{-1}]
Glucosa	10.00	KH_2PO_4	0.50
Extracto de malta	2.00	$MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$	0.15
Extracto de levadura	1.00	$(NH_4)_2HPO_4$	0.50

Se analizó el efecto de la cantidad de orificios en el difusor tipo “L”, y la tasa de aireación. Siendo 2 y 4 orificios y 0.7 y 2.1 vvm, respectivamente. Los experimentos se presentan como O2 y O4 para la cantidad de orificios y como F0.7 y F2.1 para la tasa de flujo de aire. Las muestras se tomaron cada 6 horas para el análisis de las variables de interés cinético.

Biomasa. La biomasa producida en cada uno de los tratamientos se separó del medio de cultivo, usando un filtro con tamaño de 0.45 µm mediante una bomba de vacío. La biomasa se secó a una temperatura de 60 ºC por 48 h.

Fuente de carbono y etanol. La determinación de la fuente de carbono se realizó mediante cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC) usando un detector de índice refractivo Rezex ROA, una columna de ácido orgánico H+(150×7.8mm) a 40C, con una fase móvil de ácido sulfúrico a 5mmol -1 con una inyección de 20 µL.

3. ECUACIONES MATEMÁTICAS

Las cinéticas de crecimiento microbiano se resolvieron usando el software MATLAB R2022b. Los modelos cinéticos suelen categorizarse como modelos estructurados y no estructurados, En este estudio se utilizaron modelos no estructurados.

Biomasa. Existen múltiples ecuaciones para el modelado de la biomasa en bioprocesos. Los modelos de crecimiento biológico no estructurados se basan en la ley de Malthus, que se define como:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \tag{1}$$

donde μ es la tasa de crecimiento especifico, cambiando en función al modelo que se use para definirla.

El modelo principalmente utilizado es el modelo para caracterizar el crecimiento biológico es el de Monod el cual se expresa como:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_S + S} \tag{2}$$

donde, $\mu_{\max}$ es la tasa de crecimiento especifica máxima, K_S es la constante de velocidad media y S corresponde a la concentración del sustrato.

Dentro de los modelos estructurados, se encuentra el modelo logístico. Este modelo es capaz de representar adecuadamente las tres fases del crecimiento celular, que son: la fase lag, la exponencial y la fase estacionaria, para este modelo la tasa de crecimiento especifica se define como:

$$\mu = \mu_{\max}\left(\frac{1-X}{X_m}\right) \tag{3}$$

donde X_m es la concentración máxima de biomasa.

Sustrato. Se consideraron los rendimientos de biomasa-sustrato $\left(Y_{X/S}\right)$, producto-sustrato, así como la tasa de mantenimiento celular $\left(m\right)$, expresada con la ecuación de Pirt [13]:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y_{X/S}}\frac{dX}{dt} + \frac{1}{Y_{P/S}}\frac{dP}{dt} - mX \tag{4}$$

Producto. Partiendo del balance de materia es posible plantear la formación de producto como:

$$\frac{dP}{dt} = Y_{P/X}(\mu X) \tag{5}$$

donde $Y_{P/X}$ es el rendimiento producto biomasa.

El modelo de formación de producto de Luedeking-Piret consiste en una ecuación mediada por pesos en función a la formación de producto asociada al crecimiento (α) o a la formación de producto no asociada al crecimiento (β), se define como:

$$\frac{dP}{dt} = \alpha \frac{dX}{dt} + \beta X \tag{6}$$

Los parámetros de las ecuaciones cinéticas se calcularon mediante el planteamiento de un problema de optimización restringido en los valores que pueden tomar estos parámetros, para que estos tengan un sentido biológico. La función objetivo se definió en función al cálculo de la diferencia del valor simulados y el valor experimental.

$$\min \sum_{i=1}^{n} e_i^2 = \sum_{i=1}^{n} \left(y_{s_i} - y_{e_i} \right)^2 \tag{7}$$

donde, y_{s_i} es el valor simulado y y_{e_i} es el valor experimental de la variable sujeto a las restricciones del tipo:

$$f(x) tal\ que : \{ a \le c(x) \le b \} \tag{8}$$

restringiendo los valores de los parámetros cinéticos, tal que presenten un sentido biológico para el sistema estudiado.

4. RESULTADOS

De forma general se lograron excelentes coeficientes de correlación de los parámetros simulados con respecto a los parámetros experimentales ($R^2 > 0.9000$) mediante el esquema planteado.

4.1. Validación

Los parámetros cinéticos obtenidos se validaron usando el producto biomasa ($Y_{P/X}$). En la Figura 1 se presentan los resultados obtenidos mediante la simulación contra los resultados obtenidos mediante el problema de optimización.

El modelo logístico acoplado al modelo de Luedwiking-Piret presenta menor error al compararse con los parámetros experimentales siendo menores al 5% (Figua 1). Mientras que, usando el modelo de Monod y Monod acoplado a Luedwiking-Piret el error resulta mayor al 11%. En general, este análisis resalta el papel crítico de la selección del modelo. Sin embargo, el esquema presentado produce resultados favorables en la mayoría de los tratamientos.

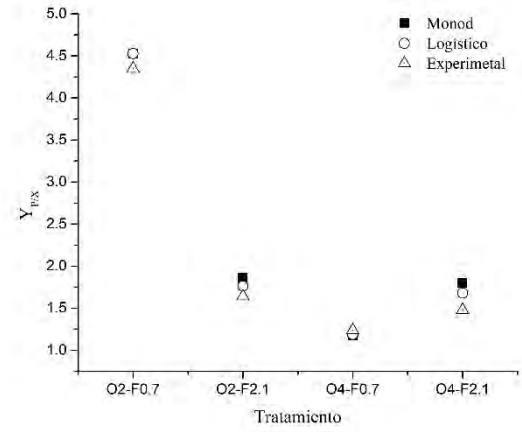


FIGURA 1. Validación del problema de optimización, usando $Y_{P/X}$.

4.2. Parámetros cinéticos

El modelo de Monod presentó problemas para ajustar correctamente la biomasa experimental presentando $R^2 \le 0.8000$. En la Tabla 2 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos mediante el modelo logístico acoplado al modelo de Luedwiking-Piret donde se obtiene ajustes superiores al 0.9000 exceptuando el tratamiento "O2-F2.1". En todos los tratamientos, el valor de β es pequeño o cercano a cero, lo que indica que la producción de etanol está estrechamente vinculada al crecimiento de *R. oryzae*.

En la Figura 1 se observa que existe una tendencia con respecto a la cantidad de orificios presentes en el difusor y la velocidad de aireación, y el rendimiento producto- sustrato, donde al aumentarse la cantidad de barrenos y aire inyectado se da una reducción en el rendimiento. Sin embargo, para el tratamiento "O4-F2.1" se aprecia un ligero incremento, esto puede deberse a las condiciones hidrodinámicas a las que se somete el hongo micelar en la columna de burbujeo [14].

Por otra parte, es posible observar que las tasas de mantenimiento obtenidas mediante el modelo logístico acoplado a Luedwiking-Piret se encuentran valores de $m < 0.1\ (g \cdot gh^{-1})$, que son valores asociado a procesos anaerobios [15,16].

TABLA 2. Resultado de parámetros cinéticos.

Modelo	Parámetro cinético	Tratamiento				Coeficiente de correlación (R^2)				
		O2-F0.7	O2-F2.1	O4-F0.7	O4-F2.1	Variable	O2-F0.7	O2-F2.1	O4-F0.7	O4-F2.1
Logístico-Luedwiking Piret	$\mu_{max}\left(h^{-1}\right)$	0.4756	0.7975	0.5821	0.6830					
	$X_m\left(g\cdot L^{-1}\right)$	1.3880	1.3400	2.5137	1.6893	Biomasa	0.9853	0.8023	0.9936	0.9155
	$m\ (g\cdot gh^{-1})$	0.0620	0.0645	0.0191	0.0437	Glucosa	0.9965	0.9933	0.9972	0.9989
	$\alpha\ (g\cdot g^{-1}h^{-1})$	4.5277	1.4855	0.9204	1.6780	EtOH	0.9998	0.9363	0.9970	0.9978
	$\beta\left(g\cdot h^{-1}\right)$	0.0000	0.0360	0.0526	0.0000					

5. CONCLUSIONES

El hongo *R. oryzae* demostró capacidad para producir etanol a partir de glucosa en una columna de burbujeo, alcanzando rendimientos cercanos al máximo teórico. Los resultados muestran que las tasas de mantenimiento celular encontradas varían según el tratamiento, siendo en la mayoría valores pequeños. Los coeficientes de correlación de los parámetros simulados con respecto a los experimentales son favorables en la mayoría de los tratamientos, indicando que el modelo Logístico acoplado al modelo de Luedwiking-Piret es adecuado para el analizar el proceso de producción de etanol mediante *R. oryzae*.

REFERENCIAS

[1]. Sharma B, Larroche C, and Dussap CG, *Comprehensive assessment of 2G bioethanol production.* Bioresource Technology, 313:123639 (2020).

[2]. Martiniano SE, Chandel AK, Soares LCSR, Pagnocca, FC, and da Silva, SS, *Evaluation of novel xylose-fermenting yeast strains from Brazilian forests for hemicellulosic ethanol production from sugarcane bagasse*. Biotech, 3:345:352 (2013).

[3]. Moysés DN, Reis VCB, Almeida JRMD, Moraes LMPD, and Torres FAG, *Xylose fermentation by Saccharomyces cerevisiae: challenges and prospects.* International Journal of Molecular Sciences, 17:3:207 (2016).

[4]. De Bari I, De Canio P, Cuna D, Liuzzi F, Capece A, and Romano P, *Bioethanol production from mixed sugars by Scheffersomyces stipitis free and immobilized cells, and co-cultures with Saccharomyces cerevisiae*. New Biotechnology 30:6:591-597 (2013).

[5]. Antonio-Narcizo LC, Pérez-Pérez WD, Tomasini A, García-Martínez JC, and León-Santiestebán, HH, *Ethanol production from Mexican fruit wastes using a new Saccharomyces cerevisiae strain.* Revista Mexicana de Ingeniería Química 22:1: Bio2977-Bio2977 (2023).

[6]. Abedinifar S, Karimi K, Khanahmadi M, and Taherzadeh MJ, *Ethanol production by Mucor indicus and Rhizopus oryzae from rice straw by separate hydrolysis and fermentation.* Biomass and bioenergy, 33:5:828-833 (2009).

[7]. Thitiprasert S, Songserm P, Boonkong W, Sooksai S, Kodama K, and Thongchul N, *Manipulating pyruvate decarboxylase by addition of enzyme regulators during fermentation of Rhizopus oryzae to enhance lactic acid production.* Applied biochemistry and biotechnology, 174:1795-1809 (2014).

[8]. Zhang ZY, Jin B, and Kelly JM, *Effects of cultivation parameters on the morphology of Rhizopus arrhizus and the lactic acid production in a bubble column reactor.* Engineering in Life Sciences, 7:5:490-496 (2007).

[9]. Rodríguez-Torres M, Romo-Buchelly J, and Orozco-Sánchez F, *Effects of oxygen transfer rate on the L (+) lactic acid production by Rhizopus oryzae NRRL 395 in stirred tank bioreactor.* Biochemical Engineering Journal, 187:108665 (2022).

[10]. Miura S, Arimura T, Hoshino M, Kojima M, Dwiarti L, and Okabe M, *Optimization and scale-up of l-lactic acid fermentation by mutant strain Rhizopus*

sp. MK-96-1196 in airlift bioreactors. Journal of bioscience and bioengineering, 96:1:65-69 (2003).

[11]. Yin P, Nishina N, Kosakai Y, Yahiro K, Pakr Y, and Okabe M, *Enhanced production of L (+)-lactic acid from corn starch in a culture of Rhizopus oryzae using an air-lift bioreactor.* Journal of fermentation and bioengineering, 84:3:249-253 (1997).

[12]. Humbird D, Davis R, and McMillan JD, *Aeration costs in stirred-tank and bubble column bioreactors.* Biochemical engineering journal, 127:161-166 (2017).

[13]. Pirt SJ, *The maintenance energy of bacteria in growing cultures.* Proceedings of the Royal Society of London. Series B. Biological Sciences, 163:991:224-231 (1965).

[14]. Banerjee S, Dasgupta S, Das D, and Atta A, *Influence of photobioreactor configuration on microalgal biomass production.* Bioprocess and biosystems engineering, 43:1487-1497 (2020).

[15]. Doran PM, Bioprocess engineering principles, Elsevier (1995).

[16]. Van Bodegom P, *Microbial maintenance: a critical review on its quantification.* Microbial ecology, 53:4:513-523 (2007).

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-067

Generación de hidrógeno durante el tratamiento de aguas residuales ganaderas por medio de un proceso fotocatalítico

DENISSE MARLEN ROLES SOTO[1], ISMAILIA LEILANI ESCALANTE GARCÍA[1], OSCAR JOAQUÍN SOLÍS MARCIAL[2], ALFONSO TALAVERA LÓPEZ[1]

[1]Unidad académica de Ciencias Químicas, Maestría en Ciencia y Tecnología Química, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus UAZ Siglo XXI, Carretera a Guadalajara Km 6, Ejido la Escondida, Zacatecas, Zac, 98160. México.

[2] Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería campus Zacatecas, Instituto Politécnico Nacional, Calle Circuito del Gato 202, ciudad Administrativa, Zacatecas Zac., 980160, México.

Denisse Marlen Robles Soto (denissemarlen.robleso@gmail.com)

Este trabajo es financiado por **Conacyt**

RESUMEN En la actualidad, la demanda mundial energética y la escasez de agua ha ido en aumento a medida que crece la población, la urbanización, la agricultura y la industria.

Los combustibles fósiles son el principal recurso para satisfacer las necesidades energéticas y como consecuencia de esto se generan grandes emisiones de gases de efecto invernadero, lo que conduce al problema de calentamiento global. Las proyecciones de uso y la disponibilidad de la energía sugieren que en un futuro próximo habrá importantes problemas y desafíos en relación con la oferta y la demanda de esta misma.

Por otra parte, la escasez de agua es un problema mundial, las industrias son las que más recienten esta carencia. Entre los cuales se encuentran los procesos de producción como la agricultura, ganadería, industria farmacéutica, entre otras, las cuales son una de las principales fuentes generadoras de contaminación del agua como del medio ambiente. Las aguas residuales provenientes de estas actividades tienen contaminantes recalcitrantes perjudiciales para los seres vivos. La ganadería es una de las industrias que requieren de agua para su proceso. Los principales contaminantes presentes en el agua residual de este sector son medicamentos que no absorbió el ganado y materia orgánica. Por ello, se han propuesto los Procesos de Oxidación Avanzada mediante la Fotocatálisis para el tratamiento de aguas residuales, presentando un efecto dual; la descontaminación de agua y producción de hidrógeno molecular. En este sentido, se ha observado que para una mayor producción de hidrógeno fotocatalítico se adiciona un agente de sacrificio que en su mayoría es materia orgánica, por lo que se propone que la materia contaminante presente en las aguas residuales de la industria ganadera puede fungir como un agente de sacrificio, aumentando con ello la viabilidad del proceso, abarcando dos problemáticas de carácter ambiental y energético.

PALABRAS CLAVE: Fotocatálisis, Vector energético, Agente de sacrificio, Aguas residuales.

1. EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo además de ser el más ligero, la molécula de hidrógeno (H_2) es considerada un vector energético por su capacidad de transportar energía. Al utilizar H_2 como combustible, genera como producto el agua, su combustión no emite gases de efecto invernadero, siendo un proceso más amigable al medio ambiente que los convencionales para producir energía, tiene un poder calorífico elevado, aproximadamente 3 veces mayor que el de la gasolina. Un mol de hidrógeno (2 gramos), produce alrededor de 60 calorías, mientras que un mol de carbono (12 gramos), produce 96 calorías. Por lo tanto, el hidrógeno producirá 30 calorías por gramo, mientras que el carbono produce solo 8 calorías por gramo. Esto es 3.75 veces mayor [1].

Al hablar de un vector energético se refiere a una sustancia rica en energía que facilita el almacenamiento de esta, en forma de hidrógeno sólido, líquido o gaseoso, con el fin de utilizarlo como transportador de energía a distancia o en el espacio del sitio de producción primaria [2].

A pesar de su abundancia, la obtención de hidrógeno en su forma elemental es complicado, dado que no está naturalmente disponible en su forma pura, las industrias como la refinación de petróleo y los fertilizantes lo han obtenido través de diversos procesos eléctricos, fotónicos, térmicos o biológicos [3].

2. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS

La fotocatálisis es una rama de la química que se ocupa de las reacciones químicas que se llevan a cabo mediante radiación de luz y un fotocatalizador. La presencia del fotocatalizador (un semiconductor) ayuda a que las reacciones se realicen [4].

Durante el proceso de fotocatálisis la energía absorbida a través de la radiación incidente debe ser igual o mayor a la energía de banda prohibida, el fotón absorbido por el material semiconductor excita a un electrón presente en la banda de valencia que brinca a la banda de conducción, creando un agujero "hueco" en la banda de valencia. El electrón que fue transferido a la banda de conducción puede reaccionar con otros compuestos aceptores de electrones que se encuentren en el medio, por ejemplo, oxigeno, dando lugar a formación de aniones radicales. Por su parte, el agujero "hueco" en la banda de valencia puede reaccionar con compuestos orgánicos o con agua creando radicales hidroxilos. Este fenómeno puede sufrir una recombinación de cargas dónde todo vuelve a su estado inicial sin causar ningún efecto. Para ello, se requiere el uso de agentes de sacrificio, los cuales son moléculas que eliminan los huecos y evitan la recombinación de portadores de carga, estos reactivos de sacrificio se dividen en compuestos donadores de electrones orgánicos e inorgánicos. Posteriormente la materia orgánica presente en el medio puede reaccionar con los radicales hidroxilos, debido a que estos son oxidantes fuertes, para descomponerla en moléculas más simples, el electrón excitado reduce al ion H+, con la interacción de otro electrón y el otro ion H+ se forma el hidrógeno molecular como se muestra en la figura 1[1].

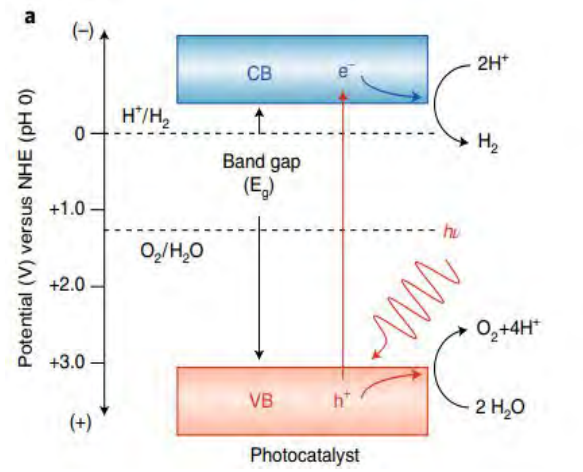


FIGURA 1. Diagramas de energía para la división fotocatalítica del agua.

En una reacción fotocatalítica de división del agua los fotoelectrones y los huecos generados reducen a los iones hidrógeno, oxidan los iones hidroxilo y agentes de sacrificio, respectivamente. Se genera hidrógeno gaseoso a través del proceso reductor efectuado por el electrón generado, mientras que el agente de sacrificio se oxida con el hueco positivo y se descompone en otros compuestos hasta eventualmente producir CO_2 y H_2O. En este proceso, se debe evitar la presencia del oxígeno ya que compite por los electrones y se reduce la producción de hidrógeno [5].

Este proceso se representa mediante las siguientes semi reacciones:

Oxidación:

$$\mathbf{H_2O + 2h^+ \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2} \quad (1)$$

Reducción:

$$\mathbf{2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2} \quad (2)$$

Reacción global:

$$\mathbf{H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2} \quad (3)$$

Se involucra la transferencia de dos electrones, por parte de la molécula de oxígeno comúnmente promovidos por un metal u óxido de metal depositado en el fotocatalizador semiconductor [6].

3. DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS

Mediante un proceso fotocatalítico la materia orgánica puede reaccionar directamente con los huecos fotogenerados produciendo radicales, de igual manera el agua adsorbida también puede reaccionar con los huecos generados y formar radicales hidróxido, que después pueden reaccionar con otros compuestos de la materia orgánica, degradándose así en moléculas menos tóxicas como CO_2 y H_2O, como se muestra [en] la siguiente secuencia de reacciones, dónde Rx representa la materia orgánica [7].

$$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+ \quad (4)$$

$$RX + h^+ \rightarrow RO^{\cdot} \quad (5)$$

$$H_2O + h^+ \rightarrow OH^{\cdot} + H^+ \quad (6)$$

$$RO^{\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow CO_2 + H_2O + CH_4 + CO \ldots \quad (7)$$

$$RO^{\cdot} + e^- \rightarrow \text{Prod. de reducción} \quad (8)$$

Esto se ve representado en la figura 2.

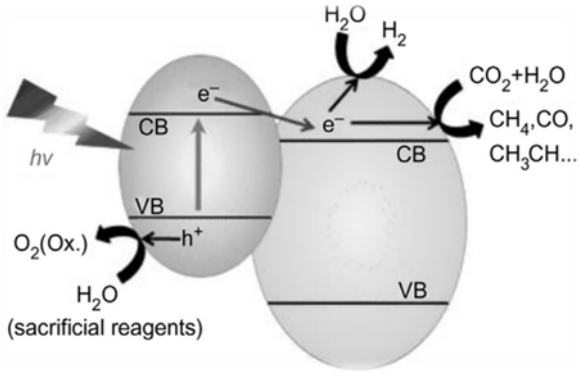


FIGURA 2. Degradación de contaminantes orgánicos mediante fotocatálisis.

Existe un fenómeno en el proceso de la fotocatálisis llamado recombinación de carga en el que el electrón exitado puede regresar a su estado basal eliminándose el par electrón hueco fotogenerado, de modo que no se pueden efectuar las reacciones de oxidación reducción. Para este problema se usa un agente de sacrificio.

3.1. Agente de sacrificio.

En la fotocatálisis un agente de sacrificio es una molécula capaz de consumir los huecos positivos generados en la banda de valencia del material semiconductor, aportando electrones de su estructura, para evitar la recombinación de portadores de carga, y degradándose conforme avanza la reacción. Estos agentes de sacrificio se convierten en otros compuestos hasta eventualmente producir H_2O y CO_2. En ocasiones los subproductos de oxidación o inclusive el mismo agente de sacrificio, al degradarse, son capaces de producir hidrógeno. De esta manera se equilibra con la reacción de los electrones producidos con los iones de hidrógeno (H^+), para obtener el radical libre hidrógeno ($H^{\bullet}$) y eventualmente producir la molécula de hidrógeno, a través de la unión covalente de los radicales de hidrógeno [8].

En general se puede usar un gran número de compuestos orgánicos como agentes de sacrificio, en la generación fotocatalítica de H_2 se han utilizado diversos compuestos. Dentro de estos se encuentran compuestos orgánicos como alcoholes, hidrocarburos y ácidos orgánicos. Algunos de estos son: Metanol, etanol, isopropanol, etilenglicol, glicerol, glucosa, ácido láctico y diversos sulfatos.

Existen dos posibles mecanismos que se han propuesto para la oxidación fotocatalítica del metanol: (i) la oxidación directa por huecos fotogenerados y (ii) la oxidación indirecta a través de radicales hidroxilo ($^{\bullet}OH$) formados interfacialmente que son productos del atrapamiento de huecos VB por grupos OH^- superficiales o moléculas de agua adsorbidas, sin embargo, todavía es un desafío distinguir entre los dos mecanismos en la práctica debido a la falta de técnicas de prueba adecuadas.

La figura 3 muestra los procesos involucrados en la evolución fotocatalítica de H_2 a partir de una solución acuosa de metanol. La imagen representa el TiO_2 como fotocatalizador [9].

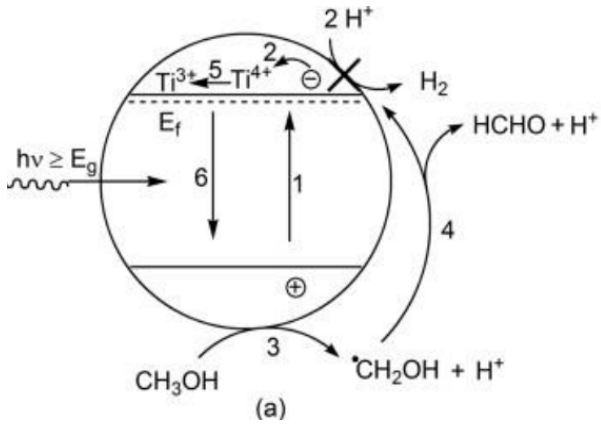


FIGURA 3. Evolución fotocatalítica de H_2 a partir de una solución acuosa de metanol, usando TiO_2 como fotocatalizador.

Dado este mecanismo es que se piensa en la posibilidad de llevar a cabo la producción de hidrógeno y degradación de compuestos orgánicos de manera simultanea mediante la fotocatálisis, aprovechando que la materia orgánica presente en aguas residuales realice el papel de agente de sacrificio de modo que no haya la necesidad de adicionarlo, favoreciendo la economía del proceso ya que es un reactivo que se consume y se requiere de su adición continua.

4. FOTOCATALIZADOR

Según los principios termodinámicos un fotocatalizador semiconductor puede generar tanto H_2 como O_2 partiendo del agua, para este proceso el ancho de banda de energía prohibida mínima requerida es de 1.23 eV [10].

El TiO_2 es una sustancia sólida y blanca que se ha utilizado ampliamente como aditivo comercial para pigmentos desde principios del siglo XX. Fujishima & Honda en 1972 informaron por primera vez la división fotoelectroquímica del agua en un fotocatalizador de TiO_2 de tipo n bajo iluminación con luz ultravioleta (UV) y cinco años después en 1977 Schrauzer y Guth reportaron la fotólisis del agua usando TiO_2 cargado con Pt o Rh, llevando a la idea de que los electrones fotogenerados en el TiO_2 se transfieren al metal Pt donde se efectúan reacciones de reducción y en los huecos generados permanecen el TiO_2 donde se inducen reacciones de oxidación. Hasta el día de hoy el TiO_2 puede considerarse como el principal material estándar para un proceso fotocatalítico o su aplicación y es el fotocatalizador más activo que se usa comúnmente en la degradación de compuestos orgánicos. Además, es importante destacar que el TiO_2 es versátil, económico, estable, abundante, no tóxico y amigable con el medio ambiente [29].

5. AGUAS RESIDUALES GANADERAS

La ganadería alimenta a miles de millones de personas en todo el mundo, ésta se ha convertido en una de las industrias que más necesita satisfacer su necesidad hídrica y energética para la producción de carnes. La mala gestión del ganado da lugar a grandes excedentes de nitrógeno y fósforo en las granjas que pueden contribuir a la contaminación de los recursos hídricos en muchas partes del mundo [12].

Este sector contribuye aproximadamente el 14.5% de todas las emisiones de gases de efecto invernadero emitidas por el hombre y representa el 10% del uso antropogénico del agua.

5.1. Contaminantes presentes en aguas residuales ganaderas

Los antibióticos suelen ser ampliamente utilizados para promover el crecimiento y salvaguardar la salud de los animales en la industria ganadera, estas sustancias en su mayoría son excretados sin cambios o como metabolitos después de su consumo, lo que provoca efectos tóxicos potenciales sobre el ecosistema y la salud humana. Las tetraciclinas (TC) como la tetraciclina, la cloro tetraciclina y la oxitetraciclina, son algunos de los antibióticos detectados en aguas residuales provenientes de industria ganadera, con concentraciones de cientos de µg/L. Se estimó que los antibióticos utilizados para la producción ganadera fueron de alrededor de 1.3 × 105 toneladas en 2013 y 2.0 × 105 toneladas en 2020, siendo China y Estados Unidos los mayores consumidores del mundo. También se encuentran otros contaminantes como fósforo total, nitrógeno total, nitrógeno amoniacal, metales pesados y es su mayoría materia orgánica [13].

5.2. Tratamiento de aguas residuales.

De manera general, un proceso de purificación de agua consiste básicamente en los siguientes 5 pasos [14]: (i) pretratamiento (físico y mecánico), (ii) tratamiento primario (fisicoquímico y químico), (iii) tratamiento secundario o purificación (química y biológica), (iv) tratamiento terciario o final (físico y químico), y (v) tratamiento de lodos formados, vertimiento supervisado, reciclaje o incineración.

En cuanto al remoción o degradación de muchos tipos de contaminantes altamente nocivos y recalcitrantes, los sistemas secundarios no están diseñados para su tratamiento. Se ha evaluado algunas alternativas para eliminar estos

contaminantes recalcitrantes mediante tratamientos terciarios, tales como: procesos de oxidación avanzada (POA) los procesos tipo Fenton, fotocatálisis y ozonización, siendo estos los procesos de tratamiento con mejores resultados [15].

Los POA son una clase de métodos de oxidación dónde se utilizan compuestos altamente oxidantes para degradar contaminantes presentes en aguas residuales. En estos procesos la especie reactiva suelen ser los radicales (•OH), los cuales pueden ser generados mediante moléculas oxidantes como peróxido de hidrógeno y en procesos fotocatalíticos a través del agua o de iones hidróxido ($^-$OH) [16].

6. EXPERIMENTACIÓN

6.1. Experimentos preliminares

Se realizaron experimentos preliminares para producción de hidrógeno fotocatalitico, a partir de agua pura usando un fotocatalizador comercial de TiO_2 DP25 y etanol como agente de sacrificio, para probar el sistema de reacción.

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor Photo CREC Water II, con un volumen de 7 L y una lampara de luz UV de 15 W de potencia. Las condiciones del sistema de reacción se muestran en la tabla 1.

TABLA 1. Condiciones de reacción

Catalizador TiO_2 DP25 (g)	1
Etanol (mL)	140
pH	4
Presión psi	6
Tiempo (h)	6

Los primeros 30 minutos de experimento se comienzan sin presencia de luz, al encender la lampara UV se tomó muestra de 0.5 mL cada 30 minutos del tanque de mezclado y almacenamiento de hidrógeno para ser analizado por cromatografía de gases.

7. RESULTADOS Y DISCUSION

La figura 4 muestra el perfil de producción de H_2 de los experimentos preliminares, dónde se puede observar un incremento continuo en la producción de hidrógeno respecto del tiempo.

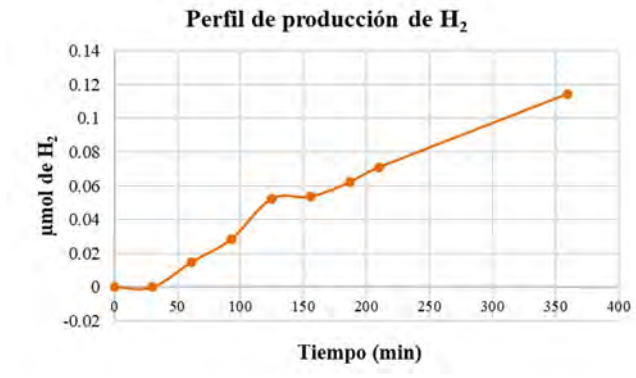


FIGURA 4. Producción de H_2 de los experimentos preliminares.

Los resultados obtenidos de la cuantificación de hidrógeno mediante cromatografía de gases indican que el sistema de reacción es apto para llevar a cabo la producción de hidrógeno. Se presenta una tendencia lineal en la formación de hidrógeno con respecto del tiempo, agregando un agente de sacrificio (etanol) al sistema de reacción.

Cabe mencionar que el presente proyecto se encuentra en desarrollo y hasta el momento, estos son los únicos resultados, sin embargo, a continuación, se muestra el planteamiento de los experimentos de reacción por realizar:

- Producción de hidrógeno utilizando agua residual ganadera, en lugar de agua pura, en presencia de etanol como agente de sacrificio.
- Producción de hidrógeno utilizando agua residual ganadera, sin la adición de algún agente de sacrificio.
- Caracterización fisicoquímica de parámetros como TOC, DQO, PI, PT, NT, pH y conductividad del agua residual ganadera, antes y después del tratamiento.

A las mismas condiciones descritas en los experimentos preliminares, y de esta manera poder comparar los resultados en la producción de hidrógeno en un sistema con y sin etanol como agente de sacrificio, con el fin de evaluar si la materia orgánica presente en aguas residuales del ganado es capaz de fungir como agente de sacrificio en la producción fotocatalitica de hidrógeno.

6. CONCLUSIONES

Hoy en día, el hidrógeno es considerado el combustible del futuro, para su crecimiento sostenible a escala mundial, el

hidrógeno debe producirse mediante la división del agua en sus elementos impulsada por la luz.
El presente trabajo muestra las bases teóricas para entender la posibilidad de llevar a cabo la producción de hidrógeno fotocatalítico de manera simultanea con la degradación de contaminantes orgánicos en aguas residuales, aprovechando que estos hagan el papel de agente de sacrificio, favoreciendo a la producción de hidrógeno.

AGRADECIMIENTOS

La autora Denisse Marlen Robles Soto agradece a todo el grupo de trabajo del laboratorio de las reacciones químicas y al equipo de asesores por el apoyo otorgado.

REFERENCIAS

[1]. Thangarasu, V., & Anand, R. *Physicochemical fuel properties and tribological behavior of aegle marmelos correa biodiesel.* Advances in Eco-Fuels for a Sustainable Environment, 309-336. (2019). https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102728-8.00011-5

[2]. Parraga, J., Khalilpour, K. R., & Vassallo, A. *Polygeneration with biomass-integrated gasification combined cycle process: Review and prospective.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 92, 219-234. (2018). https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.055

[3]. Aydin, M. I., Karaca, A. E., Qureshy, A. M. & Dincer, I. *A comparative review on clean hydrogen production from wastewaters.* Journal of Environmental Management, 279, 111793. (2023). https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111793

[4]. Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S. & Ameta, S. C. *Photocatalysis. Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, 135-175. (2018). https://doi.org/10.1016/b978 0-12-810499-6.00006-1

[5]. Kamat, P. V., & Jin, S. *Semiconductor Photocatalysis: "Tell Us the Complete Story!"* ACS Energy Letters, 3(3), 622-623. (2018). https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00196

[6]. Jang, J. S., Kim, H. G., & Lee, J. S. Heterojunction semiconductors: *A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light wáter splitting.* Catalysis Today, 185(1), 270-277. (2012). https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.008

[7]. Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Ruan, R., Li, K., Huo, S., Cheng, P., Peng, P., Zhang, R., Wang, L., Liu, H., Liu, Y., & Ruan, R. *Photocatalytic degradation of organic pollutants using TIO_2-based photocatalysts:* a review. Journal of Cleaner Production, 268, 121725. (2020). https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725

[8]. Ramirez, R. Producción de hidrógeno por degradación de compuestos orgánicos en agua mediante el proceso de fotocatálisis heterogénea. Tesis para obtener el grado de maestro en ingeniería. Universidad nacional autónoma de México. Programa de maestría y doctorado en ingeniería ambiental-agua. (2014).

[9]. Schneider, J., & Bahnemann, D. W. *Undesired Role of Sacrificial Reagents in Photocatalysis*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 4(20), 3479-3483. (2013). https://doi.org/10.1021/jz4018199

[10]. Hisatomi, T., & Domen, K. *Reaction systems for solar hydrogen production via water splitting with particulate semiconductor photocatalysts.* Nature Catalysis, 2(5), 387 399. (2019). https://doi.org/10.1038/s41929-019-0242-6

[11]. Wen, J., Li, X., Liu, W., Fang, Y., Xie, J., & Xu, Y. *Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO_2 nanomaterials.* Chinese Journal of Catalysis, 36(12), 2049-2070. (2015). https://doi.org/10.1016/s1872-2067(15)60999-8

[12]. Sakadevan, K. & Nguyen, M. L. *Livestock Production and Its Impact on Nutrient Pollution and Greenhouse Gas Emissions.* Advances in Agronomy, 147-184. (2017). https://doi.org/10.1016/bs.agron.2016.10.002

[13]. Chen, J., Xu, J., Liu, T., Qian, Y., Zhou, X., Xiao, S. & Zhang, Y. *Selective oxidation of tetracyclines by peroxymonosulfate in livestock wastewater: Kinetics and non-radical mechanism.* Journal of Hazardous Materials, 386, 121656. (2020). https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121656

[14]. Crini, G., & Lichtfouse, E.*Wastewater Treatment: An Overview.* Environmental Chemistry for a Sustainable World, 1-21. (2018). https://doi.org/10.1007/978-3-319-92111-2_1

[15]. Aydin, M. I., Karaca, A. E., Qureshy, A. M. & Dincer, I. *A comparative review on clean hydrogen production from wastewaters.* Journal of Environmental Management, 279, 111793. (2021). https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111793

[16]. Malik, S. N., Ghosh, P. C., Vaidya, A. N. & Mudliar, S. N. *Hybrid ozonation process for industrial*

wastewater treatment: Principles and applications: A review. Journal of Water Process Engineering, 35, 101193. (2020). https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101193

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-070

Cogeneración para desalinización nuclear en el Perú con reactores nucleares pequeños (SMR)

Wilmer Jara Velásquez[1]

[1]Universidad Nacional San Luis Gonzaga de Ica, Perú. Facultad de Ingeniería Mecánica Eléctrica y Electrónica, Departamento de Energía, Perú.

Autor de Correspondencia: Wilmer Jara Velásquez: wjara@ única.edu.pe

RESUMEN

La presente investigación propone utilizar desalinización nuclear en el Perú a través de una central de cogeneración con reactores nucleares pequeños, del tipo Small Module Reactors, SMR, acoplados en este caso a unidades desaladoras de Ósmosis Inversa OI y de Destilación Multiefecto MED en configuración híbrida. Luego de un análisis técnico y económico, se seleccionó el de procedencia argentina en su version comercial denominado CAREM 480 por su diseño que recoge las ventajas de seguridad y economía que distinguen a esta nueva generación de reactores y por la colaboración en materia nuclear que tienen desde hace mucho años el Perú y la Argentina. Asimismo se recomienda un modelo de negocio para el propietario de la central nuclear de cogeneración, en el cual el flujo de ingresos por venta de potencia y energía de la central disminuya el costo de producción del agua desalinizada por ambas desaladoras, logrando que su costo sea mucho menor que si actuaran como unidades independientes.

PALABRAS CLAVE: Desalinización nuclear, CAREM 480, Desaladoras híbridas, Cogeneración.

1. INTRODUCCIÓN

La mayor parte de los recursos hídricos en el Perú, considerando solo la disponibilidad de agua dulce se encuentran en la región hidrográfica del Amazonas, casi el 98%, donde la población apenas representa el 33%, mientras que en la región del Pacífico se concentra el 63% de la población del país, que es donde se hallan las ciudades de mayor desarrollo, que contribuyen mucho más al producto bruto interno, donde la agroexportación ha sido un contribuyente fundamental, pero donde los recursos hídricos apenas representan el 1.76% [1]. Una alternativa para evitar los costosos trasvases de recursos de una cuenca a otra y los conflictos que entre regiones por el uso del agua se generan, es utilizar desalinización nuclear a través de una central de cogeneración con reactores nucleares pequeños del tipo Small Modular Reactors, cuyas siglas son SMR acoplados a unidades desaladoras térmicas o híbridas [2] el uso de estos reactores cuyos rangos de potencia van de 10 a 300 Mw se adaptan muy bien a países en desarrollo ya que la inversión en capital es mucho más reducida que los reactores nucleares tradicionales, pertenecientes a la denominada segunda generación [3] y se podrían ir instalando en etapas aprovechando su modularidad, haciendo más rápida su puesta en marcha y el que puedan ir generando ingresos a diferencia de los proyectos nucleares tradicionales que llevan mucho más tiempo en amortización de los mismos. Al 2018 existía una capacidad de desalinización a nivel mundial en torno a los 95,37 millones de m3/d; procedentes de unas 15.906 plantas desalinizadoras operativas, de las cuales, solo 15 de ellas están atendidas por energía nuclear, los combustibles fósiles alimentan a los demás. Las emisiones totales debido a las fuentes fósiles de energía de estas plantas desalinizadoras ascendieron a cerca de 76 millones toneladas anuales de CO2, según la Global Clean Water Desalination Alliance. Se proyecta que estas emisiones aumenten a 218 millones de toneladas para 2040, por lo tanto, el uso de energías renovables y nuclear se convierten en un medio para mitigar estas emisiones de CO2. Fundamentalmente las centrales nucleares siempre han sido intensivas en capital debido a sus períodos de construcción teóricos de 5 años, una de las ventajas adicionales de los reactores modulares pequeños SMR es que este tiempo se reduce a solo 3 años y con el consiguiente ahorro de los intereses durante la construcción. Pese a no tener economías de escala de los grandes reactores de potencia el costo de un SMR es sólo entre 1,06 y 1,26 veces mayor que un reactor grande, este hecho los convierten en una opción más competitiva con menor capital de inversión inicial. Se han propuesto más de 50 SMR y se encuentran en diferentes etapas desde el diseño básico hasta la construcción; algunos de estos diseños se basan en tecnología existente y probada que requerirá mejoras mínimas de ingeniería. Doce países están detrás del desarrollo de estos reactores incluyendo a Argentina, Canadá, China, Dinamarca, Francia, India, Italia, Japón, Corea, Rusia, Sudáfrica, Reino Unido y Estados Unidos. Sin

embargo, ninguno de ellos está disponible comercialmente todavía. Siendo una de las principales barreras el pasar de los diseños conceptuales a la licencia y puesta en operación comercial [4] ver figura siguiente:

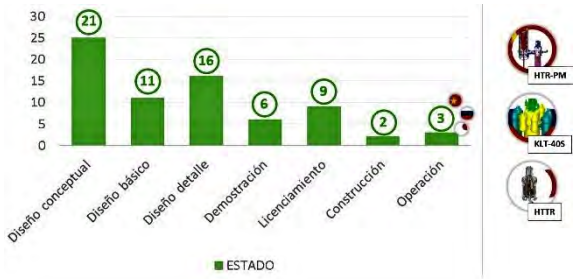


Figura 1. Estado actual del desarrollo de los SMR [5].

Aquí en el Perú existen muy pocas investigaciones sobre desalinización con cogeneración, se han hecho contribuciones en esta temática, pero con centrales térmicas de gas natural [5] no se han abordado teniendo en cuenta el calor proveniente de un reactor nuclear y aprovechando ahora la nueva tecnología de los reactores nucleares pequeños, el presente trabajo persigue este objetivo. Se determinará la potencia óptima del SMR para ser empleado en desalinización, su procedencia de fabricación de acuerdo a los actuales ofertantes en el mercado, el volumen de agua a desalar, el factor de utilización en cogeneración, las posibles configuraciones ya sea empleando unidades de destilación térmica o híbridas donde se incorpore ósmosis inversa y los costos de energía generada y del agua desalada.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Propuesta técnica.

En total hay más de 70 diseños SMR en todo el mundo en diversas etapas de desarrollo, algunos muy avanzados como el NuScale Power SMR en Estados Unidos [6], sin embargo debido a que junto a los SMR de China, modelos HTR-PM, ACPR50S y el ruso KLT-40S único actualmente en operación comercial [7]. En este trabajo se propone la utilización del SMR de procedencia argentina CAREM 25, cuyo prototipo es de una potencia eléctrica de 30 Mw y una potencia térmica de 100 Mwt, tipo PWR que usa agua ligera y presurizado y cuya version a escala comercial sería una unidad de 120 Mw eléctricos [8]. Se refuerza este criterio de selección teniendo en consideración la relación en materia nuclear que tienen el Perú y la Argentina desde la época en que se instalaron los reactores nucleares de investigación RP-0 y RP-10. [9]. El fabricante del CAREM resalta la aplicación en desalinización de su SMR [10]

Reactor Modular Pequeño CAREM 25

CAREM es un reactor de ciclo indirecto basado en la circulación natural con características que simplifican el diseño y mejoran la seguridad. Su circuito primario está totalmente contenido en la vasija del reactor y no necesita por tanto de bombas de recirculación ningún circuito primario. .
La autopresurización se consigue equilibrando la producción de vapor y la condensación en el recipiente, sin un recipiente presurizador separado, como es el caso de los reactores de segunda generación PWR. El CAREM reduce el número de componentes sensibles y las interacciones potencialmente peligrosas con el entorno. Algunas de las características de diseño más significativas son:

- Sistema de refrigeración primario integrado
- Autopresurizado
- Refrigeración del núcleo por circulación natural
- Mecanismos de accionamiento de la barra de control dentro de la vasija.
- Sistemas de seguridad basados en características pasivas que pueden actuar solo por gravedad sin intervención humana ya que éstos son accionados aperturando válvulas por movimientos de masas de aguas debido a diferencias de temperaturas, prescindiendo de esta forma de los generadores diésel de emergencia usados en los reactores de las actuales centrales nucleares [11]

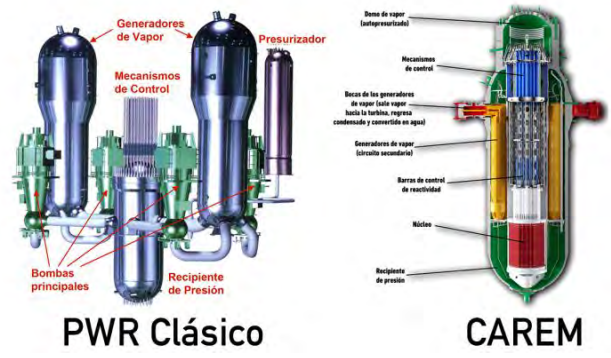


Figura 2. Diferencias entre reactores PWR y CAREM [11].

Reactor CAREM Comercial

El CAREM 25 es un prototipo sobre el que se basa el diseño de un reactor a escala comercial de 120 Mw eléctricos y que permitiría la instalación de una central nucleoeléctrica CAREM 480 Mwe para aprovechar la economía de escala con el tamaño y reducir los costos de capital y también los operativos. A ello hay que agregar el hecho de poder

implementar sistemas o partes de los mismos en común para disminuir la inversión y además permitir la construcción escalonada por módulos, haciendo que convivan módulos ya en operación con otros en la fase de construcción, coexistiendo flujos de caja negativos con otros positivos, reduciendo el riesgo financiero [8].

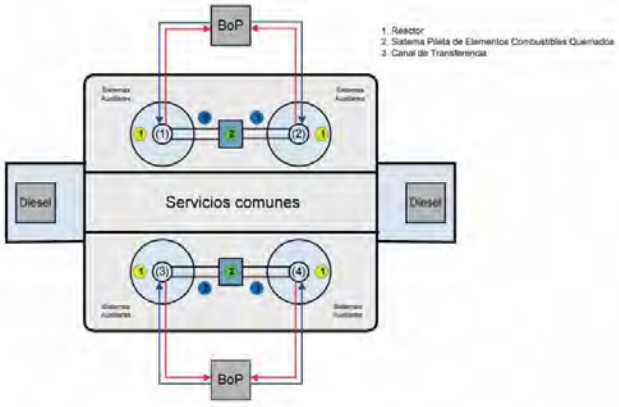


Figura 3. Lay-out del CAREM 480 [8].

Cogeneración con CAREM 480 y Sistema Híbrido de Desalinización MED-Ósmosis Inversa (OI)

La forma más eficiente desde el punto de vista energético de la desalinización es utilizar sistemas híbridos, ya que se obtienen costos más bajos que si se usaran cada unidad desaladora por su cuenta en acople a una central eléctrica [12]. Se propone usar el que conforman una planta del tipo de destilación múltiple efecto MED (Multi Effect Distillation) con una unidad de Ósmosis Inversa (OI) en este caso acopladas a una central nucleoeléctrica CAREM 480.

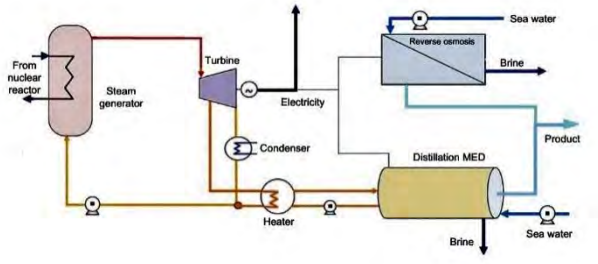


Figura 4. Desalación nuclear con unidades MED y OI [4]

En la tabla 1 se indican las especificaciones de la central que se propone [13]

TABLA 1. Especificaciones técnicas de la central CAREM 480

Potencia Nominal	4 x120 Mw eléctricos
Potencia térmica MED	490.857.840,00 Kwth
Volumen de agua desalada con MED	113.200 m3/día
Energía eléctrica OI	85.000.032,00 KWh
Volumen de agua desalada con OI	62.200 m3/día
Eficiencia	27%
Factor de planta	90%
Potencia efectiva	432 Mwe
Generación efectiva	3.784.320, Mwhe
Tiempo de construcción	5 años
Horas anuales	8760

2.2. Evaluación Económica

En esta parte se calculará el costo unitario del agua desalinizada en US$/m3 (dólares por metro cúbico) de la central de cogeneración híbrida propuesta, mediante la ecuación (1):

$$Costo\ unitario = \frac{Costo\ total - Ingresos}{Cantidad\ de\ agua} \quad (1)$$

Donde :

- Costo unitario en US$/m3 de agua desalinizada
- Costo total en dólares de la central híbrida
- Ingresos en dólares por venta de electricidad
- Cantidad de agua desalinizada en metros cúbicos

El costo total incluye la anualidad de la inversión, los costos anuales fijos y variables de operación y mantenimiento de la central de cogeneración híbrida que incluye al CAREM 480 y a las unidades desaladoras de ósmosis inversa y de múltiple efecto.

La tabla 2 muestra los detalles de los costos involucrados.

TABLA 2. Costos de la central de cogeneración híbrida

Costo nivelado del CAREM 480	68,2 US$/Mwh
Tasa de descuento	9%
Costo de inversion OI	1300 US$/m3/día
Factor de recuperación de capital OI-MED	0.0973
Vida útil OI-MED	30 años
Anualidad de la inversion OI	7.867.678 US$
Costos anuales de Operación y Mantenimiento OI	0.35 US$/m3
Costo de inversion MED	1800 US$/m3/día
Anualidad de la inversion MED	19.825.848 US$
Costos anuales de Operación y Mantenimiento MED	0.23 US$/m3
Factor de planta OI-MED	0,95
Costo anual de producción del agua desalinizada OI	0,71 US$/m3
Costo anual de producción del agua desalinizada MED	0,74 US$/m3

Elaboración propia.

El costo nivelado de la central CAREM 480 se obtuvo por dato de CAMMESA, que es el operador del mercado eléctrico mayorista de Argentina [14]. La tasa de descuento de 9% es acorde con comparaciones de SMRs similares, Los costos anuales de inversión, de operación y mantenimiento de las desaladoras de Ósmosis Inversa (OI) y MED se han considerado en configuración híbrida, no como unidades independientes y con el mismo factor de planta anual [15]. En el caso de la vida útil de ambas desaladoras dada la mejora de los materiales usados en su construcción corroborados por plantas en funcionamiento como la desaladora española Las Palmas III hace posible que su amortización pueda estar en 30 años [16].

El costo total de la central de cogeneración híbrida se determina con la ecuación (2)

$$\begin{aligned} &\boldsymbol{Costo\ total}\ (\boldsymbol{US\$}) \\ &= (\boldsymbol{Costo\ nivelado})(\boldsymbol{generación\ efectiva}) \\ &+ \boldsymbol{Costo\ anual\ de\ agua\ OI\ x\ Volumen} \\ &+ \boldsymbol{Costo\ anual\ de\ agua\ MED\ x\ Volumen} \end{aligned} \quad (2$$

Los ingresos provenientes de la venta de potencia y energía eléctrica del CAREM 480 se calculan con la ecuación (3)

$$\begin{aligned} &\boldsymbol{Ingresos\ anuales} \\ &= \boldsymbol{Venta\ de\ (\ potencia} \\ &+ \boldsymbol{energía}) \end{aligned} \quad (3)$$

Las ventas de potencia y energía se hallan con las ecuaciones (4) y (5).

$$\begin{aligned} &\boldsymbol{Venta\ de\ Potencia} \\ &= \boldsymbol{Costo\ marginal\ de\ potencia\ x\ Potencia\ efectiva} \end{aligned} \quad (4$$

El costo marginal de potencia corresponde al de la tarifa en barra del mercado eléctrico peruano [17]. Este tiene un valor de 70,20 US$/Kw de acuerdo a la última fijación de precios de Osinergmin.

$$\begin{aligned} &\boldsymbol{Venta\ de\ energía} \\ &= \boldsymbol{Precio\ de\ licitaciones\ x\ Generación\ efectiva} \end{aligned} \quad (5$$

El precio de licitaciones es el componente principal del precio de generación con el que las centrales eléctricas prefieren ser remuneradas ya que son precios firmes establecidos por contratos a diferencia de los vaivenes del mercado spot [18] actualmente en un valor de 69,4251 US$/Mwh [17].

3. RESULTADOS

La tabla 3, muestra los resultados de la evaluación del costo total e ingresos que permiten determinar el costo de producción del agua desalinizada, asumiendo que toda la instalación estará a cargo de una empresa.

TABLA 3. Costos de la central de cogeneración híbrida

Costo total del CAREM 480 y desaladoras de OI y MED	302.450.352 US$
Ingresos por venta de potencia y energía del CAREM 480	293.053.194 US$
Costo unitario del agua desalinizada como una sola unidad de negocio	0,15 US$/m3

Elaboración propia

El costo unitario del agua desalinizada como una sola unidad de negocio se ha calculado con la ecuación (1).

4. DISCUSIÓN

Los resultados hallados en las tablas 2 y 3 muestran que los costos del agua desalinizada de las unidades de ósmosis inversa OI y de efecto múltiple MED están inclusive por debajo de los valores mínimos que se encuentran en funcionamiento, de 0,85 (OI) y 0,95 US$/m3 (MED) para plantas híbridas [15] lo que se debe a la tasa de descuento con la que se han hecho los cálculos y que conforme escale puede hacer que los valores aumenten. En el presente trabajo se ha utilizado la tasa de descuento de 9% que es la que los fabricantes del CAREM 480 han tomado en cuenta para la determinación de su costo nivelado de 68,2 US$/Mwh y asumiendo que las unidades desaladoras OI y MED forman parte de un solo proyecto. El costo nivelado del CAREM 480 se halla a valores cercanos de las últimas grandes centrales hidroeléctricas que se han hecho en el Perú como Chaglla y Cerro Del Águila con potencias instaladas de (513 Mw), (456 Mw) y costos nivelados de 63,01 y 69,16 US$/Mwh respectivamente, lo que induce a pensar que al igual que con las hidroeléctricas mencionadas, el estado peruano través de Proinversión pueda implementar la central nuclear de cogeneración con reactores CAREM 480 y desaladoras OI y MED en configuración híbrida bajo un proyecto especial de ingresos garantizados para el propietario, teniendo también en consideración los compromisos asumidos por el Perú en la COP 21 y donde asumió la meta de reducer las emisiones de gases invernadero GEI al 2030 de 89 millones de toneladas métricas de CO2e [19]. La puesta en fincionamiento de esas grandes centrales hidroeléctricas mencionadas contradicen las Contribuciones Nacionalmente Determinadas a las que se ha comprometido el Perú, ya que son centrales cuyos embalses están dentro de las que mayores emisiones de GEI generan como se muestra en la figura 5.

Coeficiente Ton de CO_2/KW en centrales peruanas

Embalse	Capacidad instalada (MW)	Emisiones de $CO_{2\ (Gg\ año\text{-}1)}$	Emision CO_2 / Capacidad (ton/KW)
Tablachaca	1000	37.449	0.037449
Cerro del águila	513	10.978	0.02139961
Chaglla	456	9.758	0.02139912
Huinco	258.4	6.912	0.02674923
El Platanal	220	4.39	0.01995455
Cheves	168.2	3.357	0.01995838
Charcani V	153	2.617	0.01710458
Chimay	152	5.692	0.03744737
Matucana	140	2.794	0.01995714
Yuncan	134	2.87	0.02141791
TOTAL	3194.6	86.817	0.027176172

Figura 5. GEI de centrales hidroeléctricas en el Perú [20]

En un planeta como en el que vivimos, agobiado cada vez más por su calentamiento global se hace cada vez más visible la participación de la energía nucleoeléctrica como parte de la solución a dicho problema. A nivel mundial las centrales nucleares en 18 años de funcionamiento han evitado emisiones en el orden de 37,51mil millones de toneladas de CO2 como se aprecia en la figura 6.

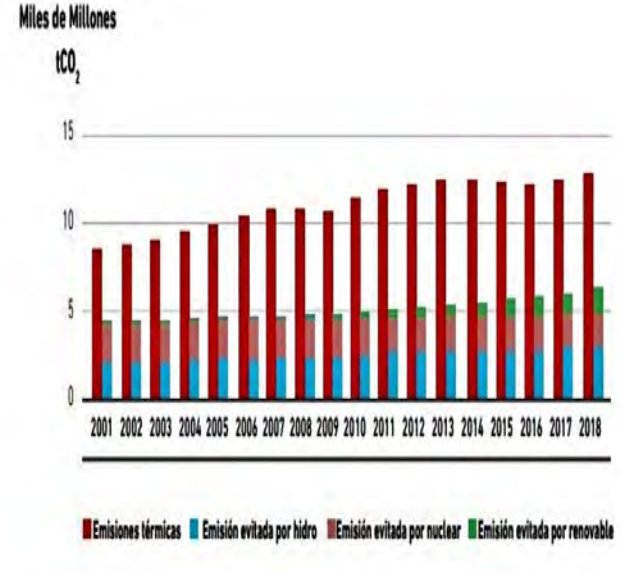


Figura 6. Emisiones evitadas por las plantas nucleares [21]

El gobierno actual acaba de emitir la ley Nº 31683 que declara de necesidad pública y de interés nacional la construcción de plantas desalinizadoras en la Costa peruana con el objetivo de garantizar el acceso future al agua, para lo cual entre otros encarga al Ministerio de Energía y Minas y a los gobiernos locales y regionales a realizar las acciones y medidas necesarias para el logro de tales fines [22]. Se dan entonces la condiciones ideales para tomar en cuenta la desalinización nuclear como alternativa viable

5. CONCLUSIONES

La forma más eficiente de realizar desalinización nuclear o de otro tipo es mediante las plantas híbridas como la que en este trabajo se ha desarrollado aprovechando el inmenso potencial que presentan los Reactores Modulares Pequeños SMR y que la industria espera que sean los protagonistas de la expansión de la energía nuclear en los próximos años. En países como Perú con redes eléctricas aún pequeñas estos reactores pueden ser aprovechados por el tamaño manejable de las inversiones que necesitan. La propuesta aquí desarrollada demuestra que implementar un sistema de cogeneración con el denominado CAREM 480 que sean acopladas a unidades desaladoras de ósmosis inversa y destilación multiefecto harían que bajo un modelo de negocio con un solo propietario los ingresos por venta de electricidad y potencia reducirían enormemente los costos de la desalación haciendo viable la misma.

REFERENCIAS

[1]. Autoridad Nacional del Agua, *Plan Nacional de Recursos Hídricos.* Memoria 2013. https://hdl.handle.net/20.500.12543/224.

[2]. Liou J, *¿Qué son los reactores modulares pequeños (SMR)?* Organismo Internacional de Energía Atómica. (2021.

[3]. Carelli M and Ingersoll T, *Handbook of Small Modular Nuclear Reactors.* Elsevier 1st Edition (2015) ISBN 9780857098535.

[4]. Alonso, G., et al. *Desalination in Nuclear Power Plants.* Elsevier 1st Edition (2020). ISBN 9780128226445.

[5]. Barbas A, *Reactores Modulares.* Seminario de Reactores Avanzados. Jóvenes Nucleares. Mayo (2022).

[6]. Chatzis I, *Pequeños Reactores, gran potencial.* IAEA Bulletin. Organismo Internacional de Energía Atómica. Septiembre (2020).

[7]. Nuclear Energy Agency. *Small Modul Reactors: Challenges and Oportunities*. Nuclear Technology Developments and Economics 2021.

[8]. Delmastro D., et al. *Carem Escala Commercial.* Revista de la Comisión Nacional de Energía Atómica. Año XVII. Número 67-68. Julio-Diciembre 2017.

[9]. Páucar R, *Un Plan Nuclear para el Desarrollo del Perú: energía, seguridad y desarrollo.* Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Fondo editorial. Primera Edición (2017). ISBN 978-9972-46-609-0.

[10]. De Dicco, R ., et al. *Argentina Puesta a Crítico*. Planeta, 1a Edición (2015). ISBN-13: 978-950-49-4850-6.

[11]. Agencia TSS. Universidad Nacional de San Martín "*CAREM el Reactor modular*" Septiembre 2018. Disponible en: https://www.unsam.edu.ar/tss/carem-el-reactor-modular/

[12]. Sokolova E., et al. *Feasibility of Hybrid Desalination Plants Coupled with Small Gas Turbine CHP Systems.* Energies 2022, 15, 3618. https://doi.org/10.3390/en15103618

[13]. Cattaneo J., *CAREM: Viabilidad Técnica, Económica y Ambiental de la Utilización del Primer Reactor de Potencia Argentino para la Desalinización de Agua.* Tesis de Maestría Interdisciplinaria en Energía. Universidad de Buenos Aires (2019).

[14]. Coppari N., et al. *Análisis del grado de desarrollo de los SMRs y su despliegue en el ámbito internacional y local.* Comisión Nacional de Energía Atómica. Boletín Energético 48 (2021)

[15]. World Bank Group. *The Role of Desalination in an Increasingly Water-Scarce World.* Washington DC March (2019).

[16]. González P., *Desalación de Agua Mediante Ósmosis Inversa. Ingeniería Constructiva.* AMV Primera Edición. Madrid (2012) ISBN-978-84-96709—96-6

[17]. Osinergmin., *Fijación de Precios en Barras .(mayo 2022-abril 2023).* 11 de marzo de 2022.

[18]. Alarcón P. y Rocha F., *Inversión en Generación Eficiente ante la Crisis del Mercado Eléctrico.* Lima, Universidad ESAN (2008) ISBN 978-9972-622-43-4.

[19]. Gutiérrez C., *Conversatorio: Potencial Hidroeléctrico y de Gas Natural. Su importancia en la Generación Eléctrica.* (2021). Colegio de Ingenieros del Perú, Consejo Departamental de Lima.

[20]. Villanueva R, Franco E y Becerra G, *Estudio de las Emisiones de Gases de Efecto Invernadero Producidos por los Embalses de las Centrales Hidroeléctricas del Perú.* Revista Tecnia Vol. 31 No 2 Enero-Junio 2021.

[21]. Mora Fresca C. *Análisis de Emisiones Emitidas y Evitadas del Sector Eléctrico.* Comisión Nacional de Energía Atómica. Buenos Aires. Boletín Energético Primer Semestre 2022. Año XXV. Número 49.

[22]. Diario El Peruano. *Ley Nº 31683.* Lima, Perú. Edición del 04/08/2023.

Wilmer Jara Velásquez. Facultad de Ingeniería Mecánica Eléctrica y Electrónica de la Universidad Nacional San Luis Gonzaga de Ica, Perú. Los autores pertenecemos al Departamento de Energía y Producción y Red de Energía del Perú. Ingeniero Mecánico Electricista, obtuvo su grado de Magister en Ingeniería Mecánica y Eléctrica por la Universidad Nacional San Luis Gonzaga de Ica en el 2008. Egresado de la Maestría de Energética de la Universidad Nacional de Ingeniería en 1998. Docente Principal de la Universidad Nacional San Luis Gonzaga, expositor en congresos nacionales e internacionales en Cuba, México, Argentina y Uruguay. Mis líneas de investigación se ubican en desalinización, gas natural, eficiencia energética y docencia universitaria.

International Energy Conference

September, 2023

ID: IEC2023-071

Design and Instrumentation of a Furnace for High-Temperature Thermochemical Processes

ALEXIS RIOS VILLANUEVA[1], LUIS ANTONIO GUZMAN FLORES[1], JUAN DANIEL MACIAS[1], AND HERNANDO ROMERO PAREDES[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en Energía y Medio Ambiente, Iztapalapa, CDMX, 09310, México.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Iztapalapa, CDMX, 09310, México

Corresponding author: hrp@xanum.uam.mx.

ABSTRACT High-temperature redox processes are currently used to produce fuels such as hydrogen and store heat through metal oxides' chemical reduction. Nonetheless, high-temperature processes cause particles to stick together to form large agglomerates. In thermochemical processes, this phenomenon is undesirable because particle clustering such as agglomeration, coarsening, densification, and coalescence create a physical barrier by increasing the length of the oxygen diffusion path into the bulk material, which explains the reduced cycle life and reoxidation rate of the material in redox-type reactions. The clustering of particles shows a strong dependence on the heating and cooling rate, chemical composition, particle size, and specific surface of particle porous, among other factors. In this work, we report the development of an electric furnace with a tubular chemical reactor for redox processes. The device uses an electrical resistor as a heating element, and it has two concentric tubes; the outer alumina tube supports the heating element and transfers the thermal energy to the inner steel tube, which contains the crucible and conducts the fluidization and reduction of compounds. Both tubes and the heater are housed in an adiabatic jacket of alumina wool and an aluminum shell. Thermocouples for measurement and control are K-type, distributed throughout the apparatus's body. The transfer function of the PID temperature controller was obtained by considering a first-order control system with step change; the values of the parameters *kp*, *ki*, and *kd* were obtained from an iterative process of testing and evaluation of experimental data. The temperature control was programmed in open-source software. The furnace can reach temperatures up to 1200 ºC with programable heating rates from 5 to 40 ºC/min. Heat transfer analysis and thermal simulations were carried out to increase the accuracy of the temperature values and determine the distribution of heat within the furnace, to minimize thermal losses and operate the furnace safely.

INDEX TERMS Electronic PID controller, High-temperature furnace, Chemical RedOx tubular reactor.

I. INTRODUCTION

High-temperature thermal processes cause particles to stick together to form large agglomerates; these entities are undesirable as they adhere to reactor walls and piping and cause not only a reduction in process efficiency but, in some cases, sudden and unplanned plant downtime, often very expensive. Particle clustering phenomena create a physical barrier by increasing the length of the oxygen diffusion path into the bulk material, which leads to reduce the cycle life and reoxidation rate of the material in redox-type reactions [1]**.** These clusters show a strong dependence on temperature and time. In this sense, high heating rates promote the formation of densified materials, a long time at the sintering temperature can lead to excessive grain growth, and a slower cooling rate exacerbates the sintering problem. [2].

R. K. Enneti and T. A. Wolfe [3] reported that conducting the reduction of MoO_3 at a temperature below 550 °C reduces the tendency of the reduced powder to agglomerate during the reduction of MoO_3. J.R. Lee and Y.H. Kim Lee [4] examined the effect of temperature and time on the reduction reaction, agglomeration, and fluidization of NiO particles in a fluidized bed reactor; they reported that in the range from 600 to 900 °C, the reduction rate increased up to 40 min of reaction time and decreased with increasing agglomeration rate at a reaction time over 40 min. Also, the type of material, the chemical composition, and the particle size determine the sintering temperature.

Some strategies, such as controlling heating and cooling rates, adding additives to materials, and improving reactor operation and design [5], have been developed to minimize

the effects of particle agglomeration [6]. Also, several methods have also been developed to improve the fluidization of particles by breaking up the very large agglomerates, including mechanical vibration, magnetic field disturbance, sound wave vibration, alternating electric field, secondary gas flow, and the addition of fine particles as flow conditioners [7].

The concept of a tubular reactor for carrying out thermochemical processes, where heat is obtained by electrical means, either by direct heating of the reactor tube or indirectly through thermal baths, is well known and widely reported in the literature. R. Fernández-Saavedra et al. [8] used an electric furnace for hydrolysis reactions, the thermochemical cycles were carried out in a laboratory scale test bench based on a tubular reactor placed inside the electric furnace. The maximum working temperature reported was 1350 ºC and the maximum heating rate was 20 ºC/min. A continuous hydrothermal liquefaction reactor was developed by C. Jazrawi and P. Biller [9], the reactor consisting of four stainless steel coils immersed in a heated fluidized bed, heating was provided by 4 x 1kW electric heating elements inserted into the fluidized bed. A similar reactor was improved by K. Anastasakis et al. [10] for continuous hydrothermal liquefaction of biomass.

In this work we have developed an electric furnace for thermochemical redox processes. The device uses an electrical resistor as a heating element and it has two concentric tubes, the outer alumina tube supports the heating element and transfers the thermal energy to the inner steel tube, which contains the crucible and conducts the fluidization and reduction gases. Both tubes and the heater are housed in an adiabatic jacket of alumina wool and a steel shell.

Thermocouples for measurement and control are K-type, distributed throughout the apparatus's body. The transfer function of the PID temperature controller was obtained by considering a first-order control system with step change; the values of the parameters kp, ki, and kd were obtained from an iterative process of testing and evaluation of experimental data, then an iterative process of testing and evaluating the values was carried out.

The temperature control was programmed in open-source software. The furnace can reach temperatures up to 1200 ºC with programable heating rates from 5 to 40 ºC/min. Heat transfer analysis and thermal simulations are used to ensure the accuracy of temperature values and to determine the distribution of heat within the furnace to minimize thermal losses and ensure safe furnace operation.

II. METHODOLOGY

The apparatus

The apparatus designed is constituted by four main elements: the thermochemical reactor (TQ), the heating system, and the cooling system, all of them are housed in an adiabatic jacket of alumina wool and a steel shell. The fourth element is the temperature control system.

A. The thermochemical reactor

The thermochemical reactor consists of a steel tube (AISI 304) with two removable bronze and stainless-steel heads that allow both the circulation of the reducing gas and the exchange of reactants and products (**Figure 1**). The total length of the reactor is 0.56 m (see **Table 1**). The crucible is used to contain the sample during the reactions. It consists of a wire mesh basket that is designed not to hinder the diffusion of gases in the crucible [11].

TABLE I. Dimensions and properties of materials used to build the reactor. (L) Length, (d) External diameter, (κ) Thermal conductivity, (T_F) Melting temperature, (e) Linear thermal expansion coefficient.

	L (m)	d (m)	κ (W/m K)	T_F (K)	e (10^{-6} 1/K)
Tube (Steel)	0.50	0.0254	14.9	1670	10.1-17.3
Heads (Brass)	0.05	0.0373	52	1293	19

FIGURE 1. The apparatus. Thermochemical reactor consists of a steel tube (AISI 304). Two removable bronze – stainless steel heads for both the circulation of the reducing gas and the exchange of reactants and products. Thermocouples for measurement and control are K type, distributed throughout the body of the apparatus.

B. The heating system

The furnace uses an electrical resistance (Length 11.1 m, diameter: 1.6 mm) based in a commercial FeCrAl alloy [12] as a heating element. The wire is arranged in a helical shape on the outer surface of an alumina tube, which transfers the thermal energy to the reactor tube containing the crucible (**Table 2 and 3**).

Alumina ceramic has high heat and corrosion resistance compared with silica or mullite. In addition, the thermal conductivity of this ceramic can be tuned according to the porosity [13].

TABLE 2. Dimensions and properties (at 300 K) of the heater element. Wire in spiral shape of FeCrAl alloy. (L) Length, (d) External diameter, (R_E) Electrical resistivity, (T_F) Melting temperature, (ε) Emissivity, (e) wire linear thermal expansion coefficient.

L (m)	d (m)	R_E (Ω m^{-1})	T_F (K)	ε	e (10^{-6} 1/K)
0.20	0.06	0.7	1772	0.70	11

TABLE 3. Dimensions and Properties (at 300 K) of the heater support. Alumina ceramic (Al_2O_3) tube. (L) Length, (d) External diameter, (T_F) Melting temperature, (κ) Thermal conductivity, (ε) Emissivity, (e) Linear thermal expansion coefficient.

L (m)	d (m)	T_F (K)	κ (W/m K)	ε	e (10^{-6} 1/K)
0.30	0.03	2022	35	0.80	8.4

FIGURE 2. The heating element and its support. Heating element: electrical resistance wire (Length 11.1 m, diameter: 1.6 mm) based in Kanthal [12]. Support: Alumina pipe.

C. The Cooling control system

The reactor cooling system consists of a tube in spiral shape; a heat exchanger using water as the working fluid, and a drive pump. The spiral shape improves heat transfer as there are no straight lines in the tube (**Table 4**). Convective heat transfer takes place between the inner walls of the tube and the fluid flowing through the cooling system, while the outer walls of the tube exchange heat with the thermal insulator by conduction mechanism; radiation heat transfer being considered null in this zone. The heat exchanger consists of a water (**Table 5**) reservoir at room temperature and a booster pump. Several thermal phenomena have been considered in the design of the cooling system: forced convection of the working fluid, natural heat transfer through the tube walls and the loss of load due to friction in the walls (regular load loss) or due to accidents on the track (singular load loss), such as chicanes. This energy loss, expressed as pressure difference ($\triangle P$).

FIGURE 3. The heater and cooling coils surrounded by layers of thermal insulating material.

TABLE 4. Dimensions and properties (at 300 K) of the cooling element. Tube in spiral shape of copper. (L) Length, (d) External diameter, (κ) Thermal conductivity, (c_P) Specific heat capacity, (α) Thermal diffusivity.

L (m)	d (m)	κ (W/m K)	c_P (J/kg K)	α (10^{-6} m/s^2)
0.25	0.12	401	385	117

TABLE 5. Properties of the working fluid (Water). (κ) Thermal conductivity, (c_P) specific heat capacity, (P_V) Vapor pressure.

κ (W/m K)	c_P (J/kg K)	P_V (bar)
0.58	4186	1.01 at 100 °C

To minimize heat loss, the reactor is insulated with five layers of ceramic wool (**Table 6**), all are enclosed in a cylindrical steel shell.

TABLE 6. Properties of the ceramic wool and the aluminum housing. (τs) Thickness, (ρ) Mass density, (κ) Thermal conductivity.

	τs (10^{-3} m)	ρ (kg/m^3)	κ (W/m K)
Insulator	25.4	200	0.25 at 1532 K
Housing	0.50	2770	177 at 300 K

D. The temperature control system

Tubular reactors in commercial plants are commonly controlled by PID controllers, even though these systems are non-linear [14]. However, some PID control tuning techniques have been more successful than others. In this way, the PID control tuning process could be seen as a sequence of decision and evaluation steps. At present, PID control dominates in practical applications and there is a tendency to integrate intelligent algorithms to improve PID control [15].

The PID controller (C-PID) is the device that allows the system to be controlled so that it reaches the desired output state; the C-PID is made up of three elements that provide a proportional, integral, and derivative action. **Figure 4** shows the control loop representing the heating system of the apparatus. The signal $r(t)$ is called the reference and indicates the desired state of the system output $y(t)$. The reference signal $r(t)$ represents the desired temperature, and the output $y(t)$ is the actual temperature of the controlled system, which changes with time. The signal $e(t)$ represents the error and indicates to the controller the difference between the desired state or reference $r(t)$ and the actual state of the system measured by the sensor, the signal $h(t)$. If the error is large, it means that the state of the system is far from the desired reference state. On the other hand, if the error is small, it means that the system has reached the desired state.

The control signal $c(t)$ is represented by the follow euation:

$$c(t) = kpe(t) + ki \int e(t)dt + kd \frac{\partial e(t)}{\partial t} \qquad (1)$$

Where *kp, ki,* and *kd* are the proportional, integral, and differential PID parameters.

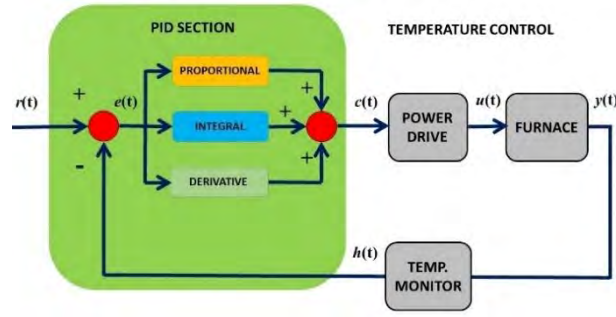


FIGURE 4. Temperature control closed loop representing the heating system and the apparatus.

The transfer function $G(s)$ for the temperature controller was obtained by considering a first-order control system with step change according to the equation [16]:

$$G(s) = \frac{K}{\tau s+1} \qquad (2)$$

Where K is the system gain and τ is the time constant. The constant K is the final value of the system when a long time has passed (steady state), and τ is the time it takes a system to reach 63.2 % of its final value. The output $y(t)$ for the first-order system (**Eq. 2**) subjected to a step input $m(t)$ of amplitude A, is expressed as [17]:

$$y(t) = KA\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)m(t) \qquad (3)$$

E. Hardware and software

Hardware and software for temperature control was developed in an open-source platform based in ATmega328P microcontroller [18]. In **Figure 4** the power drive includes a solid-state relay (SSR-50VA) with maximum power of 50A/250V, the device is mounted on a heat sink for proper power dissipation. All the time the temperature value is monitoring with a thermocouple type K. The analogue millivolt measurement signal is amplified (HW-550 [19]) and fed to the controller board.

F. Heat transfer analysis

The heat source of the reactor tube is the inner wall of the alumina tube and is referred to simply as the heater for ease of analysis. The boundary conditions are as shown in **Figure 5**. Thermal energy is transmitted mainly by radiation within the reactor tube ($\boldsymbol{r \leq r_1}$) and in the space between the reactor tube and the heater ($\boldsymbol{r_2 \leq r \leq r_3}$). The amount of heat exchanged in these sections is known to depend on the

temperature and surface area, and the emissivity of the surfaces.

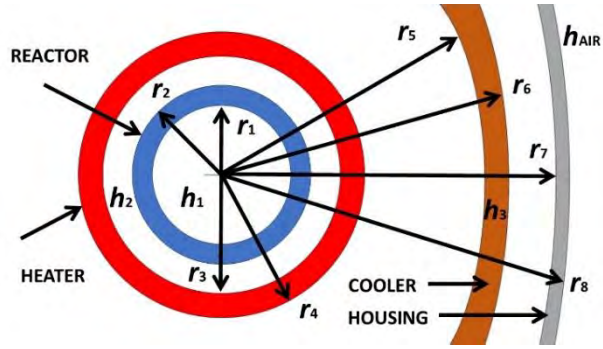


FIGURE 5. Boundaries for heat transfer inside the furnace.

Solid heat conduction (κ) occurs in the walls of both the reactor tube ($r_1 \leq r \leq r_2$) and the heater tube ($r_3 \leq r \leq r_4$), as well as the cooler tube walls ($r_5 \leq r \leq r_6$). There is also solid conduction along the thermal insulation and in the walls of the housing ($r_4 \leq r \leq r_5$, $r_6 \leq r \leq r_7$, and $r_7 \leq r \leq r_8$). Forced convection is present inside the reactor tube (h_1) and cooling tube (h_3). This is caused by the flow rate of the reaction gas and cooling fluid respectively.

Free convection occurs in the space between the reactor tube and the heater (h_2) and in the external wall of the housing (h_{AIR}).

The general equation governing the heat transfer within the apparatus is expressed as follows [20]:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -hA(T - T_\infty) - \varepsilon\sigma A(T_2^4 - T_1^4) - \kappa A\left(\frac{T_2 - T_1}{\Delta x}\right) + \dot{q}_e + \dot{e}_{gen} \quad (4)$$

where ρ is the mass density and C_p is the heat capacity. Heat convection and thermal conductivity coefficients are h and k, respectively. ε is the emissivity of a surface with area A, σ is the Stefan-Boltzmann constant. Δx is the solid material thickness. Considering that the furnace has a cylindrical geometry, the analysis can be simplified by assuming that the angular and axial dependence of the temperature is zero ($\partial T/(\partial \emptyset)=0$, $\partial T/\partial z=0$), there are no internal sources of heat ($\dot{e}_{gen} = 0$), and a steady state ($\partial T/\partial t=0$).

The heat generated by the heater ($\dot{q}_e$) is divided into two parts: the heat transferred to the reactor ($\dot{q}_R$), where it is converted into useful heat for the chemical processes, and the heat transferred to the environment, the heat losses ($\dot{q}_{loss}$).

$$\dot{q}_R = \varepsilon_3 \sigma A_2 F_{32}(T_{r3}^4 - T_{r2}^4) \quad (5)$$

where ε_3 is the emissivity of the inner wall (A_3) of the heater (alumina tube), A_2 is the area of the outer wall of the reactor tube, F_{32} is a fill factor (if $A_2/A_3 \to 0$, then $F_{32} \to 1$).

$$\dot{q}_{loss} = \frac{T_{r4} - T_\infty}{\frac{ln(r_5/r_4)}{2\pi\kappa_1 L} + \frac{1}{2\pi r_5 L h_3} + \frac{ln(r_7/r_6)}{2\pi\kappa_1 L} + \frac{ln(r_8/r_7)}{2\pi\kappa_2 L} + \frac{1}{2\pi r_8 L h_{AIR}}} \quad (6)$$

where κ_1 and κ_2 is the thermal conductivity of the insulator layer and the housing box, respectively. L is the reactor length, h_3 and h_{AIR} is the forced, and free convection coefficient, respectively. T_∞ is the temperature outside the apparatus.

III. RESULTS

In **FIGURE 6** shows the temperature profile corresponding to a heating ramp of 40 °C/min. Note that after 25 minutes the temperature level of 1000 °C is reached and is maintained for 15 minutes, after which the cooling phase begins. Temperature profile corresponding to a heating ramp of 40 °C/min. The inset graph corresponds to the different stages of the reactor heating ramp and the PWM heating pulses.

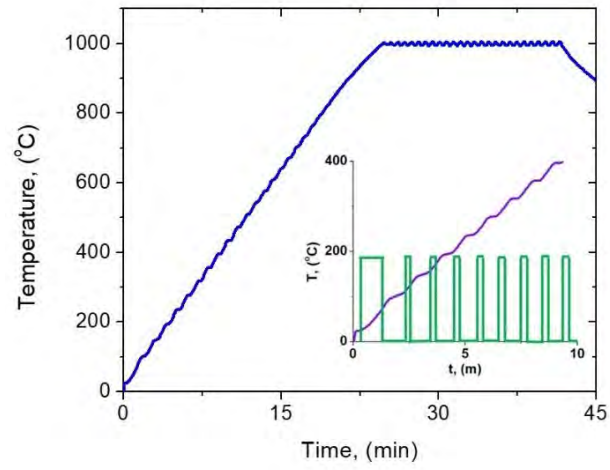


FIGURE 6. Temperature profile corresponding to a heating ramp of 40 °C/min. The inset graph corresponds to the different stages of the reactor heating ramp and the PWM heating pulses.

The pseudo-steady state of the system temperature is reached and maintained by the PID control, so that the energy losses are compensated by the control system. Deviations from the temperature value of 1% are observed in this state.

In **Figure 7**, the furnace reaches the level of 1000 °C and maximum deviations from the temperature value of ±5 °C are observed.

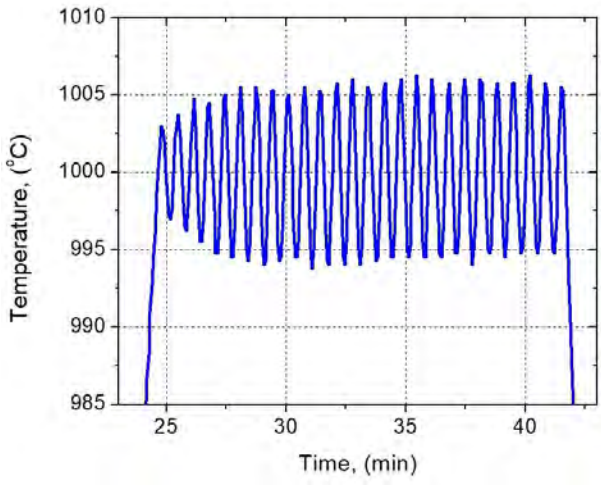


FIGURE 7. Pseudo-steady state of the furnace at 1000 °C, deviations from the temperature value of 10 °C are observed.

In **Figure 8** the furnace cooling profile is presented. Both the free convection cooling profile and the forced convection profile are shown.

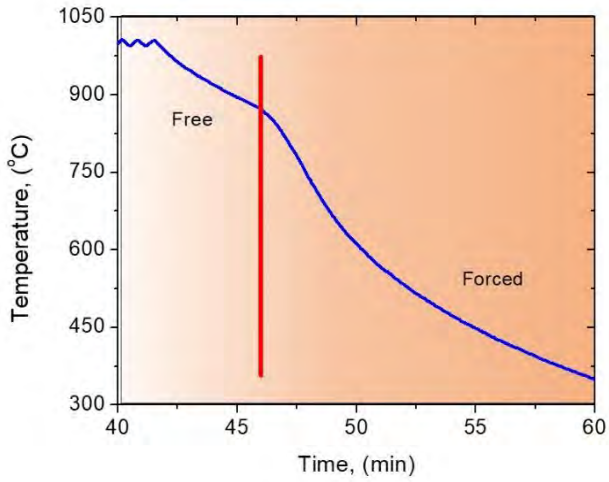


FIGURE 8. Furnace cooling profile. Free convection cooling profile and the forced convection profile are shown.

As mentioned above, the heating and cooling ramps have a strong influence on the undesirable agglomeration and sintering phenomena, so it is desirable to control both ramps.

During the heating phase, the heating ramp is controlled by the PID controller, once the working temperature level is reached, the PID controller maintains this level for as long as the user programs, depending on the reaction time [21]. The cooling rate of the furnace is controlled by the coolant flow rate through the heat exchanger. Four heating and cooling cycles are shown in **Figure 9**.

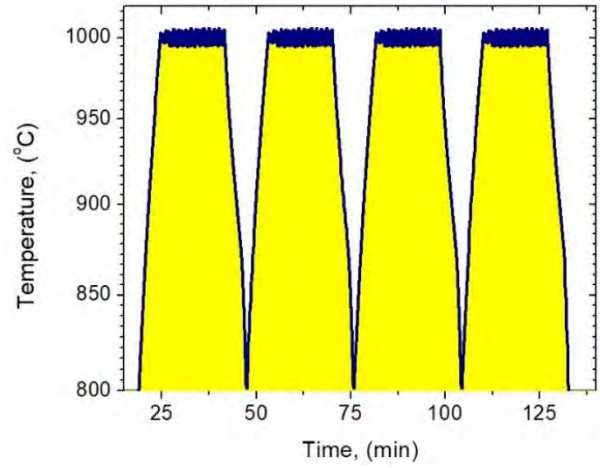


FIGURE 9. Four heating and cooling cycles.

IV. CONCLUSION

We have developed a furnace for thermochemical redox processes with highly accurate controllable heating and cooling steps. Although the apparatus developed in this work is designed to carry out redox processes, due to the high temperatures that can be reached in the reactor and their precision, as well as the heating and cooling control implemented, it is possible to develop other processes and theoretical studies at high temperature inside the reactor, considering the appropriate adaptations necessary. Some examples of processes that can be carried out are: metal catalysts [22], thermal process such as pyrolysis, hydrothermal processes, and hydrogenation processes [23], also, operations of torrefaction, carbonization, and gasification [24] are possible.

ACKNOWLEDGMENTS

J.D.M. thanks to the CONAHCYT for the postdoctoral scholarship. through the program "**Estancias Posdoctorales por México 2022**".
A.R.V and L.A.G.F. thanks to the CONAHCYT for the master scholarship.

REFERENCES

[1] T. Kodama, Y. Kondoh, R. Yamamoto, H. Andou, and N. Satou, "Thermochemical hydrogen production by a redox system of ZrO2-supported Co(II)-ferrite," *Sol. Energy*, vol. 78, no. 5, pp. 623–631, 2005.

[2] S. Wu, C. Zhou, E. Doroodchi, R. Nellore, and B. Moghtaderi, "A review on high-temperature thermochemical energy storage based on metal oxides redox cycle," *Energy Convers. Manag.*, vol. 168, no. March, pp. 421–453, 2018.

[3] R. K. Enneti and T. A. Wolfe, "Agglomeration during reduction of MoO 3," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 31, pp. 47–50, 2012.

[4] J.-R. Lee and Y.-H. Kim, "Agglomeration of nickel oxide particle during hydrogen reduction at high temperature in a fluidized bed reactor," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 168, pp. 193–201, Apr. 2021.

[5] Z. Du, J. Liu, F. Liu, and F. Pan, "Relationship of particle size, reaction and sticking behavior of iron ore fines toward efficient fluidized bed reduction," *Chem. Eng. J.*, vol. 447, no. March, p. 137588, 2022.

[6] M. Bartels, W. Lin, J. Nijenhuis, F. Kapteijn, and J. R. van Ommen, "Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 34, no. 5, pp. 633–666, Oct. 2008.

[7] X. Zhu, Q. Zhang, Y. Wang, and F. Wei, "Review on the nanoparticle fluidization science and technology," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 24, no. 1, pp. 9–22, 2016.

[8] R. Fernández-Saavedra, M. B. Gómez-Mancebo, C. Caravaca, M. Sánchez, A. J. Quejido, and A. Vidal, "Hydrogen production by two-step thermochemical cycles based on commercial nickel ferrite: Kinetic and structural study," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 13, pp. 6819–6826, 2014.

[9] C. Jazrawi and P. Biller, "Pilot Plant Testing of Continuous Hydrothermal Liquefaction of Microalgae," *Algal Res.*, vol. 2, no. 3, pp. 268–277, 2013.

[10] K. Anastasakis, P. Biller, R. Madsen, and M. Glasius, "Continuous Hydrothermal Liquefaction of Biomass in a Novel Pilot Plant with Heat Recovery and Hydraulic Oscillation," *Energies*, vol. 11, no. 2695, pp. 1–23, 2018.

[11] A. Abad *et al.*, "Evaluation of the redox capability of manganese-titanium mixed oxides for thermochemical energy storage and chemical looping processes," *Fuel Process. Technol.*, vol. 211, no. October 2020, p. 106579, 2021.

[12] P. P. Heanjia Super-Metals Co. Ltd, "FeCrAl (Cr23Al5) Electric Resistance Heating Alloy," pp. 5–7.

[13] T. Shimizu, K. Matsuura, H. Furue, and K. Matsuzak, "Thermal conductivity of high porosity alumina refractory bricks made by a slurry gelation and foaming method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 15–16, pp. 3429–3435, 2013.

[14] R. Aguilar, A. Poznyak, R. Martínez-Guerra, and R. Maya-Yescas, "Temperature control in catalytic cracking reactors via a robust PID controller," *J. Process Control*, vol. 12, no. 6, pp. 695–705, 2002.

[15] M. Ouyang, Y. Wang, F. Wu, and Y. Lin, "Continuous Reactor Temperature Control with Optimized PID Parameters Based on Improved Sparrow Algorithm," *Processes*, vol. 11, no. 5, 2023.

[16] K. Ogata, *Modern Control Engineering*, 5th ed. Pearson, 2009.

[17] H. Trentelman, A. Stoorvogel, M. Hautus, and L. Dewell, "Control Theory for Linear Systems," *Appl. Mech. Rev.*, vol. 55, no. 5, pp. B87–B87, Sep. 2002.

[18] Arduino, "UNO R3." [Online]. Available: https://www.arduino.cc.

[19] Arduino, "HW-550 K-Type Thermocouple Amplifier." [Online]. Available: https://www.arduino.cc.

[20] A. Álvarez-Murillo, E. Sabio, B. Ledesma, S. Román, and C. M. González-García, "Generation of biofuel from hydrothermal carbonization of cellulose. Kinetics modelling," *Energy*, vol. 94, pp. 600–608, 2016.

[21] S. Román *et al.*, "Hydrothermal carbonization: Modeling, final properties design and applications: A review," *Energies*, vol. 11, no. 1, pp. 1–28, 2018.

[22] M. Mohamedali, A. Henni, and H. Ibrahim, "Recent Advances in Supported Metal Catalysts for Syngas Production from Methane," *ChemEngineering*, vol. 2, no. 1, p. 9, Mar. 2018.

[23] N. S. Shamsul, S. K. Kamarudin, and N. A. Rahman, "Conversion of bio-oil to bio gasoline via pyrolysis and hydrothermal: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 80, no. April 2016, pp. 538–549, 2017.

[24] C. D. Venkatachalam, S. R. Ravichandran, and M. Sengottian, "Lignocellulosic and algal biomass for bio-crude production using hydrothermal

liquefaction: Conversion techniques, mechanism and process conditions: A review," *Environ. Eng. Res.*, vol. 27, no. 1, pp. 200555–0, Jan. 2021.

ALEXIS RIOS VILLANUEVA. Born in Morelos, Mexico on March 3, 1996. Physical Engineer graduated from the UAM-Azcapotzalco with focus in solar and sustainable development.
He is currently studying at UAM-Iztapalapa a master's degree in renewable energies doing research in solar thermochemical processes.

LUIS ANTONIO GUZMÁN FLORES. Born in Atlautla, Mexico on January 13, 1996. He is Energy Engineer from UAM-Iztapalapa (2021), specializing in industrial maintenance (2022) and industrial electronics (2023) from the Training Center for Industrial Work, he is currently a student of the master's degree in energy and environment UAM-Iztapalapa developing topics of control systems and solar trackers.

JUAN DANIEL MACIAS. Born in Aguascalientes, Ags. Mexico. Is Electronic Engineer from Tecnologico Nacional de Mexico (2007), and PhD in Physical Chemistry from Centro de Investigacion y de Estudios Avanzados del IPN (2013). He works in thermodynamics and solar thermochemical processes.
He is currently Postdoctoral Research at Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en Energía y Medio Ambiente, CDMX, México.

HERNANDO ROMERO-PAREDES RUBIO. Born in Mexico City, February 5, 1953. Is Industrial Chemical Engineering from ESIQIE-IPN, 1975. Diplomat in Solar Energy and Diplomat in Advanced Studies in Thermodynamics of High Temperatures, and PhD in Energy from University of Perpignan Via Domitia, Perpignan, France, 1979, 1981 respectively. He works on solar thermochemical processes and energy efficiency in industrial and commercial sectors.

He is currently Research Professor Titular "C" at UAM-I, Dept. of Processes and Hydraulic Engineering, Energy Resources Eng. Group since 1982.

Prof. Dr. Romero-Paredes is a member of the National Association of Solar Energy since 1982. He is a founding member of the Mexican Hydrogen Society June 1999. He is a member of the International Solar Energy Society since 1992. He is a founding member of Cogenera México AC Association, April 2013.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-073

Nanopapel de celulosa bacteriana con potencial aplicación en ingeniería energética

GUADALUPE JASMIN CRUZ BARRERA[1], GABRIEL VIGUERAS-RAMÍREZ[2], DIEGO GOMEZ-MALDONADO[3],
MARIBEL HERNÁNDEZ GUERRERO[2]

[1]Posgrado en Ciencias Naturales e Ingeniería. [2] Departamento de Procesos y Tecnología, Universidad Autónoma Metropolitana, Cuajimalpa CDMX, 05348, México.
[3] Department of Chemical Engineering, Northeastern University, Boston, MA 02115, USA
Autor de Correspondencia: Maribel Hernández Guerrero (mhernandez@cua.uam.mx).

RESUMEN

La celulosa bacteriana (CB) es un material renovable producido mediante fermentación. Es biodegradable en un tiempo corto en comparación con los polímeros sintéticos y no produce residuos que dañen el medio ambiente. Tiene excelentes propiedades fisicoquímicas, tales como su elevada pureza y cristalinidad, además presenta una alta resistencia mecánica y térmica. Estas características han sido de gran interés en ingeniería de diseño e ingeniería energética para la innovación y creación de materiales con potencial aplicación en sistemas de conversión de energía, tales como: 1) creación de dispositivos electrónicos portátiles y flexibles; 2) como soporte donde pueden cargarse materiales conductores para su aplicación en la conversión y conservación de energía; 3) como un reemplazo renovable de polímeros plásticos. Sin embargo, para ser un material competitivo se requiere una producción continua, sostenible y económica de CB a largo plazo a través de cultivos bacterianos controlados. De ahí que este proyecto se enfocó en obtener películas delgadas y flexibles denominadas *nanopapel de CB* por medio de un consorcio de microorganismos obtenidos de la kombucha donde se controló el tiempo de incubación; la CB producida fue purificada con un lavado sencillo usando hidróxido de sodio a bajas concentraciones. También se realizó un estudio de biodegradabilidad de los *nanopapeles de CB* a través de compostaje donde se midió cambios de peso con respecto al tiempo y en tan solo tres semanas se logró obtener una degradación del 100 % (p/p). Una vez obtenidos los *nanopapeles de CB* y las muestras degradadas, se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), donde se observa que la muestra degradada presenta una separación mayor entre sus fibras dejando ver una red entrecruzada. También se realizó una caracterización visual donde se observó cambio de color, flexibilidad al tacto y espesor con respecto al tiempo. Este estudio muestra que es factible obtener *nanopapel de CB* flexible y biodegradable en tiempos cortos. Esta información es de gran relevancia para el diseño e innovación de nuevos materiales sustentables y sostenibles que ayuden a mitigar el daño ambiental, además, por las propiedades que presenta se prevé el uso del *nanopapel de CB* en diferentes aplicaciones que puedan contribuir a disminuir el gasto energético.

PALABRAS CLAVE: Celulosa bacteriana, Nanopapel, Sustentabilidad, Biodegradabilidad.

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas se han desarrollado materiales innovadores que sean amigables con el medio ambiente a fin de mitigar los niveles de contaminación ambiental. La celulosa bacteriana (CB) es considerada una alternativa en la ingeniería de diseño como un material de carácter sostenible y sustentable que ayude a reemplazar los materiales plásticos y generar sistemas de conversión de energía.

La CB se obtiene como una biopelícula polimérica formada por monómeros de D-glucosa unidos por enlaces β-1,4-glucosídicos, la cual es obtenida por fermentación con microorganismos de diferentes géneros, pero se reporta con mayor eficiencia de producción a las bacterias de la especie *Gluconacetobacter xylinum,* esto debido a su alta aceptación de diferentes fuentes de carbono [1, 3, 13]. La CB presenta múltiples propiedades fisicoquímicas y una alta estabilidad mecánica y térmica, alta pureza, elevada cristalinidad, gran capacidad de absorción de agua, moldeabilidad, biodegradabilidad y una vez purificada no es tóxica [5, 6, 10, 12, 13, 14]. Además, a partir de la CB se pueden obtener estructuras en escala nanométrica, como nanocristales con

diámetros menores a 10 nm y longitudes que varían de 100 a 500 nm, que se extraen mediante hidrólisis química la cual modifica su estabilidad térmica y la reactividad de los nanocristales, así como también nanofibrillas formadas de zonas cristalinas y amorfas, con diámetros de 20 a 100 nm variando su longitud dependiendo el método utilizado para su extracción [13]. Estas propiedades han generado gran interés para el diseño y creación de nuevos materiales en la industria energética para diversas aplicaciones de interés, tales como los sistemas de conversión de energía nanogeneradores piezoeléctricos (PENG) a base de celulosa que recolectan y convierten la energía micromecánica a energía eléctrica de bajo grado con propiedades biodegradables y biocompatibles, a comparación de los materiales cerámicos que incorporan circonato-titanato de plomo que presentan malas propiedades mecánicas y es tóxico, lo que limita su uso en aplicaciones biomédicas. También se han creado dispositivos electrónicos portátiles y flexibles de almacenamiento de energía tales como la generación de películas que actúen como recubrimiento de nanocables de plata evitando su oxidación y manteniendo una alta conductividad y flexibilidad [9, 11, 13]. Por otra parte, se ha reportado el uso de textiles a base de celulosa con electrónica integrada y de alta conductividad para desarrollar sensores flexibles que ofrezcan la ventaja de ser biodegradables y biocompatibles, lo cual es ideal para aplicaciones biomédicas. Otro ejemplo del uso de celulosa en materiales innovadores es el *nanopapel de CB* flexible que puede ser usado para detectar movimientos diminutos del cuerpo humano, lo cual tiene potencial aplicación en electrónica y en robots inteligentes. Además se prevé el uso del nanopapel en recubrimientos en difusores ópticos, en diodos emisores de luz (LED) generando iluminación ecológica con menor gasto energético debido a que distribuye homogéneamente la luz sin perder la intensidad [9, 13].

La CB es una alternativa de sustitución a la celulosa vegetal (CV) como materia prima, debido a que presenta una elevada pureza al encontrarse libre de lignina y hemicelulosa, las cuales forman parte estructural de la CV. Para poder obtener CV pura debe someterse a arduos procesos de purificación y blanqueamiento con múltiples solventes químicos que generan una alta cantidad de residuos tóxicos y mutagénicos, además de consumir grandes cantidades de energía y agua [5].

La aplicación o uso que se de a la CB depende de sus características fisicoquímicas. Se sabe que existen factores que determinan la calidad, cantidad y morfología micro y macroscópica de las películas obtenidas [4, 13]. Entre estos factores se encuentran las condiciones como pH, temperatura, fuente de carbono y nitrógeno, tiempo de incubación, proceso de purificación así como el método de extracción de las nanopartículas y sobre todo el medio de cultivo [7]. Así un medio en estado estático genera una película gelatinosa en la interfase aire/líquido, mientras que un cultivo agitado genera gránulos irregulares [4, 12].

El presente trabajo se enfocó en la obtención de *nanopapel de CB* flexible con potencial aplicación en ingeniería energética usando un consorcio de microorganismos obtenidos del kombucha en estado estático variando el tiempo de incubación, además se caracterizó por microscopía electrónica y se determinó la biodegradabilidad del material mediante compostaje.

METODOLOGÍA

Microorganismos se utilizó un consorcio de bacterias y levaduras SCOBY (del inglés: Symbiotic Culture of Bacteria and Yeast) obtenido de kombucha.

Medio de cultivo H-S variando el tiempo de fermentación

Hestrin-Schramm (Medio H-S): 40 g/L de glucosa; 5.0 g/L, de extracto de levadura; 5.0 g/L de peptona; 2.7 g/L de fosfato disódico, Hestrin-Schramm (1954) [8]. La glucosa en solución se esterilizó por separado para evitar reacciones de Maillard.

Los cultivos se llevaron a cabo en frascos de vidrio de 1 L con diámetro de 96 mm. Los cultivos se inocularon con 10 % (v/v) de medio de arranque y 2 cm^2 de SCOBY. El pH fue ajustado a 5.0±0.1 con HCl, la incubación se realizó a 28 °C en condiciones estáticas. Los ensayos se realizaron por triplicado.

Purificación

Después de obtener las membranas de CB se llevó a cabo la purificación con NaOH al 2% (p/v) a temperatura ambiente. Se realizaron tres lavados con NaOH el primero por 72 h, el segundo por 44 h, el tercero por 24 h, seguidos de lavados con agua entre cada paso.

Lavados y secado en horno

Se realizaron lavados repetidos de las membranas con agua destilada hasta obtener un pH neutro en el agua de lavado. Posteriormente se colocaron sobre una bolsa de polipapel para llevarlas a un proceso de secado en horno a temperatura de 50° C. Una vez secos, los *nanopapeles* fueron pesados en una balanza analítica.

Biodegradación

Se utilizó uno de los *nanopapeles* obtenidos por fermentación del medio H-S después de pasar por el proceso de purificación y secado.

Se segmentó la muestra con una perforadora obteniendo 15 círculos de aproximadamente 6.1 mm de diámetro; se registró el peso inicial de cada muestra, el cual se obtuvo mediante una microbalanza analítica XP6 (Mettler-Toledo).

Se colocaron 12 muestras en composta y 3 se usaron como control en vasos de cristal, donde se adicionó 5 cm de composta orgánica de la marca *Eco sustrato* (Home Depot), y en la parte superior se colocó una gasa de algodón para evitar que la muestra se perdiera entre la composta. La muestra se colocó encima de la gasa y se cubrió con 5 cm de composta. Se humedeció cada vaso de composta con 10 mL de agua. Las tres muestras control se colocaron en vaso de cristal que contenía solamente la gasa de algodón. Todas las muestras se colocaron en una cámara de cristal a una temperatura controlada de 26º C y 42% HR.

Se realizó un muestreo para la prueba de biodegradación cada 7 días durante 28 días. Al concluir los primeros 7 días se extrajeron las muestras (CB_1, CB_2, CB_3). Las muestras fueron lavadas con agua Milli-Q y posteriormente secadas a 50° C por 10 h para remover el agua absorbida. Finalmente, las muestras obtenidas se pesaron en la microbalanza.

Caracterización visual de la membrana

Se midió el diámetro y espesor de las películas obtenidas mediante un vernier digital, el color y la transparencia de los nanopapeles se asignó mediante una escala definida, donde + (baja), ++ (media), +++ (alta).

Caracterización de nanopapel de CB por SEM

La caracterización del *nanopapel de CB* se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo JSM-5900LV (JEOL), después de realizar cuatro recubrimientos de oro, cada uno con un tiempo de 60 s en un equipo depositador de iones DENTON VACUUM LLC (DESK III). Las imágenes se obtuvieron con voltaje de 10 kv con aumentos de X=500, X=1500, X=3000, X=6000, X=10000 y X=15000, con una distancia de trabajo de WD=15 mm, usando electrones secundarios y retrodispersados. Las imágenes obtenidas se analizaron con el software Scanning Electron Microscope (JEOL).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se observa las películas de CB obtenidas a los 5 y 15 días, en un medio líquido H-S usando glucosa como fuente de carbono en condiciones estáticas.

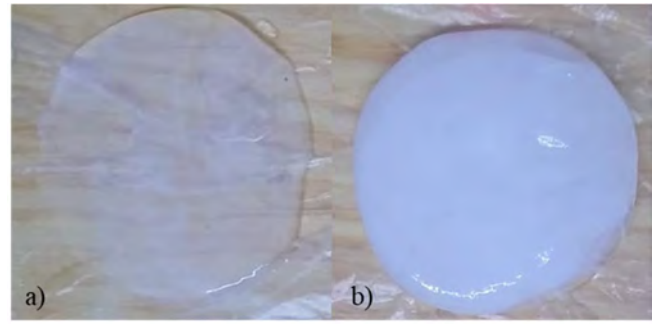


FIGURA 1. Películas purificadas de CB obtenidas del medio H-S variando el tiempo de fermentación: a) 5 y b) 15 días en cultivo estático.

Una vez secas las películas se obtuvieron *nanopapeles* después de un proceso de purificación con NaOH y secado en horno cuyas características pueden observarse en la Figura 2 y Tabla 1.

FIGURA 2. *Nanopapeles de CB obtenidos* a dos diferentes tiempos de fermentación: a) 5 y b)15 días.

El promedio en peso seco de los *nanopapeles* obtenidos del medio H-S a 5 y 15 días de fermentación fue de 0.17±0.03 g y 0.29±0.04 g respectivamente. Hernández L, (2018)[7] muestra un promedio en peso de $0.11\pm8.66\times10^{-5}$ g después de cuatro días de fermentación. Mientras que Castro M, (2015)[2] observó una producción constante de CB a partir del noveno día de fermentación, no existiendo un aumento en peso en las películas. Sin embargo se logra observar que a comparación con literatura, el presente trabajo si muestra un aumento en peso de las membranas con respecto al tiempo. Esto podría deberse a la concentración y agotamiento de glucosa utilizada ya que los autores reportan estos datos con una concentración del 2% (p/v) de glucosa, mientras que en esta investigación se usó una concentración del 4% (p/v). Otro factor que pudiera haber disminuido la producción de CB en los trabajos reportados previamente es la falta de oxígeno presente en el medio, haciendo que solo las bacterias que se encuentran en la interfase aire/ líquido sean las únicas capaces de producir CB; a comparación de los autores en el presente proyecto se usó un recipiente con el doble de capacidad y se cubrió con gasa, mientras que

Hernández L, (2018) reporta el uso de un recipiente con capacidad de 500 mL, cubrió con papel y sujeto con hule, además de reportar una temperatura de incubación de 30º C. En la Tabla 1 se observan algunas características físicas de los *nanopapeles de CB*. El *nanopapel* obtenido con menos días de fermentación presenta un color translúcido, una transparencia mayor, y es flexible al tacto, con un promedio en diámetro de 77.9 ± 3.8 mm, promedio en espesor de 0.1±0.0 mm y con textura aparentemente más lisa. Estas características del *nanopapel de CB*, son de gran relevancia por sus potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, ya que existen reportes de que este tipo de materiales de celulosa transmite alrededor del 90 % de la luz incidente, la cual es una característica importante para los difusores ópticos en la iluminación de diodos emisores de luz (LED), que al ser recubiertos con *nanopapel de celulosa* distribuyen homogéneamente la luz sin perder la intensidad. Se prevé el uso de iluminación ecológica a partir de LEDs recubiertos con *nanopapeles que* generen un bajo consumo de energía [9].

Existen investigaciones sobre la obtención de *nanopapeles de celulosa* que requieren de métodos químicos como la oxidación con TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo) catalizador con alta toxicidad y que pueden limitar el uso de los *nanopapeles* [9]. Sin embargo, el *nanopapel* generado por un consorcio de kombucha controlando el tiempo de fermentación es una innovación y aporte a la investigación, debido a que no se utilizan métodos químicos que dañen el medio ambiente, el tiempo de fermentación es relativamente corto y el uso del *nanopapel de CB* contribuiría a la disminución del gasto energético y a la creación de nuevos biomateriales.

Los *nanopapeles* obtenidos a los 15 días de fermentación presentaron una transparencia menor, fueron menos flexibles al tacto, tuvieron un promedio en diámetro de 82.5± 3.2 mm y un promedio en espesor de 0.2±0.06 mm.

Estos resultados indican que la transparencia, color y grosor de las membranas de CB dependen de las condiciones del medio, así como el tiempo de fermentación.

TABLA 1. Características físicas de los *nanopapeles de celulosa bacteriana* obtenidas en dos diferentes tiempos de fermentación. Escala + (baja), ++ (media), +++ (alta).

Características	**Tiempo de fermentación / días**	
	5	**15**
Color	Translúcido	Blanco
Transparencia	+++	+
Flexibilidad al tacto	+++	+
Espesor (mm)	0.10±0.0	0.2±0.0
Diámetro (mm)	77.9 ± 3.8	82.5± 3.2
Densidad (g/cm^3)	0.33	0.20

SEM de los nanoapapeles de CB

En las Figuras 3 y 4 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) antes y después de un proceso de purificación de los *nanopapeles* obtenidos con medio H-S. Donde se observa el consorcio de microorganismos presentes en el *nanopapel*, esto debido al uso de kombucha. Así también se logra observar las nanofibras de CB excretadas a través de los poros de los microorganismos, logrando apreciar una malla entrecruzada que podría cobrar gran relevancia para la industria eléctrica sustentable, ya que a través de redes tridimensionales se pueden cargar materiales conductores que conviertan y conserven la energía para una amplia gama de aplicaciones [9]. Además, el tamaño de poro entre las redes podría controlarse con las condiciones del medio, ya que un medio en condiciones aeróbicas presenta redes más cerradas mientras un medio con oxígeno limitado genera un mayor espacio entre las redes de fibras [4].

En la Figura 4 se observa que después de un proceso de lavado con hidróxido de sodio a bajas concentraciones no se encuentra presencia de microorganismos, aunque se observan algunas partículas que podrían deberse a residuos del mismo hidróxido de sodio, siendo este un método sencillo para la purificación de CB.

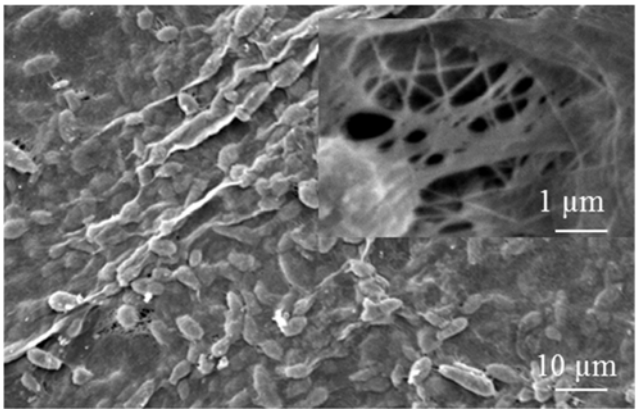


FIGURA 3. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del nanopapel de CB sin purificar.

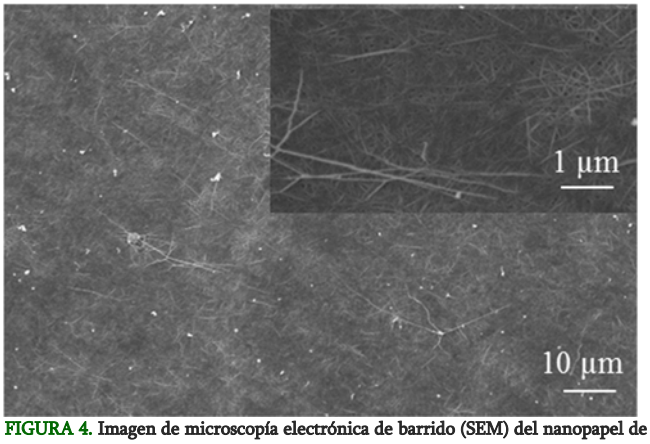


FIGURA 4. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del nanopapel de CB purificado con NaOH al 2 % (p/v).

Biodegradación

En las Figuras 5 y 6 se observa la muestra control y el *nanopapel* después de la primera semana de degradación donde claramente se puede apreciar que la muestra con una semana de degradación presenta fibras expuestas con un mayor espacio entre ellas, observándose así una malla entrecruzada de nanofibras.

El tiempo de degradación de los *nanopapeles de CB* depende de la cristalinidad de la membrana y del tratamiento previo, ya que su estructura interna presenta zonas cristalinas y amorfas observándose que las zonas amorfas presentan una mayor degradación por la disposición aleatoria de cadenas de celulosa generando que el agua penetre con mayor facilidad en la matriz polimérica ocasionando un hinchamiento y por lo tanto una ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares y finalmente generando una hidrólisis. También se sabe que el uso de tratamientos con hidróxido de sodio modifica la estructura interna de la celulosa generando mayores zonas amorfas lo cual facilita la degradación. Gonzalez y col. (2018) [4] reportan una disminución en peso a las dos semanas de degradación y una mayor degradación en aquellas películas que recibieron un pretratamiento con NaOH al 1 % (p/v).

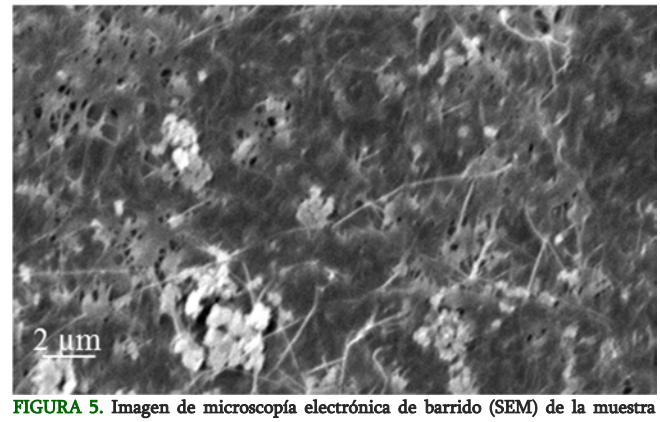


FIGURA 5. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra control de biodegradación.

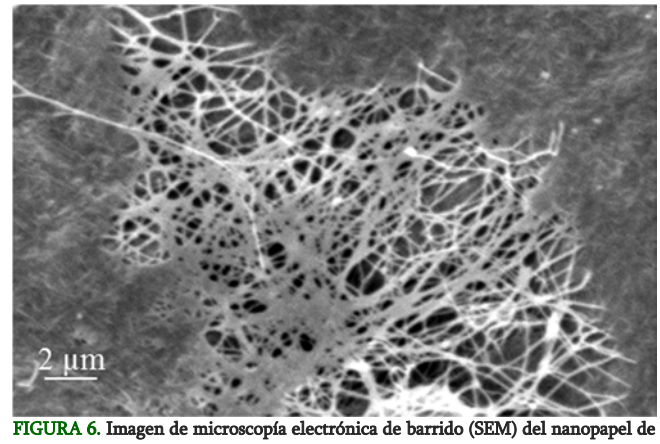


FIGURA 6. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del nanopapel de CB a una semana de biodegradación.

En la Tabla 2 se observa el tiempo de degradación de las muestras durante las cuatro semanas del estudio de biodegradación, además del promedio de degradación por semana. Los resultados muestran la pérdida total de las muestras a partir de la tercera semana, obteniendo así una degradación del 100 % (p/p).

Además, se puede ver que las muestras tratadas con composta son las que tuvieron mayor porcentaje de degradación a comparación de las muestras control que presentan una pérdida de peso mínima y por lo tanto su porcentaje de degradación es bajo, esto puede deberse a que las muestras control no se sometieron a condiciones que le permitieran la degradación [4]. Por tal razón, se puede decir que un medio con composta influye en el tiempo de degradación.

TABLA 2. Porcentaje y promedio de degradación de las muestras de CB obtenidos durante las cuatro semanas de biodegradación.

Porcentaje y promedio de degradación de las muestras de CB durante cuatro semanas		
Muestra	Tiempo (Días)	Promedio degradación por semana (%)
CB	7	37.8 ± 5.3
CB	14	77.2 ± 13.0
CB	21	100.0 ± 0.0
CB	28	100.0 ± 0.0
MC	28	4.3 ± 0.0

MC= Muestra control.

6. CONCLUSIONES

El uso del consorcio de la bebida fermentada kombucha genera CB con propiedades relevantes para aplicaciones en ingeniería energética. Controlando el tiempo de fermentación en el medio de cultivo se logró obtener *nanopapeles translúcidos de CB* con potencial aplicación como recubrimiento de difusores ópticos de luz (LED), los cuales generarían un bajo consumo de energía. También, se observó que el tiempo de fermentación influye en la flexibilidad del *nanopapel* al igual que el espesor y diámetro de la película de CB obtenido. Se obtuvo la degradación de las muestras de CB al 100 % (p/p) en tan solo tres semanas, por lo que se considera un biomaterial sustentable.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dra. Ma. Cristina Acosta García de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa por el análisis de las membranas de CB en microscopía electrónica de barrido (SEM); Guadalupe Jasmin Cruz Barrera agradece a CONAHCYT por la beca otorgada y al Posgrado en Ciencias Naturales e Ingeniería por el apoyo otorgado.

REFERENCIAS

[1] Carreño L, Caicedo L y Martínez C, *Técnicas de fermentación y aplicaciones de la celulosa bacteriana: una revisión*. Engineering and Science Journal, Vol. 8(16), pp. 307-335, 2012.

[2] Castro M, *Determinación de las condiciones de cultivo para la producción de celulosa por la bacteria nativa Gluconacetobacter medellinensis.* Universidad Pontificia Bolivariana. 2015. repository.upb.edu.co/bitstream/handle/20.500.11912/2851/Tesis%20Margarita%20Castro.pdf?sequence=1

[3] Chávez J, Martínez S, Contreras M y Escamilla E, *Celulosa bacteriana en Gluconacetobacter xylinum, biosíntesis y aplicaciones,* Tip Specialized Magazine in Chemical Biological Sciences, Vol. 7(1), pp. 18-25, 2004.

[4] González D, Valdés M, y Zerón M, *Evaluación de la factibilidad técnica de la celulosa bacteriana obtenida a partir de la kombucha como material degradable.* Universidad Anáhuac México Campus Norte, 2018.

[5] Flores J, Flores A, Torres M, Ávila M, Cota K, Martínez A, Parra F y De los santos S, *Celulosa bacteriana producida por Gluconacetobacter xylinus: una alternativa sostenible para la tala de árboles en la industria papelera,* Investigaciones y estudios UNA, Vol. 13, pp. 59-75, 2022. 10.47133/IEUNA22206b.

[6] Goh W, Rosma A, Kaur B, Fazilah A, Karim A and Bhat R, *Fermentation of black tea broth (Kombucha): Effects of sucrose concentration and fermentation time on the yield of microbial cellulose.* International Food Research Journal,Vol. 19(1), 2012.

[7] Hernández L. *Determinación de rendimiento y caracterización de la producción de celulosa bacteriana de kombucha*. Universidad Rafael Landivar, (2018).

[8] Hestrin S y Schramm M, *Synthesis of cellulose by Acetobacter xylinum: Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose*. Biochemical Journal, Vol. 58(2), 1954.

[9] Hsieh M, Koga H, Suganuma K and Nogi M, *Hazy transparent cellulose nanopaper.* Reports Scientific, Vol. 7, 2017. 10.1038/srep41590

[10] Jiménez Y, *Aplicación de la celulosa bacteriana en el diseño de productos: un camino a la sustentabilidad*. Diseño, arte y arquitectura, Vol. 11(3), pp. 41-57, 2021. 10.33324/daya.vi11.458

[11] Lei W, Jin D, Liu H, Tong Z, and Zhang H, *An Overview of Bacterial Cellulose in Flexible Electrochemical Energy Storage*. ChemSusChem Chemistry Europe, Vol. 13, 3731-3753, 2020. 10.1002/cssc.202001019.

[12] Santos S, Carbajo J and Merino F, *Celulosa bacteriana.* Research Gate, 2015. 10.13140/RG.2.1.4462.2801

[13] Teng C, Tan M, Toh J, Lim Q, Wang X, Ponsford D, Lin E, Thitsartarn W, and Tee S, *Advances in Cellulose-Based Composites for Energy*

Applications. Materials. Vol. 16, 3856, 2023. 10.3390/ma16103856

[14] Tuya J, Gutiérrez S, y Merino F, *Ensayos preliminares para producción de celulosa por bacterias aisladas de caña de azúcar,* Revista de la sociedad química de Perú, Vol. 87(2), 2021. 10.37761/rsqp.v87i2.339

Guadalupe Jasmin Cruz Barrera alumna de Posgrado en Ciencias Naturales e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Cuajimalpa en CDMX. Egresada de la carrera de Ingeniería de los alimentos de la UAM-Iztapalapa en el año 2020. Área de investigación en procesos y tecnología.

September, 2023

ID: IEC2023-074

Thermochemical energy storage at high temperatures and effects on the kinetics reaction using different inert gas

Adriana Santamaria Padilla [1], José M. Berrío Sánchez [1], and Hernando Romero-Paredes Rubio [2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en Energía y Medio Ambiente, Iztapalapa, CDMX, 09310, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Iztapalapa, CDMX, 09310, México.

Corresponding author: Hernando Romero-Paredes Rubio (e-mail: hrp@xanum.uammx).

ABSTRACT Global warming is currently one of the biggest environmental concerns worldwide. Its mitigation is a priority in most countries. This work emphasizes the importance of thermal energy storage and the ways to do it: sensible, latent, and thermochemical heat, to contribute to this. The latter is the one that presents a better performance that allows mitigating the intermittency and the day-night alternation of the solar resource. Additionally, the thermodynamic analysis of the different materials is carried out to elucidate the storage capacity as a function of the inversion temperature (equilibrium temperature) and to define the set of possible reactions for each solar technology, particularly the central tower technology. Emphasis is placed on carbonates and oxides as potential materials to meet the desired objective. Also, the factors influencing the experimental analysis were presented, according to the type of inert gas used (helium, argon, and nitrogen). The calcium carbonate was studied to describe the effects in activation energy and kinetics of reaction using different inert gas. This study got using the Arrhenius and Friedman models. For a good cost-beneficial, it is recommended to use argon as a drag gas, with an average rate conversion of 3.5 E-07 mol/s.

INDEX TERMS Calcium carbonate, Inert gas, Kinetics reaction, Thermochemical energy storage.

I. INTRODUCTION

Climate change is considered one of our most critical environmental problems. It can be defined as any significant change in the planet's climate system that lasts for decades or longer [1]. It is a global concern, and its mitigation is at the highest levels of the priorities of most countries on the globe. In addition, it threatens global food security, sustainable development, and poverty eradication. GHGs produced by human activity is the most significant driver of climate change[2,3].

Power generation contributes significant CO2 emissions and other gases to the environment, so it is essential to seek new technologies to mitigate them [1]. Solar thermal energy is an important renewable, abundant, and clean energy source. It is a resource that can be exploited and help replace fossil fuels. There are currently different technologies to use this renewable resource at its different levels of operating temperatures, as shown in **TABLE I**. Within these technologies, the most currently used for power generation are linear Fresnel collectors, central towers, parabolic troughs, dish, and parabolic troughs, also known as parabolic trough concentrators.

TABLE I.- Summary of the solar collector technologies. Adapted from [4–6]

Type	Concentration ratio	Temp. levels	Solar irradiation utilization	
			Beam	Diffuse
Flat plate collector	1	< 100 °C	Yes	Yes
Evacuated tube collector	1 - 1.2	< 120 °C	Yes	Yes
Collector heat pipes	1 – 1.3	<150 °C	Yes	Yes
Compound parabolic collector	1.1 - 5	< 200 °C	Yes	Partially
Concentrating PV	1 - 5	< 150 °C	Yes	Partially

Linear Fresnel reflector	10 - 40	< 400 °C	Yes	No
Parabolic trough collector	10 – 50	< 500 °C	Yes	No
Solar dish collector	100 – 1,000	< 1,500 °C	Yes	No
Solar tower	500 – 1,500	< 2,000 °C	Yes	No

These technologies can be classified by generations of technological development. Based on a bibliographic review and following what is reported by Y.-L. He et al.[7], the first-generation technologies are parabolic trough (PT), linear Fresnel reflector (LFR), and solar power tower (SPT). The second-generation ones are the same, only adding the parabolic dish (PD) technology. Finally, in the third generation, only the STP is considered because it has the flexibility of operation, both for the working fluids in the power cycle and for energy storage. Furthermore, that better performance can be obtained because it reaches higher temperatures than conventional systems [7–13].

High temperatures are required for the generation of electrical power, and third-generation plants require an exhaustive analysis. Efficiency is subject to thermodynamic constraints defined by the Carnot factor.

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_{amb}}{T_{abs}} \qquad (1)$$

In this equation, T_{abs} is the temperature of the solar radiation absorber, and T_{amb} is the ambient temperature. Suppose we want to calculate the efficiency of the thermal process for the global input of solar energy to the system. In that case, this global efficiency is the result of the combination of the thermal engine's efficiency and the receiver's thermal efficiency.

FIGURE 1 shows the combined efficiency as a function of the temperature of the absorber or receiver. The optimum temperature values for each technology can be observed for the different concentration factors. For example, if it has an optical system made up of a Fresnel, with a concentration factor of up to 40, it should operate with an absorber temperature of approximately 360°C. On the other hand, a central tower system operating at a concentration of 1,000 sun should operate at approximately 900°C. According to the temperature levels with which each of the technologies shown operates, the parabolic trough, parabolic dish, and power plant tower concentrators have the most significant potential to be used in power generation systems.

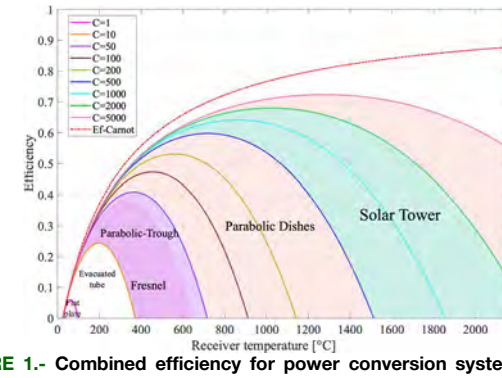


FIGURE 1.- Combined efficiency for power conversion systems using concentrating solar systems.

The handicap of the solar source is its intermittency and its day-night cycle. This characteristic causes an electrical generation dependent on the behavior of the source and, consequently, distortions in the distribution network. This disadvantage can be avoided, and various solar thermal energy storage systems have been proposed, mainly based on the sensible heat of substances. Still, those have low energy storage density. Different forms of storage are currently under study to have energy available when the solar resource is insufficient and alternate day - night and with high energy storage density. One of the most efficient systems is thermochemical energy storage. Thermochemical storage is carried out from reversible chemical reactions: endothermic and exothermic (see **Fig. 2**) Various oxides and other salts, such as carbonates, hydroxides, and hydrides, can be used for this purpose [14,15]. This thermal energy storage is under development and could be improved the efficiency of concentrating solar power plants by increasing the capacity factor.

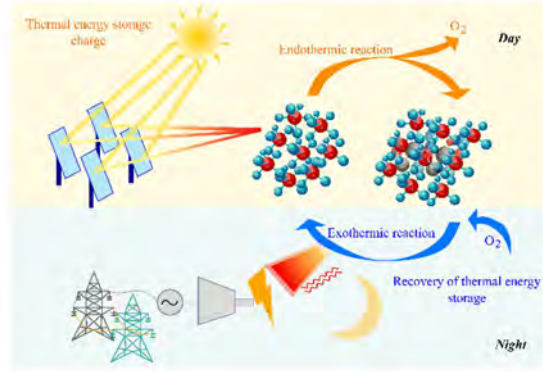
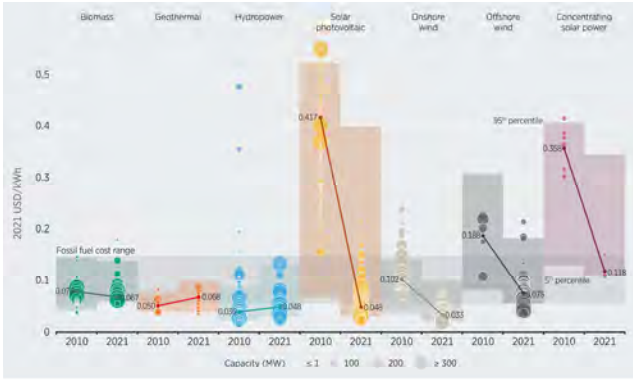


FIGURE 2.- Reversible chemical reactions.

Concentrating solar technology is becoming competitive compared to other renewable energy sources and is even within the cost spectrum of fossil fuel technologies. **FIGURE 3** shows how the generation costs (USD/kWh) have evolved

by technology compared to the costs of fossil fuels from 2010 to 2021. For the year 2021, there is a cost of 0.118 USD/kWh generated with solar concentration that is very competitive with conventional plants.



Source: IRENA Renewable Cost Database.

Note: This data is for the year of commissioning. The thick lines are the global weighted average LCOE value derived from the individual plants commissioned in each year. The LCOE is calculated with project-specific installed costs and capacity factors, while the other assumptions are detailed in Annex I. The single band represents the fossil fuel-fired power generation cost range, while the bands for each technology and year represent the 5th and 95th percentile bands for renewable projects.

FIGURE 3.- Global LCOEs from newly commissioned, utility-scale renewable power generation technologies, 2010-2021 [16]

The central tower solar thermal plants currently operate worldwide and work under two schemes. The first case, molten salts are used as heat transfer fluid and energy storage system that is coupled to a steam turbine; and second is similar to the previous case, but the power body is a gas turbine [17–20]. Under these operating schemes, the efficiencies obtained are not high enough to compete in the electricity market. Hence, there is an excellent field of opportunities to propose new arrangements of power cycles and forms of thermal energy storage that allow lower costs per kWh generated. These new arrangements are expected to increase global efficiency (solar-electrical power) and the capacity factor, that is, the hours of operation per year.

II. THERMAL ENERGY STORAGE

The storage of solar energy has been one of the main concerns for the technological development of solar power systems. For more than 40 years, various systems have been proposed that have allowed the impulse of power plants [5,21–25].

There are three forms of thermal energy storage: sensible, latent, and thermochemical heat, as shown in **Fig. 4**.

Sensible heat storage is the most mature technology. These systems use liquid or solid media to store and release energy without phase change [26]. However, the energy density is low, and there are significant energy losses during the storage stage. The heat storage capacity depends on the specific heat of the material. The sensible heat storage materials currently used in solar thermal plants are mainly thermal oil, molten salts, liquid metal, and so on. Molten salts are a storage medium with low cost, high thermal capacity, and high security. It is a technology used as a means of heat transfer and storage for energy generation in Rankine cycle central tower plants. A drawback of molten salts is the melting point, generally in the order of 200°C, and the operating temperature is <600°C [27].

Latent heat energy storage is a technology with intermediate maturity. These systems use the phase change of materials to store and release energy. However, storing gas is difficult, so this technology often uses a solid-to-liquid phase transition instead of a liquid-to-gas phase change. As a result, the energy density is higher than that of sensible heat storage systems but lower than the thermochemical energy density [28]. he main drawback of latent heat storage systems is their low thermal conductivity, which ranges between 0.2 and 0.8 W/mK [29].

Thermochemical heat storage is a technology under development and is projected as a reasonably solid alternative for reducing energy generation costs through solar concentration. This type of storage is based on the reversible chemical reaction, where a reactant A is transformed into products B + C by supplying heat in a so-called endothermic reaction. Products B and C are stored separately to be later recombined in an exothermic reaction, where they release thermal energy, which can be used, and the process is repeated.

According to the DOE, the goal of the United States of America is to reduce the costs of solar concentration and sees the use of central tower plants and systems with the highest number of storage hours as a strategy for this. It is proposed that by the year 2030, there will be a Levelized cost of 5 ¢ dollars for each kWh of energy generated and with storage of more than 12 hours [23].

Today's concentrating solar power (CSP) plants use thermal oils or molten salt as heat transfer fluid (HTF) to transfer solar heat to the power generation block. Therefore, greater efficiencies and lower costs are required to be competitive in the market with this type of system. The future concepts proposed are promising to make this type of system more efficient.

The temperatures under which a central tower CSP system operates are generally high (> 600°C). According to the Carnot principle, the higher the operating temperature, the higher the efficiency that can be achieved [30]. However, reaching high temperatures also coincides with the use of more complex and, therefore, expensive materials. That is why the importance of studying new cycles and types of storage where both objectives are achieved: greater efficiency and lower costs.

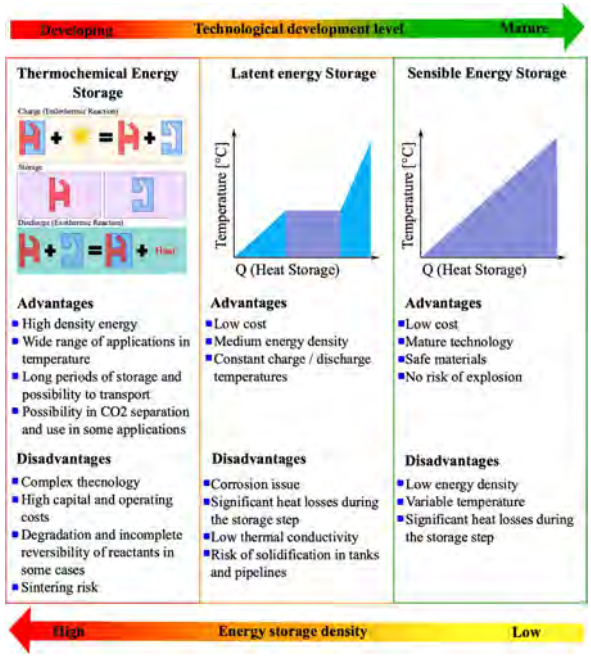


FIGURE 4.- Types of thermal energy storage. Adapted from [31]

Regarding storage, with the mixture of molten salt of FLiNaK (46.5% LiF, 11.5% NaF and 42% KF) temperatures of up to 730 °C are reached [25,32]. This temperature begins to be competitive compared to the gas turbine inlet temperature, where it has been shown that operating between 700 and 1,000 °C has a higher efficiency [33–35]. However, an energy storage system with a higher temperature and storage capacity per unit mass is required for these systems. Thermochemical storage has a high energy density compared to sensible and latent heat energy storage, as shown in **TABLE II**. The storage period is prolonged, thus increasing the plant factor and the hours of operation per year of a central tower plant.

TABLE II.- Technical characteristics of storage density [3], [36–39].

Storage technologies	Sensible energy storage	Latent energy storage	Thermochemical energy storage
Storage shape	Thermal	Thermal	Thermochemical
Efficiency (%)	50 – 90	75 – 90	75 - 100
Initial capital cost (USD/kW)	3,400 – 4,500	6,000 – 15,000	1,000 – 3,000
Energy cost (USD/kWh)	0.1 - 13	10 - 56	8 - 100
Energy storage density (kWh/m3)	25	100	~500
Energy storage density (kWh/kg)	~0.02 – 0.03	~0.05 - 1	~0.5 - 1
Storage capacity (MW)	0.1 - 300	0.1 - 300	0.1 - 300

FIGURE 5 shows the relationship between the number of storage hours versus the plant factor for different solar concentration technologies. This figure shows the importance and the need to have a new generation storage system with high efficiency. For the particular case of the central tower, it is observed that there is an average plant factor of 30% without storage, while with storage of more than 10 hours, there is a plant factor of 77%. Practically a little more than double; with this, it is possible to have a more efficient and competitive system with other technologies. However, it is still necessary to improve the efficiency of thermal storage.

FIGURE 5.- Capacity factor trends for CSP plants by direct normal irradiance and storage duration, 2010-2021 [16]

III. THERMOCHEMICAL ENERGY STORAGE

Thermochemical storage has attractive potential compared to sensible and latent heat storage systems. For example, has high energy density, storage at room temperature, long-term storage, ease of transportation and high temperature.

There are several ways to carry out thermochemical energy storage. There are three main types of reactions: solid-gas, gas-gas, and liquid-gas. However, solid-gas reactions are the most promising, as it is easier to separate a solid from a gas in a solar reactor and thus reduce operation and maintenance costs. Various compounds can be used in solid-gas reactions: carbonates, hydroxides, hydrides, oxides, and sulfates [15,40].

A fundamental parameter for the evaluation of the different compounds is the inversion temperature (T^0), which is determined from the Gibbs free energy, ΔG^0, when it is at equilibrium, which tends to zero. For this reason, it is easily estimated T^0 [41]. That is, for $\Delta G=0$, $kp = 1$, T^0 is:

$$T^0 = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} \qquad (2)$$

The inversion temperature at which reactants and products are formed simultaneously and in the same amount is vital. Likewise, the temperature ranges in which the reaction is endothermic and exothermic can be determined.

- If the temperature T> T^0, the equilibrium constant is kp > 1

Therefore, the values of ΔH^0 and ΔS^0 are positive, and consequently, the endothermic reaction is favored. That is, work energy needs to be supplied, and therefore, it is the reaction that stores energy.

- If the temperature T <T^0, the equilibrium constant is kp <1,

Therefore, it is an exothermic reaction or recombination reaction where the stored energy is released.

FIGURE 6 shows the thermal energy storage capacity (kJ/kg) as a function of the inversion temperature of a set of compounds studied using the HSC Chemistry 6 program. One of the criteria adopted was limiting the inversion temperature below 1,800 °C, per the limits imposed today by mature solar technology. It is observed that magnesium and calcium hydroxides have the best characteristics at medium temperatures. On the other hand, strontium and barium hydroxides have interesting characteristics at high temperatures, although their storage capacity is small. In the family of carbonates, calcium, strontium, barium, and lithium have the best characteristics at high temperatures, the latter being the one with the highest storage density but at a temperature of 1605 °C. Calcium, barium, and lithium hydrides have a high storage density at temperatures of 930 - 1200 °C, the latter with the highest storage capacity. Sulfates show excellent characteristics to hydroxides and carbonates at high temperatures. However, its products are highly corrosive, and handling is complex; therefore, to be used as energy storage, it is necessary to carry out a detailed analysis to discern the one best suited from all points of view. The oxides generally have a low storage density compared to the other compounds. Lithium carbonate and lithium hydride have a high storage capacity at high temperatures. In this way, there is a wide range of compounds from which to make an appropriate selection for its application in central tower solar power plants.

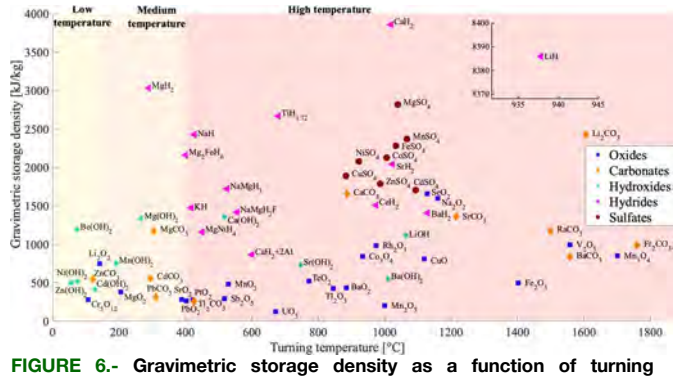


FIGURE 6.- Gravimetric storage density as a function of turning temperature.

IV. EFFECT ON THE KINETICS OF THE REACTION DUE TO THE INERT GAS USED.

In this section, the results obtained experimentally in the laboratory of solar thermochemistry (ST) of the UAM-I, Mexico, will be presented. The experiments were carried out in a TGA NETZSCH model STA 449 F3 Jupiter. It has two furnaces: one of silicon carbide (low temperature, up to 1,550°C) and one of tungsten (high temperature, up to 2,500°C), as shown in Fig. 7.

FIGURE 7.- NETZSCH unit model STA 449 F3 Jupiter assembled in the Solar Thermochemistry Laboratory UAM-I, Mexico.

There are several investigations around the world to analyze different materials for energy storage. The experimentation methodology varies for each author. However, most of the results reported in the specialized literature are through thermogravimetric TGA and DSC analysis. TGA is a technique where the mass of a compound is measured as a function of temperature or time using a temperature program and a controlled atmosphere. DSC is a technique in which the heat flow rate differential in a substance is measured based on a reference and measured as a function of temperature. At the same time, the sample is subjected to a controlled temperature program [42].

Commercial TGA equipment with DSC operates with inert gases such as Argon, Nitrogen, and Helium [42]. Depending on the material to be analyzed, it will be the

temperature required in the oven. One of the most relevant factors that influence the results obtained through this analysis is the inert gas used [43].

For example, researchers can work with inert atmospheres like helium, argon, or nitrogen. The difference in thermal conductivity (see **TABLE III**) between these gases significantly changes thermogravimetric analyses. For example, **Fig. 8** shows how the equilibrium point shifts depending on the inert gas used for calcium carbonate at the atmospheric pressure of Mexico City (0.78 bar). It is shown that using helium; the reaction is carried out at a lower temperature, followed by nitrogen and argon, which corresponds to the thermal conductivity of each gas. Unfortunately, not all authors report under what conditions the experiments were performed. Hence, this is one of the possible causes for the difference in the values reported.

TABLE III.- Thermal conductivity for inert gases W / m K [44]

Inert gas	Thermal conductivity at 20 °C
Argon	0.018
Nitrogen	0.023
Helium	0.138

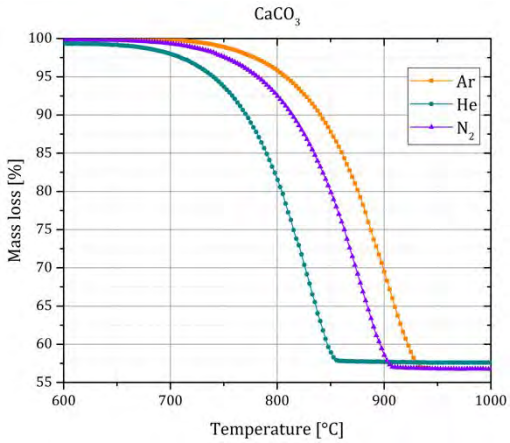


FIGURE 8.- Dissociation behavior of CaCO3 with different gases as an inert atmosphere. Praxair Ar 5.0 ultra high purity, Helium 4.5 K, and nitrogen 99.5%.

The calcium carbonate study was conducted under different inert atmospheres, as shown in **FIGURE 8**. The results were at a heating rate of 30 k/min and a purge one and a protective flow of 20 and 30 ml/min, respectively. Significant changes were observed, for which the variation of the heating rate for each inert gas was carried out in the same way as stated in **TABLE IV**.

TABLE IV.- Parameters used in the experiments for CaCO3.

Compound	$CaCO_3$
Brand and purity	Sigma-Aldrich ≥99.0%
CAS	471-34-1
Drying	Yes
Crucible used	Alumina
Average mass used [mg]	20.9 ± 0.3
Inert atmosphere	Argon (Ar) PurityPlus UAP 5.0 from Criogas purity of 99.999%
Gas flow	Purge 1 (Ar) 20 ml/min; Protective (Ar) 30 ml/min
Heating rate [K/min]	5, 10, 15, 20, 30 and 40
Maximum temperature [°C]	980

The dissociation of calcium carbonate was carried out at different heating rates to obtain its operating parameters. **FIGURE 9** shows the results obtained using Argon as a stripping gas as an example. It is observed how the equilibrium point is displaced depending on the heating rate. Likewise, the maximum dissociation rate conditions are observed in its derivative. The influence of using a different inert gas for each set of curves is shown in the **TABLE V**. It is observed that using Helium, the temperature at which the dissociation of calcium carbonate is carried out is lower. Therefore, it could indicate that the activation energy required for this reaction is lower than the other gases.

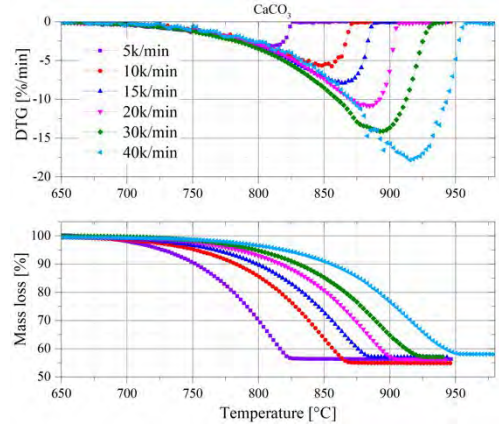


FIGURE 9.- Mass loss and derivate of dissociation of CaCO3 using argon as inert gas.

TABLE V.- Dissociation of CaCO3 obtained with each inert gas.

Inert gas	Heat rate [K/min]	Onset [°C]	Peak [°C]	Peak DTG [%/min]
Ar	5	748.8	808.3	-3.26
	10	787.1	849.6	-5.97
	15	795.6	864.6	-7.97
	20	815.7	883.8	-10.85
	30	834	893.5	-14.12
	40	861.3	916	-17.83
He	5	701.1	752.5	-3.65
	10	729.3	787.3	-6.36
	15	749.7	808.3	-9.18
	20	764.2	821.8	-11.23
	30	803.3	810.9	-19.37
	40	803.3	832.2	-21.7
N2	5	580.7	807.5	-3.19
	10	779.4	835.9	-6.07
	15	797	862.9	-8.6
	20	813.6	882.8	-10.62
	30	818.4	863.2	-16.22
	40	853	915	-19.49

Under this premise, calcium carbonate's activation energy and the frequency factor are calculated using the Arrhenius (Eq. 4) and Friedman (Eq. 5 and 6) methods on different inert atmospheres.

$$k_A(T) = A\exp\left(-Ea/RT\right) \quad (4)$$

where:
kA= the rate constant
A= pre- exponential factor or frecuency factor
Ea= activation energy [kJ / mol]
R= gas constant = 8.3145 [kJ /mol K]
T= absolute temperature, K

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\alpha)f(\alpha)\exp\left(-Ea(\alpha)/RT\right) \quad (5)$$

Derivative and then logarithm for Friedman analysis:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[A(\alpha)f(\alpha)\right] - \frac{Ea(\alpha)}{R}\frac{1}{T} \quad (6)$$

α: the degree of reaction

FIGURE 10 shows the Arrhenius analysis for calcium carbonate in different inert atmospheres. With the slope of each data set, the activation energy is obtained, and the ordinate to the origin gives us the value of the pre-exponential factor, as shown in **TABLE VI**. With this, it is observed that using nitrogen; the lowest activation energy is obtained, followed by helium and finally argon, which is associated with the thermal conductivity of each gas shown in **TABLE III**.

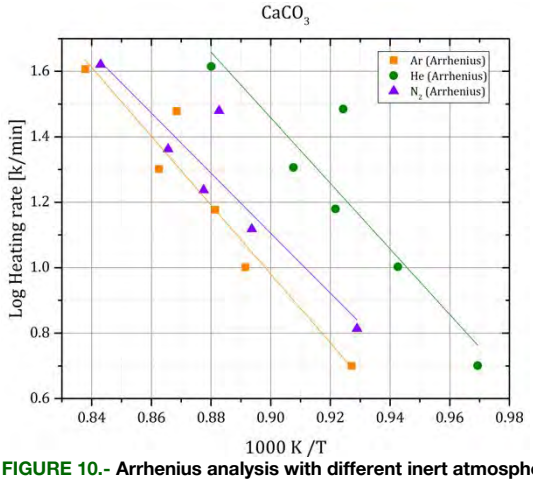


FIGURE 10.- Arrhenius analysis with different inert atmospheres

TABLE VI.- Activation energy for each compound

$CaCO_3$	Ea [kJ/mol]	±	Ea low. [kJ/mol]	Ea up[kJ/mol]	log (A/s^-1):
Ar	184.03	25.44	158.59	209.47	6.28
He	175.42	38.43	136.99	213.85	6.32
N_2	158.67	32.37	126.3	191.04	5.18

Friedman's method is a differential isoconversional model that fits conversion data concerning time as a function of temperature and degree of conversion. It is a modification of the Arrhenius model. The Friedman model allows us to graphically observe how the slope changes in each degree of conversion at different heating rates. Thus, **Fig. 11** allow observing the variation of these slopes according to the inert gas used. With helium, an improved definition of the process of chemical dissociation is obtained, followed by argon and nitrogen. With the slope obtained at each conversion degree; the activation energy variation is obtained as a function of the conversion.

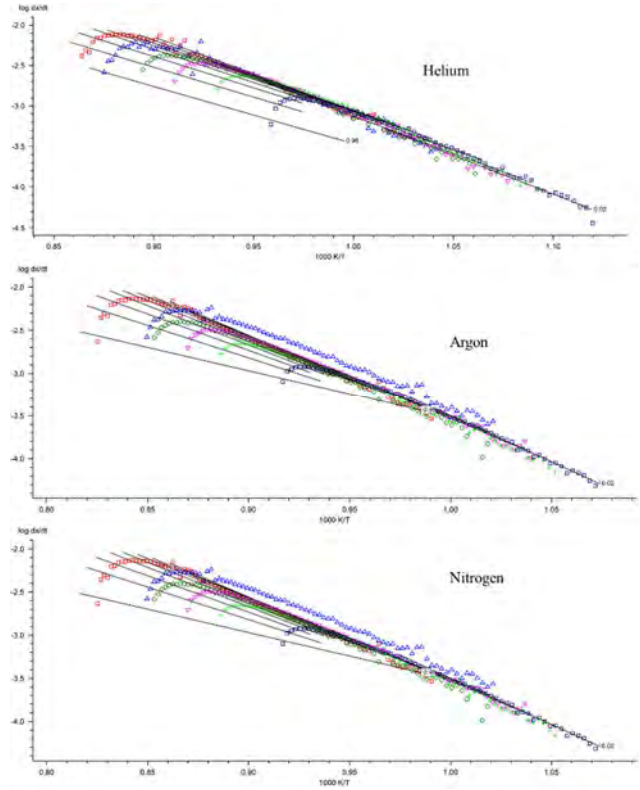


FIGURE 11.- Friedman plot with different inert gas

FIGURE 12 shows the activation energy changes with conversion, with the different drag gases used. With helium as a drag gas, the lowest activation energy is obtained. With argon and nitrogen, there is very similar behavior; in some points, they practically coincide. However, it is comparable with the Arrhenius analysis. The best results of CaCO3 dissociation are obtained with an inert helium atmosphere. Therefore, the inert gas used plays an important role.

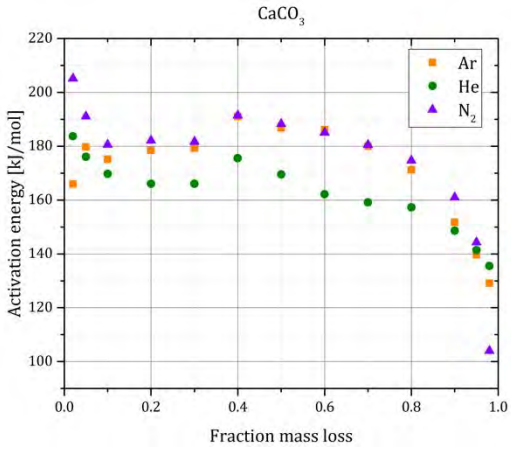


FIGURE 12.-Activation energy as a function of the conversion.

In **TABLE VII** shows the rate conversion for calcium carbonate using different inert gas and it's observed that helium has the best performance, but this is more expensive than the others. Argon and nitrogen have good results and are cheaper than helium.

In conclusion, to have a good cost-beneficial it is recommended to use argon as a drag gas, mainly because in an industrialized process, the influence of the operating costs, argon is one of the cheapest and gives good results.

TABLE VII.- Rate conversion for each inert gas used.

Heating rate [K/min]	Rate conversion [mol/s]		
	He	Ar	N_2
5	1.333E-07	1.167E-07	1.167E-07
10	2.167E-07	2.000E-07	2.000E-07
15	3.167E-07	2.833E-07	3.000E-07
20	3.833E-07	3.833E-07	3.667E-07
30	6.667E-07	5.000E-07	5.667E-07
40	7.500E-07	6.167E-07	6.667E-07
Average [mol/s]	4.111E-07	3.500E-07	3.694E-07

V. CONCLUSIONS

This article presented an overview of high-temperature thermochemical energy storage to be used in a central tower system, which is divided into three large study groups: thermal energy storage, power cycle, and solar field.

In energy storage, it arises through solid-gas reactions. The background of the various materials studied was presented, and they were classified into temperature ranges for multiple applications. **FIGURE 6** is an element that provides an overview to select and approach the interval of interest in temperature and storage capacity and perform its respective experimental and theoretical analysis.

It is necessary to advance in the solution of this new form of energy storage so that in the medium term, they can be commercialized for the new solar thermal plants.

The reaction yield and chemical kinetics are essential in selecting the materials used in the storage system. The degree of conversion in a chemical reaction's dissociation and recombination reactions is a parameter that reflects the actual storage capacity per unit of mass.

With the kinetics of the reactions, it is possible to design the appropriate solar reactor(s) for each reactive system. Effects of thermal and mass diffusion frequently modify the kinetics of the reactions. In addition, the use of different inert gases in the experimentation impacts the kinetics of the reactions, as seen in this paper. It concludes that argon is an excellent option for thinking on a large scale because it has a high performance and low cost.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support received through the support scholarship by CONAHCYT with number 814358 and 1266217.

REFERENCES

[1] IEA. CO2 Emissions in 2022. CO2 Emiss 2022 2023. https://doi.org/10.1787/12ad1e1a-en.

[2] FAO. Cambio climático 2017. http://www.fao.org/climate-change/es/.

[3] Zhao J, Liu H, Sun W. How proactive environmental strategy facilitates environmental reputation: Roles of green human resource management and discretionary slack. Sustain 2020;12. https://doi.org/10.3390/su12030763.

[4] Purohit I, Finance I, Ifc C, Group WB, Delhi N. Solar Thermal Power Generation. Elsevier Inc.; 2019. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11865-2.

[5] Kasaeian A, Bellos E, Shamaeizadeh A, Tzivanidis C. Solar-driven polygeneration systems: Recent progress and outlook. Appl Energy 2020;264:114764. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114764.

[6] Shahabuddin M, Alim MA, Alam T, Mofijur M, Ahmed SF, Perkins G. A critical review on the development and challenges of concentrated solar power technologies. Sustain Energy Technol Assessments 2021;47:101434. https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101434.

[7] He Y, Qiu Y, Wang K, Yuan F, Wang W, Li M. Perspective of concentrating solar power. Energy 2020;198:117373. https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117373.

[8] Turchi CS, Stekli J, Bueno PC. Concentrating solar power. Elsevier Ltd; 2017.

https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100804-1.00011-6.

[9] Merchán RP, Santos MJ, Medina A, Calvo Hernández A. High temperature central tower plants for concentrated solar power: 2021 overview. Renew Sustain Energy Rev 2022;155:111828. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111828.

[10] Steinmann WD. Thermal energy storage systems for concentrating solar power (CSP) technology. Woodhead Publishing Limited; 2015. https://doi.org/10.1533/9781782420965.4.511.

[11] Neises T, Turchi C. Supercritical carbon dioxide power cycle design and configuration optimization to minimize levelized cost of energy of molten salt power towers operating at 650 °C. Sol Energy 2019;181:27–36. https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.01.078.

[12] Flamant G, Grange B, Wheeldon J, Siros F, Valentin B, Bataille F, et al. Opportunities and challenges in using particle circulation loops for concentrated solar power applications. Prog Energy Combust Sci 2023;94. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101056.

[13] Huili Z, Jan B, Shuo L, Raf D, Yimin D. Power Generation upon Demand by Using Thermal Energy Storage in Concentrated Solar Power Plants: Recent Developments. 2021 5th Int Conf Power Energy Eng ICPEE 2021 2021:96–102. https://doi.org/10.1109/ICPEE54380.2021.9662531.

[14] Romero M, Steinfeld A. Concentrating solar thermal power and thermochemical fuels. Energy Environ Sci 2012;5:9234–45. https://doi.org/10.1039/c2ee21275g.

[15] Zhang H, Huys K, Baeyens J, Degrève J, Kong W, Lv Y. Thermochemical Energy Storage for Power Generation on Demand. Energy Technol 2016;4:341–52. https://doi.org/10.1002/ente.201500261.

[16] International Renewable Energy Agency. Renewable Power Generation Costs in 2021. 2022.

[17] Palacios A, Barreneche C, Navarro ME, Ding Y. Thermal energy storage technologies for concentrated solar power – A review from a materials perspective. Renew Energy 2020;156:1244–65. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.127.

[18] Li X, Jin J, Yang D, Xu N, Wang Y, Mi X. Comparison of tower and trough solar thermal power plant efficiencies in different regions of China based on SAM simulation. AIP Conf Proc 2019;2126. https://doi.org/10.1063/1.5117545.

[19] Kang Q, Dewil R, Degrève J, Baeyens J, Zhang H. Energy analysis of a particle suspension solar combined cycle power plant. Energy Convers Manag 2018;163:292–303. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.067.

[20] Mehos M, Turchi C, Vidal J, Wagner M, Ma Z, Ho C, et al. Concentrating Solar Power Gen3 Demonstration Roadmap 2017.

[21] Silvi C. Italian contribution to CSP with flat or almost flat reflectors. 30th ISES Bienn Sol World Congr 2011, SWC 2011 2011;2:952–62. https://doi.org/10.18086/swc.2011.06.12.

[22] Consejería de Economía y Hacienda, organización Dirección General de Industria E y MF de la E de la C de M. Guía técnica de la energía Solar Termoeléctrica. 2012.

[23] US Department of Energy. Solar Research Spotlight: Concentrating Solar- Thermal Power. 2018.

[24] Kildahl H, Jiang Z, Palacios A, Song C, Zhang X, Zheng H, et al. Thermal and Thermochemical Energy Conversion and Storage. ACS Symp Ser 2020;1364:257–301. https://doi.org/10.1021/bk-2020-1364.ch010.

[25] Boretti A, Castelletto S. High-temperature molten-salt thermal energy storage and advanced-Ultra-supercritical power cycles. J Energy Storage 2021;42:103143. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103143.

[26] Khare S, Dell'Amico M, Knight C, McGarry S. Selection of materials for high temperature sensible energy storage. Sol Energy Mater Sol Cells 2013;115:114–22. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.03.009.

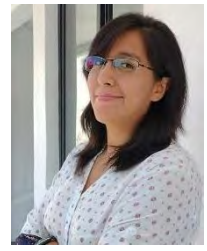
[27] Boretti A, Castelletto S. High-temperature molten-salt thermal energy storage and advanced-Ultra-supercritical power cycles. J Energy Storage 2021;42:103143. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103143.

[28] André L, Abanades S, Flamant G. Screening of thermochemical systems based on solid-gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage. Renew Sustain Energy Rev 2016;64:703–15. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.043.

[29] Zhang H, Baeyens J, Cáceres G, Degrève J, Lv Y. Thermal energy storage: Recent developments and practical aspects. Prog Energy Combust Sci 2016;53:1–40. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.10.003.

[30] Çengel, Yunus A. Boles, Michael A. Kanoğlu M. Thermodynamics an Engineering Approach. Ninth

edit. 2019.
[31] Yan Y, Wang K, Clough PT, Anthony EJ. Developments in calcium/chemical looping and metal oxide redox cycles for high-temperature thermochemical energy storage: A review. Fuel Process Technol 2020;199:106280. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106280.
[32] Ding W, Bauer T. Progress in Research and Development of Molten Chloride Salt Technology for Next Generation Concentrated Solar Power Plants. Engineering 2021;7:334–47. https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.06.027.
[33] Sun E, Xu J, Li M, Li H, Liu C, Xie J. Synergetics: The cooperative phenomenon in multi-compressions S-CO2 power cycles. Energy Convers Manag X 2020;7:100042. https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100042.
[34] Chen R, Romero M, González-Aguilar J, Rovense F, Rao Z, Liao S. Design and off-design performance comparison of supercritical carbon dioxide Brayton cycles for particle-based high temperature concentrating solar power plants. Energy Convers Manag 2021;232. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.113870.
[35] Linares JI, Montes MJ, Cantizano A, Sánchez C. A novel supercritical CO2 recompression Brayton power cycle for power tower concentrating solar plants. Appl Energy 2020;263:114644. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114644.
[36] Pitz-Paal R. Concentrating Solar Power. Elsevier Ltd; 2020. https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102886-5.00019-0.
[37] Solar PayBack. CALOR SOLAR PARA LA INDUSTRIA MÉXICO 2018.
[38] Instituto Mexicano del Petróleo. Energía termosolar 2018. Sener 2018;I:83.
[39] Wu S, Zhou C, Doroodchi E, Nellore R, Moghtaderi B. A review on high-temperature thermochemical energy storage based on metal oxides redox cycle. Energy Convers Manag 2018;168:421–53. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.017.
[40] André L, Abanades S. Recent advances in thermochemical energy storage via solid–gas reversible reactions at high temperature. Energies 2020;13. https://doi.org/10.3390/en13225859.
[41] Gibbs Energy Determines the Direction of Spontaneity at Constant Pressure and Temperature 2020. https://chem.libretexts.org/@go/page/14489.
[42] Menczel JD, Prime RB, editors. Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications. Wiley; 2009.
[43] Gilen A, Netzsch. Part 2 Sample Preparation Influencing Factors How to Setup an STA Measurement. Netzsch 2020. https://vimeo.com/482969605 (accessed November 17, 2020).
[44] Prime RB, Bair HE, Gallagher PK. THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA). Therm. Anal. Polym. Fundam. Appl., 2009, p. 241–317.



ADRIANA SANTAMARIA PADILLA. She was born in Mexico City on August 15, 1993. Is Energy Engineering from Autonomous Metropolitan University Iztapalapa (UAM-I), Mexico City, Mexico, in September 2016, Master's degree in Energy and Environment in May 2019 at the same Institution.
She is a Ph.D. student in Energy and Environment at UAM-I. She works on thermochemical energy storage for solar tower power plants and energy efficiency as cogeneration systems.

JOSÉ MIGUEL BERRÍO SÁNCHEZ. Born in Cúcuta, Colombia on January 23, 1990. Is Chemical Engineering from Industrial University of Santander, Bucaramanga, Santander, Colombia in 2012. Master's degree in chemical engineering in 2016 at the same institution. He is currently a Ph.D. student in Energy and Environment at Autonomous Metropolitan University Iztapalapa (UAM-I), Mexico City, Mexico. He works on thermochemical energy storage materials.

HERNANDO ROMERO-PAREDES RUBIO. Born in Mexico City, February 5, 1953. Is Industrial Chemical Engineering from ESIQIE-IPN, 1975. Diplomat in Solar Energy and Diplomat in Advanced Studies in Thermodynamics of High Temperatures, and PhD in Energy from University of Perpignan Via Domitia, Perpignan, France, 1979, 1981 respectively. He works on solar thermochemical processes and energy efficiency in industrial and commercial sectors.

He is currently Research Professor Titular “C” at UAM-I, Dept. of Processes and Hydraulic Engineering, Energy Resources Eng. Group since 1982.

Prof. Dr. Romero-Paredes is a member of the National Association of Solar Energy since 1982. He is a founding member of the Mexican Hydrogen Society June 1999. He is a member of the International Solar Energy Society since 1992. He is a founding member of Cogenera México AC Association, April 2013.

September 2023

ID: IEC2023-077

A review of promising carbonate and oxide composites for thermochemical energy storage

José M. Berrío-Sánchez[1], Adriana Santamaria-Padilla[1], Hernando Romero-Paredes Rubio[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en Energía y Medio Ambiente, Iztapalapa, CDMX, 09310, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Iztapalapa, CDMX, 09310, México

Corresponding author: Hernando Romero – Paredes R. (e-mail: hrp@xanum.uam.mx)

ABSTRACT Thermal energy storage (TES) is a technology that can make more efficient performance of concentrated solar power (CSP) plants, extending the operation time that is reduced by the intermittency and cyclicity of the solar energy. In a specific case, thermochemical storage (TCS) allows a high capacity to accumulate energy longer than latent or sensible heat storage technologies. Carbonates and metal oxides are promising materials because they have a high energy density, but they present sintering and agglomeration problems in the recombination stage of their reaction cycles. In the last studies, composites have been developed to improve the properties of their pure components and reduce these phenomena that affect conversion and storage. This work presents how the study of the recombination stage of reaction cycles on carbonate ($CaCO_3$, $SrCO_3$) and metal oxide (Co_3O_4, CuO) composites can contribute to the understanding of catalytic processes involved in reversible reactions for TCS systems over 600°C. Composites based on oxides and carbonates such as Co_3O_4 doped with $LiCoO_2$ (423.8 kJ/kg), CuO supported on YSZ (615 kJ/kg) in the case of oxides and SrO stabilized with MgO (810 kJ/kg), CaO doped with Mg and Mn (1574 kJ/kg), CaO supported on Ca_2MnO_4 (1834 kJ/kg) and $CaCO_3$ doped with Ti, Al and Mg (1132 kJ/kg) in the case of carbonates, have promising characteristics to be candidates for thermochemical energy storage.

INDEX TERMS Thermochemical energy storage, composites, sintering. Solar energy storage.

I. INTRODUCTION

Thermal energy storage has emerged as a solution to the existing problem of solar energy use, which presents alternating solar irradiance, low efficiency in solar concentrator technologies, and high operating costs [1,2]. Among the storage technologies is the development of thermochemical systems that allow a high energy storage capacity and for a longer time than other technologies currently used for these purposes [3,4]. One of the main problems in materials is presented in reversible reaction cycles since sintering and agglomeration decrease the conversion and reduce the efficiency of the energy storage process [5].

Among the most studied and promising materials are oxides, e.g., Mn, Co, and Cu oxides [6]. On the other hand, carbonates present a great potential to be used in the thermochemical storage of solar energy due to their gravimetric energy density and operating temperatures. In relation to both cases, the results obtained with the doping of pure materials show that in the search to avoid or reduce the problems of grain size, porosity, agglomeration, and sintering, it has been possible to improve the stability in reactive cycles with the contrast of the reduction of the potential energy storage capacity of the material with respect to its precursors [7,8].

With the purpose of determining promising materials for thermochemical solar energy storage systems, a state-of-the-art study has been carried out focusing on composites based on oxides and carbonates and the problems presented in the recombination stage of their reversible reaction cycles, considering their energy storage density, number of cycles and its application in solar concentrator plants.

A. Thermochemical energy storage

The process of thermochemical storage is shown in **FIGURE 1**, where A is the thermochemical material that absorbs energy in the form of heat and dissociates into two components, B and C (solid and gas), that are stored separately. The reverse reaction occurs when B and C

recombine, A is formed again, and energy is released. The storage capacity depends on the heat of the reaction in the formation of A [9].

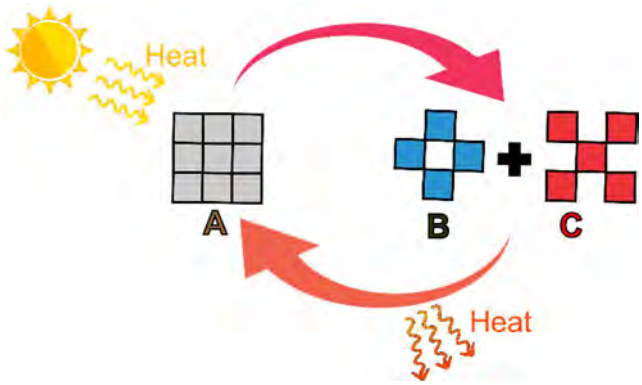


FIGURE 1. Process involved in a thermochemical solar energy storage cycle.

B. Sintering and agglomeration

Agglomeration is produced by the grouping of particles due to temperature or humidity conditions that lead to a decrease in the surface area and porosity of the material, which does not allow greater gas diffusion through the interstitial sites of the solid [10]. On the other hand, sintering is the densification of the solid product of chemical and physical adsorption phenomena, whereby, the diameters and pore volume decrease, the solid becomes more compact and reduces its surface area which causes a decrease of the active sites.

Both problems affect the stability of the materials in the reactive cycles causing a decrease in the conversion percentage and energy storage capacity, which leads to a loss of efficiency in the process. To avoid or reduce the effects of sintering and agglomeration in the recombination reaction, composite materials have been developed from different synthesis methods and combinations of compounds, modifying their properties, and improving the final stability in the reversible reaction cycles [11].

II. THERMOCHEMICAL STORAGE MATERIAL CANDIDATES

In the choice of thermochemical material, the following criteria are considered:

- Reaction temperature and pressure conditions
- Reaction kinetics
- No side reactions
- Energy storage density
- Reversible reactions (conversion yield)
- Cost and availability
- Environmental impact
- toxicity and Corrosiveness

A. Metal oxides

Metal oxides exhibit reduction/oxidation reactions: in the reduction stage, energy is absorbed and in the oxidation stage, energy is released. One of the advantages of oxides is the use of air as a reactive and heat transfer fluid [12]. The problems with these compounds are mainly related to their decreased stability due to sintering and agglomeration [13,14], which lead to loss of pore volume, decreased gas diffusion in oxidation and low conversion rates.

Therefore, composites are shown as a solution to overcome this problem. Researchers have proposed different combinations of materials to improve their performance and reactivity properties. The Mn_2O_3 composite doped with SiO_2 allowed achieving stability in 100 cycles favoring the diffusion of O_2 in the oxidation reaction [15]. Regarding cobalt, upon recombination a Co_3O_4 layer is formed acting as a barrier which decreases the interaction of CoO with O_2 [16], but the inclusion of a second metal acts as an active site for oxygen chemisorption, consequently increasing the reactivity of CoO and reducing the dissociation temperature of Co_3O_4 [14]. Composites of Co_3O_4 with Ni, Cu, Mg and Na have been synthesized, but in this study the pure compound had higher conversion than their combinations [17], demonstrating how important it is to determine the properties of the compound or element to be combined.

With the Co_3O_4-based composite with $LiCoO_2$ synthesized by Wu et al. it was possible to decrease the temperatures of the reduction/oxidation cycles and increase the reaction rate in addition to obtaining higher stability with respect to pure Co_3O_4 [18]. Some promising composites are shown in **TABLE I**. The $Co_{2.4}Ni_{0.6}O_4$ composite with an addition of SiO_2 allowed to improve the stability of cobalt up to 100 cycles with a 59% conversion, due to its uniform distribution of the particles and the decrease of sintering [11].

On the other hand, the study by Chadda et al. on CuO indicated that the higher the gas flow rate and the higher the temperature, in 20 cycles a conversion of more than 90% was achieved [19]. In CuO redox cycles it is necessary to control the temperature conditions to avoid the sintering phenomenon and thus increase the percentage of conversion in oxidation [20], likewise, CuO shows a faster reduction

compared to Co_3O_4, Mn_2O_3 and Fe_2O_3 [21]. Different studies have been performed with CuO supported on various compounds which exhibit higher stability than pure CuO in reduction/oxidation cycles. The research of Gigantino et al. on CuO supported on YSZ, where YSZ is Y_2O_3-stabilized ZrO_2, who obtained a gravimetric energy storage density of 615 kJ/kg, is to be pointed out [13,22,23].

TABLE I. Promising materials for thermochemical energy storage systems.

Material	Dg[a] [kJ/kg]	Td[b] [°C]	Tr[c] [°C]	Reactive cycles	Reference
Co_3O_4 / $LiCoO_2$	423.8	1000	700	30	[18]
CuO / YSZ	615	1050	950	100	[22]
SrO / MgO	810	1000	1000	100	[24]
$SrCO_3$ / SrYSZ	777.8	1235	1150	45	[25]
CaO / Mg-Mn	1574	800	800	60	[26]
CaO / Ca_2MnO_4	1834	725	700	60	[27]
$CaCO_3$ / TiO_2-$Al(NO_3)_3$-$MgCl_2$	1132	800	750	100	[28]
CaCO3/Graphite	1313	1050	900	50	[29]
CaCO3/Al-Fe	1248	900	700	50	[30]
CaCO3/Ce-Co-Mn	1144	700	700	20	[31]
SrCO3/MgO	1295	1137	1096	4	[32]

[a]Dg: Gravimetric energy storage density

[b]Td: Dissociation temperature

[c]Tr: Recombination temperature

B. Carbonates

$CaCO_3$ is abundant in nature, which represents higher availability and low cost, but its main drawback is the deactivation of CaO by sintering during its reactive cycles [33]; a problem also presented by SrO which decreases its conversion to $SrCO_3$ in the first calcination/carbonation cycles [32,34]. However, $CaCO_3$ and $SrCO_3$ carbonates are promising materials due to their high energy density and operating temperature [35].

Several research have been developed to counteract these phenomena, André and Abanadés explained that the inclusion of metals e.g., Cu, Mn, Fe, Co, or Cr allows to increase the energy storage density compared to pure materials [36]. Ca_2SiO_4 has been used as a polymorphic spacer for CaO which greatly favors the reduction of sintering phenomenon [37]. Combinations of CaO with MnO_2 and MgO presented higher CO_2 adsorption capacity in 50 cycles with conversions of 79% and 76% [38]. Other reported studies indicate gravimetric energy storage density values of 1574 kJ/kg in 60 cycles [26], 1834 kJ/kg in 60 cycles [27], 1313 kJ/kg in 50 cycles [29], 800 kJ/kg in 30 cycles [39], 1144 kJ/kg in 20 cycles [31], 1132 kJ/kg in 100 cycles [28] and . These studies allow inferring that the storage capacity is not only affected by sintering and agglomeration phenomena, but there are also other factors to consider, and that, to date, it has not been possible to obtain better reversibility performances of the reactions. **TABLE I** shows promising composites based on carbonates considering their application in CSP plants.

Concerning $SrCO_3$, studies such as the one conducted by Bagherisereshki et al. have allowed to know that to prevent sintering it is possible to add an inert compound or element with higher thermal stability and that the particle size does not influence the carbonation of SrO [5]. Energy storage density has been reported with values of 778 kJ/kg in 45 cycles for SrO supported $SrZrO_3$ and SrYSZ [25], 810 kJ/kg in SrO stabilized with MgO in 100 cycles [24], 400 kJ/kg in SrO/Al_2O_3 in 15 cycles [40,41], and 1295 kJ/kg in $SrCO_3$-MgO [32]. The composites listed as promising have been chosen considering the conditions at which the experiments were carried out and their stability in reactive calcination/carbonation cycles.

III. CONCLUSION

This paper presented state-of-the-art research on composite materials based on oxides and carbonates for use in thermochemical energy storage systems under operating conditions of concentrated solar power plants. The selection criteria for the materials selected was its gravimetric energy storage density and stability in its reactive cycles. At present, materials with a significant reduction of sintering and agglomeration have not been developed, so a study focused on these phenomena would allow an important advance in new materials with improved reversibility and efficiency in the storage process.

Oxides and carbonates have a high energy storage capacity with different characteristics between the two groups that make them promise but not a cost-effective solution yet. Oxides have an environmental advantage because of the gases used and generated, in contrast, they have low reversibility and in the case of cobalt oxide, high cost and toxicity. In the reversible reactions of carbonates, CO_2 is produced and although in the carbonation reaction it is captured again, it does not reduce the possibility of risk in its storage or its

possible release into the atmosphere. These particularities hinder the use of these materials in thermochemical systems.

Research is currently developing in the study of new materials to improve the operating conditions, reaction kinetics and reversibility of the reactive cycles in order to obtain greater efficiency in thermochemical energy storage systems, nevertheless, it is possible to highlight some composites with promising results such as Co_3O_4 doped with $LiCoO_2$, CuO/YSZ in the case of oxides and SrO stabilized with MgO, $SrCO_3$/SrYSZ, CaO doped with Mg-Mn, CaO supported on Ca_2MnO_4 and $CaCO_3$ doped with Ti, Al, and Mg; which show better performance and stability than their pure precursor compounds.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support received through the support scholarship by CONAHCYT with number 1266217 and 814358.

REFERENCES

[1] A. Steinfeld, R. Palumbo, Solar Thermochemical Process Technology, in: R.A.B.T.-E. of P.S. and T. (Third E. Meyers (Ed.), Academic Press, New York, 2003: pp. 237–256. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00698-0.

[2] H. Jarimi, D. Aydin, Z. Yanan, G. Ozankaya, X. Chen, S. Riffat, Review on the recent progress of thermochemical materials and processes for solar thermal energy storage and industrial waste heat recovery, Int. J. Low-Carbon Technol. 14 (2019) 44.

[3] T. Yan, R.Z. Wang, T.X. Li, L.W. Wang, I.T. Fred, A review of promising candidate reactions for chemical heat storage, Renew. Sustain. Energy Rev. 43 (2015) 13–31. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.015.

[4] X. Peng, T.W. Root, C.T. Maravelias, Storing solar energy with chemistry: the role of thermochemical storage in concentrating solar power, Green Chem. 19 (2017) 2427–2438. https://doi.org/10.1039/C7GC00023E.

[5] E. Bagherisereshki, J. Tran, F. Lei, N. AuYeung, Investigation into SrO/SrCO3 for high temperature thermochemical energy storage, Sol. Energy. 160 (2018) 85–93. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.11.073.

[6] H.B. Dizaji, H. Hosseini, A review of material screening in pure and mixed-metal oxide thermochemical energy storage (TCES) systems for concentrated solar power (CSP) applications, Renew. Sustain. Energy Rev. 98 (2018) 9–26. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.004.

[7] C. Aslan, A.O. Kalpakli, Formation mechanism of strontium cobaltite containing equimolar amounts of Sr and Co from SrCO3 and Co3O4, Thermochim. Acta. 710 (2022) 179179. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179179.

[8] B. Wang, Z. Wang, B. Dou, Y. Ma, Y. Liang, The investigation of SrCoO3-δ perovskite doping cobalt oxide thermochemical energy storage system, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 136 (2022) 104406. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104406.

[9] A.H. Abedin, M.A. Rosen, A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems, Open Renew. Energy J. 4 (2011) 42–46.

[10] H. Wu, F. Salles, Z. Zajac, A Critical Review of Solid Materials for Low-Temperature Thermochemical Storage of Solar Energy Based on Solid-Vapour Adsorption in View of Space Heating Uses, Molecules. 24 (2019) 945.

[11] Y. Portilla-Nieto, K. Vidal, M. Hernaiz, E. Aranzabe, S. Doppiu, E. Palomo del Barrio, Development and stabilization of Co2.4Ni0.6O4 material for long-term thermochemical energy storage, J. Energy Storage. 52 (2022) 104876. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104876.

[12] S. Wu, C. Zhou, E. Doroodchi, R. Nellore, B. Moghtaderi, A Review on High-Temperature Thermochemical Energy Storage Based on Metal Oxides Redox Cycle, Energy Convers. Manag. 168 (2018) 421.

[13] M. Silakhori, M. Jafarian, M. Arjomandi, G.J. Nathan, Thermogravimetric analysis of Cu, Mn, Co, and Pb oxides for thermochemical energy storage, J. Energy Storage. 23 (2019) 138–147. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2019.03.008.

[14] B. Wong, Thermochemical heat storage for

concentrated solar power: Phase II Final Report, United States, 2011. https://doi.org/10.2172/1039304.

[15] D. Bielsa, M. Oregui, P.L. Arias, New insights into Mn2O3 based metal oxide granulation technique with enhanced chemical and mechanical stability for thermochemical energy storage in packed bed reactors, Sol. Energy. 241 (2022) 248–261. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.06.010.

[16] K.J. Albrecht, G.S. Jackson, R.J. Braun, Evaluating thermodynamic performance limits of thermochemical energy storage subsystems using reactive perovskite oxide particles for concentrating solar power, Sol. Energy. 167 (2018) 179–193. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.03.078.

[17] C. Agrafiotis, M. Roeb, M. Schmücker, C. Sattler, Exploitation of thermochemical cycles based on solid oxide redox systems for thermochemical storage of solar heat. Part 1: Testing of cobalt oxide-based powders, Sol. Energy. 102 (2014) 189–211. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.12.032.

[18] R. Wu, L. Deng, H. Huang, M. Kubota, N. Kobayashi, Exploration of LiCoO2-doped cobalt oxide composite for thermochemical energy storage at high temperature, J. Energy Storage. 55 (2022) 105774. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105774.

[19] D. Chadda, J.D. Ford, M.A. Fahim, Chemical Energy Storage by the Reaction Cycle CuO/Cu2O, Int. J. Energy Res. 13 (1989) 63.

[20] E. Alonso, C. Pérez-Rábago, J. Licurgo, E. Fuentealba, C.A. Estrada, First experimental studies of solar redox reactions of copper oxides for thermochemical energy storage, Sol. Energy. 115 (2015) 297–305. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.03.005.

[21] T. Block, M. Schmücker, Metal Oxides for Thermochemical Energy Storage: A Comparison of Several Metal Oxide Systems, Sol. Energy. 126 (2016) 195.

[22] M. Gigantino, S. Sas Brunser, A. Steinfeld, High-Temperature Thermochemical Heat Storage via the CuO/Cu2O Redox Cycle: From Material Synthesis to Packed-Bed Reactor Engineering and Cyclic Operation, Energy & Fuels. 34 (2020) 16772–16782. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02572.

[23] D. Yilmaz, E. Darwish, H. Leion, Thermochemical energy storage performance of copper oxides: Effect of support materials, J. Energy Storage. 32 (2020) 102012. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102012.

[24] M. Gigantino, D. Kiwic, A. Steinfeld, Thermochemical Energy Storage via Isothermal Carbonation-Calcination Cycles of MgO-Stabilized SrO in the Range of 1000–1100 °C, Sol. Energy. 188 (2019) 720.

[25] N.R. Rhodes, A. Barde, K. Randhir, L. Li, D.W. Hahn, R. Mei, J.F. Klausner, N. AuYeung, Solar Thermochemical Energy Storage Through Carbonation Cycles of SrCO3/SrO Supported on SrZrO3, ChemSusChem. 8 (2015) 3793–3798. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cssc.201501023.

[26] H. Liu, J. Zhang, J. Wei, Mn and Mg synergistically stabilized CaO as an effective thermochemical material for solar energy storage, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 252 (2023) 112202. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112202.

[27] Y. Hu, W. He, J. Cao, G. Cheng, R. Fu, L. Huang, Decorating CaO with dark Ca2MnO4 for direct solar thermal conversion and stable thermochemical energy storage, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 248 (2022) 111977. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111977.

[28] X.K. Tian, S.C. Lin, J. Yan, C.Y. Zhao, Improved durability in thermochemical energy storage using Ti/Al/Mg Co-doped Calcium-based composites with hierarchical Meso/Micro pore structures, Chem. Eng. J. 450 (2022) 138142. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138142.

[29] R. Han, J. Gao, S. Wei, Y. Su, F. Sun, G. Zhao, Y. Qin, Strongly coupled calcium carbonate/antioxidative graphite nanosheets composites with high cycling stability for thermochemical energy storage, Appl. Energy. 231 (2018) 412–422. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.20

18.09.142.

[30] C. Song, X. Liu, H. Zheng, C. Bao, L. Teng, Y. Da, F. Jiang, C. Li, Y. Li, Y. Xuan, Y. Ding, Decomposition kinetics of Al- and Fe-doped calcium carbonate particles with improved solar absorbance and cycle stability, Chem. Eng. J. 406 (2021) 126282. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126282.

[31] Y. Da, J. Zhou, Multi-doping strategy modified calcium-based materials for improving the performance of direct solar-driven calcium looping thermochemical energy storage, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 238 (2022) 111613. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111613.

[32] L. André, S. Abanades, Evaluation and performances comparison of calcium, strontium and barium carbonates during calcination/carbonation reactions for solar thermochemical energy storage, J. Energy Storage. 13 (2017) 193–205. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2017.07.014.

[33] Z. Bian, Y. Li, Y. Ren, Y. Fang, J. Zhao, Thermochemical heat storage performance of CaO particles under fluidization in coupled CaO/Ca(OH)2 cycles and CaO/CaCO3 cycles, J. Energy Storage. 56 (2022) 106045. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106045.

[34] L. André, S. Abanades, G. Flamant, Screening of Thermochemical Systems Based on Solid-Gas Reversible Reactions for High Temperature Solar Thermal Energy Storage, Renew. Sustain. Energy Rev. 64 (2016) 703.

[35] C. Ortiz, Thermochemical Energy Storage Based on Carbonates: A Brief Overview, Energies. 14 (2021). https://doi.org/10.3390/en14144336.

[36] L. André, S. Abanades, Recent Advances in Thermochemical Energy Storage via Solid–Gas Reversible Reactions at High Temperature, Energies. 13 (2020). https://doi.org/10.3390/en13225859.

[37] M. Zhao, J. Shi, X. Zhong, S. Tian, J. Blamey, J. Jiang, P.S. Fennell, A novel calcium looping absorbent incorporated with polymorphic spacers for hydrogen production and CO2 capture, Energy Environ. Sci. 7 (2014) 3291–3295. https://doi.org/10.1039/C4EE01281J.

[38] H. Chen, P. Zhang, Y. Duan, C. Zhao, Reactivity enhancement of calcium based sorbents by doped with metal oxides through the sol–gel process, Appl. Energy. 162 (2016) 390–400. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.035.

[39] T.X. Xu, X.K. Tian, A.A. Khosa, J. Yan, Q. Ye, C.Y. Zhao, Reaction performance of CaCO3/CaO thermochemical energy storage with TiO2 dopant and experimental study in a fixed-bed reactor, Energy. 236 (2021) 121451. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121451.

[40] P. Ammendola, F. Raganati, F. Miccio, A.N. Murri, E. Landi, Insights into utilization of strontium carbonate for thermochemical energy storage, Renew. Energy. 157 (2020) 769–781. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.048.

[41] P. Ammendola, F. Raganati, E. Landi, A. Natali Murri, F. Miccio, Kinetics of the carbonation reaction of an SrO-Al2O3 composite for thermochemical energy storage, Chem. Eng. J. 420 (2021) 129618. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129618.

JOSÉ MIGUEL BERRÍO SÁNCHEZ. Born in Cúcuta, Colombia on January 23, 1990. Is Chemical Engineering from Industrial University of Santander, Bucaramanga, Santander, Colombia in 2012. Master's degree in chemical engineering in 2016 at the same institution. He is currently a Ph.D. student in Energy and Environment at Autonomous Metropolitan University Iztapalapa (UAM-I), Mexico City, Mexico. He works on thermochemical energy storage materials.

ADRIANA SANTAMARIA PADILLA. She was born in Mexico City on August 15, 1993. Is Energy Engineering from Autonomous Metropolitan University Iztapalapa (UAM-I), Mexico City, Mexico, in September 2016, Master's degree in Energy and Environment in May 2019 at the same Institution. She is a Ph.D. student in Energy and Environment at UAM-I. She works on thermochemical energy storage for solar tower power plants and energy efficiency as cogeneration systems.

HERNANDO ROMERO-PAREDES RUBIO. Born in Mexico City, February 5, 1953. Is Industrial Chemical Engineering from ESIQIE-IPN, 1975. Diplomat in Solar Energy and Diplomat in Advanced Studies in Thermodynamics of High Temperatures, and PhD in Energy from University of Perpignan Via Domitia, Perpignan, France, 1979, 1981 respectively. He works on solar thermochemical processes and energy efficiency in industrial and commercial sectors.

He is currently Research Professor Titular "C" at UAM-I, Dept. of Processes and Hydraulic Engineering, Energy Resources Eng. Group since 1982.

Prof. Dr. Romero-Paredes is a member of the National Association of Solar Energy since 1982. He is a founding member of the Mexican Hydrogen Society June 1999. He is a member of the International Solar Energy Society since 1992. He is a founding member of Cogenera México AC Association, April 2013.

September, 2023

ID: IEC2023-078

Thermal Evaluation of Sustainable Materials based on fibre reinforced composites

Juan Daniel Macias[1], Adriana Paola Franco Bacca[2], Fernando Cervantes Alvarez[2], Jose Bante Guerra[2], Hernando Romero Paredes[1], and Juan Jose Alvarado Gil[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Department of Process Engineering and Hydraulics, Iztapalapa, CDMX, 09340, Mexico
[2]Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Department of Applied Physics, Merida, Yucatán, 97350, Mexico

Corresponding author: hrp@xanum.uam.mx.

ABSTRACT The use of sustainable construction materials is now a priority, so construction projects must priorities the use of sustainable materials, ensure that construction waste is properly managed, and the extraction and use of decorative materials must have a low environmental impact. In addition, sustainable materials must be embedded in a circular economy and be durable, reusable, recyclable and easily accessible. In addition, structural materials must have high mechanical properties that meet the standards set by the construction industry. Composite materials comprise two or more physically distinct and mechanically separable components that are insoluble in each other and whose mechanical and physical properties are more significant than the simple sum of the individual properties of their components. The precursors are combined in different ways and proportions to produce a new material with mechanical, electrical, optical, and thermal properties that are not only difficult to achieve in traditional materials but can also be tuned. Fibre reinforced composites consist of a matrix that holds the fibres together and the properties of the composite are determined by the type of fibre, the matrix materials and the preparation and processing of the composite. This work reports the results of the evaluation of the thermal, mechanical, and optical properties of three composites used in the construction industry. The composites consisted of a carbon matrix modified with carbon fibres, natural fibres embedded in limestone matrices and polymer particles based on polystyrene and polyurethane added to a commercial plaster matrix. The results show that adding fibres to a material not only improves its properties, but also makes it sustainable and environmentally friendly, as the fibres are derived from waste materials and forest residues.

INDEX TERMS Sustainable materials, Agro-industrial waste, Eco-friendly materials, Fibre reinforced composites, Embedded polymers.

I. INTRODUCTION

Sustainability is present in all industries and the construction of buildings and homes is no exception, which is why much research today is focused on the development of sustainable building materials. An old subject and one of the most important in civil engineering are the study of heat diffusion and conduction through structures [1]. Currently, with the widespread use of solar energy, the design and construction of buildings for thermal comfort is a priority. It is particularly important to study heat flow in efficient buildings, where thermal loads in all structures due to daily temperature variations must be analyzed [2], as well as energy conversion in panels, roofs and other structures exposed to solar radiation.

The thermal performance within a system is related to the thermal load, which refers to the amount of heat (sensible and latent) that must be added to or removed from the system to achieve a given state. Within a building, lighting, number of occupants, equipment and solar radiation strongly influence the thermal load, The reduction of the thermal load can be achieved by applying thermal insulation, e.g. low thermal conductivity coatings. The use of aggregates in construction materials is a common practice, for example lightweight concrete (LWC) is produced by mixing aggregates such as pumice, clay or by using an air entraining agent in the concrete mix. Recently, there has been a huge increase in the use of expanded polystyrene (EPS) in the construction industry [3]. EPS is a well-established insulation material that is used in a variety of applications because it provides cement with additional properties such as airtightness, high load-bearing capacity with low weight, absolute barrier for water and vapour, among others. When EPS is used as an aggregate, a material is produced that is stronger and lighter than the original.

This paper examined three ways of modifying a matrix to change its properties. First, a carbon matrix is modified with

carbon fibres, in the second part polymer particles based in polystyrene and polyurethane are added to a commercial plaster matrix and finally, in the third part limestone matrices are modified with natural fibres (NF) from forest residues. Natural fibres are a material that is very easy to obtain and widely available in nature. Some of the outstanding properties of NF are biodegradability, low cost per unit volume, high strength, and specific stiffness [4].

II. METHODOLOGY

A. Composite materials

Composites consist of a matrix with embedded material fragments such as particles, fibres, and sheets, the addition of these fragments changes the properties of the matrix, so they can be tuned. Composites can be divided into three main categories based on their structure: particle reinforced, fibre reinforced and laminates. In the case of fibre reinforced materials, they can be continuous (unidirectional and bidirectional) or discontinuous (aligned and randomly oriented).

The thermal and mechanical properties of composites, both at the nanoscale and microscale, are determined by the properties and nature of the interactions of their structural elements. In fibre-based composites, a higher degree of crystallinity and ordering of the fibres leads to a lower concentration of phonon scattering zones, thus increasing the thermal conductivity and Young's modulus as well as the strength of the fibres. Furthermore, in 3D composites, the orientation of the fibre axis also influences the thermal and mechanical properties [5]. In this sense, the thermal conductivity along the axis of the fibres is always greater than the transverse one, as is the case for Young's modulus and strength. However, it is not possible to establish a correlation between these properties that can be generally applied to composites, as they vary considerably from one specimen to another.

Carbon **fibre-r**einforced composites have been used in the truss structure, making it lighter and stronger than traditional metal structures [6]. Mechanical properties of these structures have been developed and investigated for many researchers, T George et al. [7] investigated the mechanical behavior and bending effects of carbon fibre reinforced lattice materials. Xiong et al. [8] investigated the out-of-plane compression response of carbon fibre reinforced structures. Li et al. [9] investigated the in-plane compression response of composite pyramidal truss core sandwich structures. Carbon/Carbon (C/C) composites consist of a carbon matrix holding together carbon or graphite fibres. The properties of C/C composites are determined by the fibre (type, volume fraction and orientation), the architecture (layer structure, pore distribution [10], etc.) and the heat treatment including carbonisation and graphitisation [11]. Graphitization improves some composite properties such as thermal diffusivity, electrical conductivity, thermal stability and resistance to oxidation and corrosion. The appropriate choice of production parameters and constituent materials allows us to obtain C/C composites with adequate physical and mechanical properties for a wide range of applications [12]–[15].

Calcium sulphate-based materials with embedded polymer particles**.** Commercial plaster consists in hydrated calcium sulphate (CaO 32.6%, SO_3 46.5% and water 20.9%), it is white in its pure state, but it generally contains impurities that give it different colors, among the impurities there are clay, iron oxide, silica, and limestone, among others. Plaster has several advantages as a thermal insulation material; it is widely used in block form in the construction of walls and internal partitions due to its relatively low cost and shorter construction time compared to other materials used as coatings. Hydrofugated plaster has replaced traditional technologies such as concrete blocks and ceramic masonry [16]. This is due to its design flexibility, better thermoacoustic performance and comfort, among others. Plaster has a low coefficient of thermal conductivity, between 0.25 and 0.50 W/(m K), since the material presents large voids in the intercrystalline spaces.

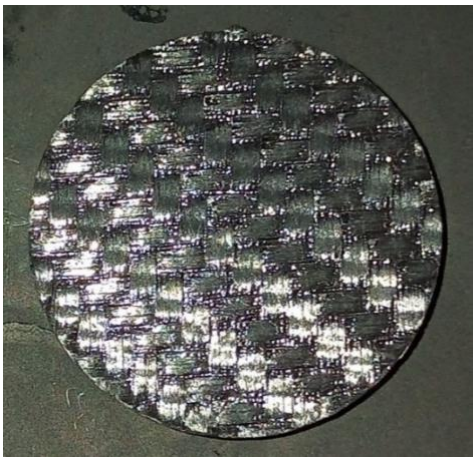


FIGURE 1. Carbon fibre-reinforced (CFR) composite. Carbon fibres are embedded in a carbon matrix in a regular, repeating, and orthogonal pattern. Diameter: 25.4 mm, thickness: 6 mm.

The addition of different particles has an important effect on the physical properties of plaster and has become usual practice in the construction industry. The properties of the material can be adjusted with additives, e.g. fire resistance is achieved by adding glass fibre, and water resistance is

increased by adding a silicone polymer. Prefabricated blocks of the material can also be used for acoustic insulation by perforating the structure and for thermal insulation by adding an expanded polystyrene film.

Polystyrene and polyurethane are characterized by high resistance to abrasion, wear, oxygen, ozone, and low temperatures, and are used to seal fissures, cracks, and hermetic seals. Polyurethane is made from isocyanate and polyol, while polystyrene is obtained by polymerizing a monomer. Polyurethane is a foamy polymer with closed cells, this fact makes it biologically clean, in relation to polystyrene it is a foamy polymer with open cells, permeable to the growth of fungi and bacteria that are housed inside. Polyurethane has a greater resistance to temperature changes and is therefore often used in exterior construction. Polystyrene, because of its ability to retain up to 95% of air, is used for thermal and acoustic insulation and can also withstand high temperatures.

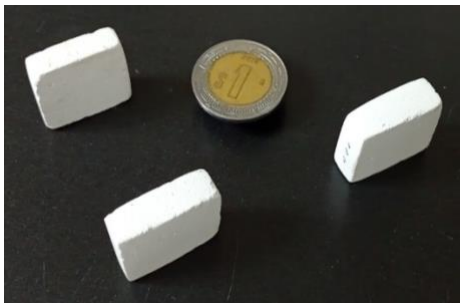


FIGURE 2. Commercial plaster embedded with polymer particles. The main advantages of composites are low cost, less labour, minimal thickness, more aesthetic.

Residues **from forestry** and agricultural activities, such as grasses and woody materials, are one of the most abundant resources in Mexico; this residual biomass is composed of cellulose, hemicellulose and lignin, and is highly attractive for the production of bio-products such as coal, fuel, oil, etc. [17]–[20].

Natural fibres have many advantages over synthetic fibres in terms of cost, toxicity, environmental impact, and recyclability. These economic and environmental advantages of natural fibre-based composites make them dominant over synthetic ones [21]. Composites based on natural fibres derived from agro-industrial waste (palm, jute, coir, flax, etc.) are very attractive, not only because of the wide availability of raw materials, and low cost, but also because of their sustainability and environmental friendliness. The addition of palm fibres to low density polyethylene (LDPE) increases the modulus of elasticity. Coir fibre-reinforced polypropylene compounds also offer better damping properties than synthetic fibre-reinforced compounds, as a lower natural fibre load results in higher energy absorption [22].

B. Thermal conductivity

Composite materials have long been of interest for heat flow management, primarily as thermal barriers (low thermal conductivity) or heat exchangers (high thermal conductivity). Heat transfer mechanisms in composites can occur in different ways: in metallic constituents, heat transfer is generated mainly by free electrons and phonons (crystal lattice vibrations) as carriers. Conversely, in thermal insulators, the main heat carriers are phonons. The thermal conductivity in function of temperature ($\kappa(T)$) is expressed as the sum of solid $(\kappa_s(T))$, radiative ($\kappa_r(T)$), and ($\kappa_c(T)$) convective contributions.

$$\kappa(T) = \kappa_s(T) + \kappa_r(T) + \kappa_c(T) \quad (1)$$

However, due to its low value relative to other heat transfer mechanisms, convective heat transfer is generally ignored in most analyses. Models proposed to predict thermal conductivity in heterogeneous materials (EMT, Effective Medium Theories, and EMA, Effective Medium Approximations [23]) require knowledge of the properties and volume fractions of the constituents [24]. The effective thermal conductivity $\kappa_E(V)$ of composite materials with a small volume fraction V of grains can be expressed as follows:

$$\kappa_E(V) = \kappa_M[1 + C_1(\kappa_M, \kappa_P, \beta)V + C_2(\kappa_M, \kappa_P, \beta)V^2 + \cdots] \quad (2)$$

where κ_M and κ_P is the thermal conductivity of the matrix, and grains, respectively. β represents the properties of the grains (shape, size, orientation, interfacial thermal resistance, etc.), and C_1 and C_2 are constants. For a simple two-phase system, where the thermal conductivity obeys the simple rule of mixtures [25], the effective thermal conductivity can be expressed as the sum of the contributions of each of the constituents [26]:

$$\kappa_E(T) = V_1\kappa_1(T) + V_2\kappa_2(T) \quad (3)$$

Where $V_1 + V_2 = 1$. It has also been clearly established that the effect of porosity [27] (percentage, pore size, specific surface area, pore connectivity, etc.) leads to changes in thermal conductivity [28].

C. Optical properties

Radiation absorption is a surface rather than a volume phenomenon, so it does not affect absorption inside the solid [29]–[31]. However, the heat generated by absorption can flow into the solid by conduction. The materials that convert solar energy into thermal energy consist of a surface covered with a thin film that absorbs solar radiation and also acts as a heat exchanger [30].

The efficiency of the thin film depends on the balance between the amount of radiant energy received and converted into thermal energy and the amount of energy lost through convection, conduction and emission of thermal radiation [32]. Energy lost is a function of the temperature of the material, thermal losses increase as the temperature of the material rises. [33].

Radiant energy (E) incident on the surface of a body is absorbed (a), reflected (r), and transmitted (t) in varying proportions depending on the nature of the body, accordance with the principle of conservation of energy:

$$E(\lambda) = a(\lambda) + r(\lambda) + t(\lambda) \quad (4)$$

The radiant energy absorbed results in an increase in the internal energy of the body $(+\Delta U)$ and therefore in an increase in its temperature $(+\Delta T)$.
Materials used in solar thermal technology are commonly referred to as opaque and transparent bodies. Opaque bodies are those whose transmittance τ $(\tau = t/E)$ is so low that it can be considered as zero in relation to the absorptivity α $(\alpha = a/E)$ and the reflectivity ρ $(\rho = r/E)$. In opaque bodies, it is verified that $\alpha + \rho = 1$, $(\tau = 0)$. On the other side, glasses, certain plastics, some minerals, and gases have very high transmittance and therefore low absorption, and reflection values are expected (transparent bodies). In the case of air (dry and clean), thermal radiation passes through it as if it were a vacuum, which means that $\alpha \approx 0, \rho \approx 0$ and $\tau \approx 1$.

D. Mechanical Properties

An ideal solid is one that obeys Hooke's law, which describes the elastic behavior of matter; a solid is elastic if the deformation it undergoes disappears quickly when the applied force is removed, so that the solid returns to its initial state. In the proportional regime (elastic regime) the deformations are directly proportional to the external forces. That is, the components of the mechanical strain tensor (ε_j) are directly proportional to the components of the mechanical stress tensor (σ_i). Normally, deformation in a solid occurs in directions different from the stress that generated it, and this type of behavior has been expressed in the generalized version of Hooke's law in the following equation [34]:

$$\sigma_i = \sum_j C_{ij}\varepsilon_j \quad (5)$$

$$\varepsilon_i = \sum_j S_{ij}\sigma_j \quad (6)$$

where i, j = 1 to 6, C_{ij} are the elastic constants and S_{ij} are the elastic compliance constants, the matrices C_{ij} and S_{ij} are inverses of each other. In principle, a solid material has 36 independent elastic compliance constants S_{ij} and 36 independent elastic constants C_{ij}, but in practice the number of independent constants C_{ij} or S_{ij} is always less than 36 and can be as low as 2 in the case of isotropic solids. If we consider an isotropic material where the normal stresses have the same direction as the strains, Hooke's law can be simplified as follows:

$$\varepsilon_i = \frac{\sigma_i}{Y} \quad i = 1,2,3 \quad (7)$$

where Y is the elasticity constant also called Young's modulus. Hooke's law appropriate form for shear stress and shear strain has the same form as the normal stresses and strains given in **Eq. 7**, that is:

$$\varepsilon_i = \frac{\sigma_i}{G} \quad i = 1,2,3 \quad (8)$$

where G is the shear modulus. Hooke's law, expressed in **Eqs. 7** and **8**, is valid when only one stress component is acting. The nominal normal strain is defined as $\varepsilon = \Delta L/L_o$ where L_o is the initial length (m), while the stress is defined by $\sigma = F/A$ where F is the normal force applied (N), and A is the area in which the force acts (m). The Young's modulus has the same units as the stress (Pascal, Pa) and is equal to the slope of the stress-strain curve in the proportional region, the region in which Hooke's law is valid. It is evident that the elastic behavior is not always linear, as observed in elastomers [35].

III. RESULTS

A. Thermal evaluation

Carbon fibre-reinforced (CFR) composites. The effective thermal conductivity of CFR composites is determined by the sum of the solid, radiative, and convective contributions, the latter being due to heat transfer through the gas present in the pores. The convective term is usually much smaller than the other two [36] and is therefore omitted. In the

perpendicular direction to the laminate plane (**Figure 1**), the following relationship is defined [37]:

$$\kappa_E(T) = (1-p)^2\kappa_M(T)\left[\gamma(T) + \frac{1}{2}\beta(T)^2 + \beta(T)\sqrt{\gamma(T) + \frac{\beta(T)^2}{4}}\right] + \frac{16}{3}\sigma_{SB}\frac{n^2(T)}{\sigma_e(T)}T^3, \quad (9)$$

where p is the porosity, σ_{SB} is the Stefan-Boltzmann constant ($5.67\text{x}10^{-8}$ W/ m^2 K^4), n is the effective refractive index, and $\sigma_e(T)$ is the mean Rosseland extinction coefficient [38].

The geometric parameters $\gamma(T)$ and $\beta(T)$ are defined according to the Bruggeman model applied to cylindrical particles [39], [40].

The effective thermal conductivity in the direction perpendicular to the laminate plane has a mean value of 5 W/ m K in the range from 373 to 1673 K. In the direction to the laminate plane thermal conductivity has a mean value of 20 W/ m K [41], this behavior indicates the anisotropy of the material. In this type of material, the increasing radiative fraction is compensated by the decreasing solid fraction with increasing temperature, so that the effective conductivity remains almost constant in some temperature ranges.

Plaster-polymer composites. The thermal performance of insulation layers based on polyurethane foam (PUF), expanded polystyrene (EPS) and Plaster-polymer composites (PPC) is shown in **Table 1**. The materials were evaluated under real conditions of a sunny day with an average ambient temperature of 40.8 ºC and an average wind speed of 2.2 m/s (see **Figure 3**).

TABLE 1. Performance of a thermal insulation layers evaluated under sunny day conditions. (*Q*) Heat transferred, (*ρ*) Mass density, (κ) Thermal conductivity, (C_P) Specific heat capacity. (PUF) polyurethane foam, (EPS) Expanded polystyrene, (PPC) Plaster-polymer composites, (PA) Plaster.

	Q (W)	*ρ* (g/cm^3)	κ (W/m K)	C_P (J/g K)
PUF	1.09	0.03 to 0.045	0.025	---
EPS	4.79	0.01 to 0.045	0.040	---
PPC	0.45	0.56	0.17	1.48
PA	---	1.10	0.70	0.84

Limestone fibre reinforced (**LFR**) composites. The thermal properties of limestone matrices modified with natural fibres derived from forest residues were measured. **Figure 4** shows the thermal conductivity value obtained for three samples. Although the concentration of fibres embedded in the matrix is similar in the three samples, the size and shape of the fibres is random, as is their distribution within the matrix. As a result, heat diffusion within the material varies considerably from one sample to another. The average values are given in **Table 2**, observing that the values are like those obtained for the plaster-polymer compounds.

FIGURE 3. Box with a layer of plaster-polymer composite (PPC) to evaluate thermal performance in real sunny day conditions.

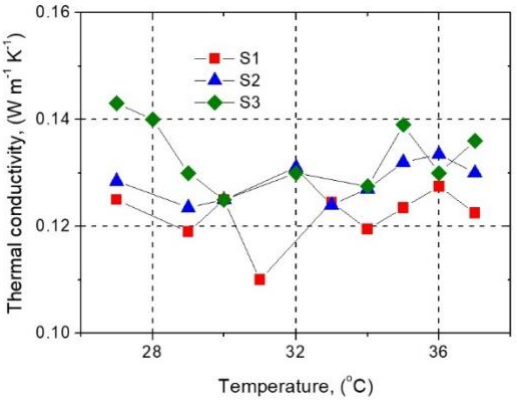


FIGURE 4. Thermal conductivity of limestone matrices modified with fibres. Experiments set was performed in a laser flash apparatus LINSEIS, model LFA 1000.

TABLE 2. Thermal properties of limestone matrices modified with fibres. (α) thermal diffusivity, (C_P) Specific heat capacity, (*ρ*) Mass density, (*κ*) Thermal conductivity. S1, S2, and S3 are samples.

	α (10^{-7} m^2/s)	C_P (J/g K)	*ρ* (g/cm^3)	*κ* (W/m K)
S1	2.58	0.684	0.693	0.122
S2	2.71	0.684	0.693	0.128
S3	2.81	0.684	0.693	0.133

B. Mechanical evaluation

The stress-strain graph corresponding to plaster-polymer composites (PPC) is shown in **Figure 5**, in the elastic region (A) the stress is proportional to the deformation, in this region as the stress decreases the material returns to its original length. The elastic region ends at a point called the elastic limit (strain: 0.27 %, stress:79.8 kPa).

If the stress continues to increase, the deformation increases rapidly, but if the stress is reduced, the material no longer returns to its initial length. The length corresponding to zero stress is now greater than the initial length and the material is said to have acquired a permanent set.

The material deforms to a maximum value called the yield point (strain: 3.94 %, stress: 357.7 kPa). Between the limit of elastic deformation and the breaking point, plastic deformation (B) takes place.

The maximum strain of the material is 4.1%, then between the limit of the elastic region and the point of fracture a large plastic deformation of the material is observed, close to 3.4%, therefore the material has mechanical properties of ductility.

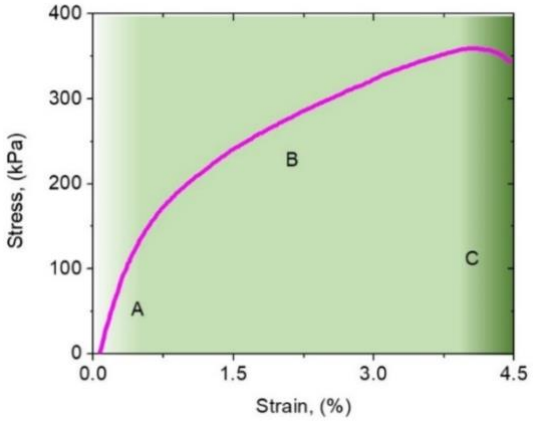


FIGURE 5. Stress-Strain graphic corresponding to Plaster-polymer composites (PPC). (A) linear or proportional zone, (B) yield zone, (C) necking zone. Experimental data were obtained using a universal testing machine SHIMADZU, EZ-L.

Tables 3 and **4** show the maximum and breakpoint values for force, stroke, stress and strain, all values averaged over the three samples examined.

TABLE 3. Mechanical properties of Plaster-polymer composites (PPC). All are maximum values and are averaged over the three samples examined.

	Force (N)	Stroke (mm)	Stress (N/mm^2)	Strain (%)
PPC	53.6	0.807	0.359	4.1

TABLE 4. Break values averaged over the three samples examined.

	Force (N)	Stroke (mm)	Stress (N/mm^2)	Strain (%)
PPC	0.33	5.717	0.00221	29

Table 5 lists the mechanical and thermal properties of Carbon fibre-reinforced (CFR) and plaster-polymer composites (PPC). It is observed that the microstructure of the materials is linked to their properties, the structure of the carbon fibre fabrics in the CFR composites (see **Fig. 1**) strongly increases the elasticity modulus value compared to that of PPC composites based on randomly dispersed particles.

However, the orientation of the carbon fibres within the fabrics produces a remarkable anisotropy in the thermal conductivity since the thermal conductivity in the plane of the fibres is much higher than that out of the plane [42].

In addition, the length of the carbon fibres is short and the mechanical contact between two fibres is poor, creating zones of high resistance (thermal barriers) to solid thermal conduction (pores, defects, etc.) [43].

On the other hand, PPC-based composites also exhibit anisotropy effects, but they are not as dramatic, so the thermal conductivity of CFR composites compared to PPC composites is not as great as the result of the modulus of elasticity comparison. As mentioned above, it is not possible to establish a correlation between mechanical and thermal properties that can be generally applied to composites,

TABLE 5. Properties of Carbon fibre-reinforced (CFR) and Plaster-polymer composites (PPC). (ρ) Mass density, (*Y*) Young's modulus, (*Br*) Break strain, (C_P) Specific heat capacity at 323 K.

	ρ (g/cm^3)	*Y* (Pa)	*Br* (%)	κ (W/m K)	C_P (J/g K)
CFR	1.35	65 GPa	0.25	5	0.8
PPC	0.56	358 kPa	29	0.17	1.48

Figure 6 shows the specimen used during the compression tests, the first collapses of the structure are observed in the same direction, in **Figure 7** the destruction test of the PPC specimens is showed, red arrows indicate the points (Force/Stroke) where the structure breaks.

The first fracture of the structure occurs when a force of 52 N is applied. Once the structure collapses less force (19 N) is required to continue the destruction process. At point C (22 N), strain hardening of the material is observed.

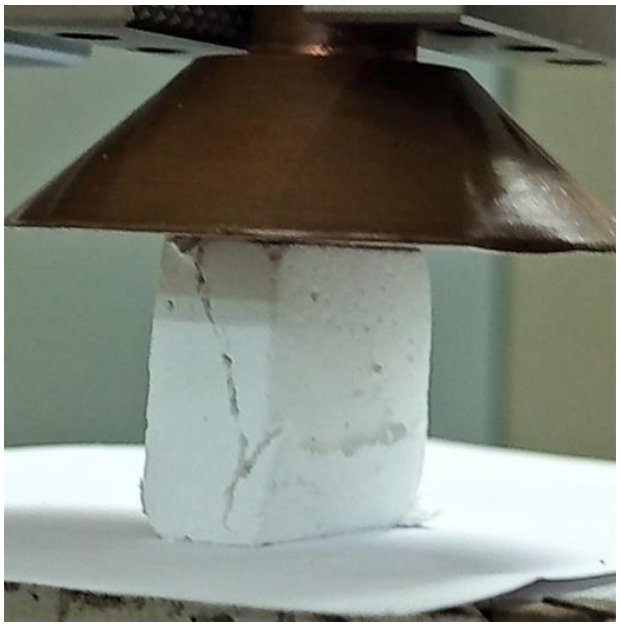


FIGURE 6. PPC specimen used during the compression tests, the first collapses of the structure are observed.

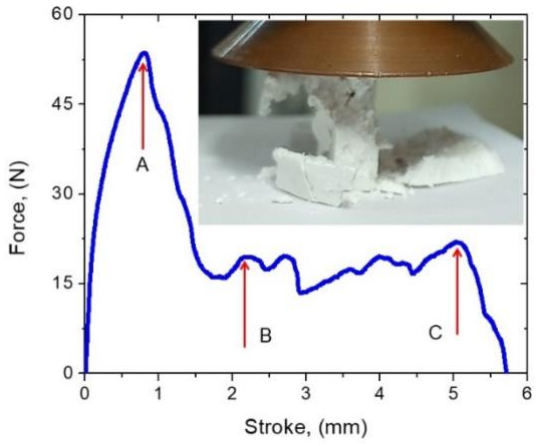


FIGURE 7. Destruction test of the PPC specimens. Red arrows indicate the points where the structure breaks. (A) 52 N, (B) 19 N, y (C) 22 N.

C. Optical evaluation

Reflectance spectroscopy is a powerful tool used in solar engineering to characterize the optical properties of a wide range of materials [44]–[47]. The analysis is performed in two wavelength ranges of interest: ultraviolet/visible/near infrared and mid infrared (UV/VIS/NIR-MIR), where the radiation wavelengths of the solar spectrum and the infrared emission range respectively are found.

The absorption spectra for the CFR composite and the spectral irradiance of the sun [48] are shown in **Figure 8**. The data were obtained in the range of 0.3 to 15 microns (UV/VIS/NIR-MIR) where both the solar and infrared spectra are located. Most applications of solar energy and infrared emission in buildings are in this range.

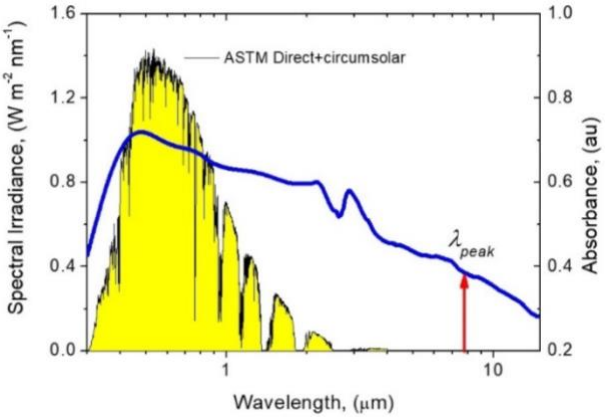


FIGURE 8. CFR composite UV/VIS/NIR-MIR absorbance spectra. λ_{peak} is the wavelength of the peak energy that would be emitted by a black body at 100 °C in accordance with Wein's law.

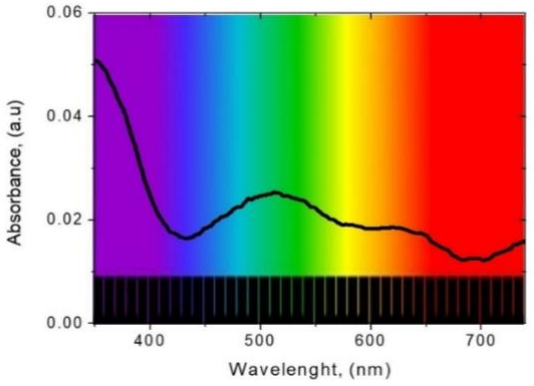


FIGURE 9. PPC absorbance spectra. Note the strong absorbance in the UV range and a low absorbance in the IR range. The absorbance spectra were obtained using Avantes spectrometer model AVASpec2048.

UV light is currently used to purify water, clean surfaces, in food UV radiation treatment [49], etc. The UV spectrum is divided in 4 bands, UV (100-200nm), UV-C (200-280nm), UV-B (280-320 nm) and UV-A (320-400 nm). UV-C is most traditionally referred to as germicidal UV with the ability to kill bacteria, viruses, mold, and fungi. While UV-B has also been shown to be effective against certain bacteria.

UV energy absorbed between 250 and 270 nm causes damage to microbial DNA by dimerization of nucleic acid

bases, particularly pyrimidines, preventing microbial replication and reducing viability [50].

Figure 9 shows the PPC absorbance spectra. A strong absorbance in the UV range is observed and a low absorbance in the IR range. A result, PPC coatings also can be used as germicidal.

IV. CONCLUSION

This paper examines three types of composite materials that are already used in the construction industry or that have a high potential for use in the construction of sustainable buildings.

The addition of particles to the matrix of the composites not only changes their properties, but also makes them sustainable and environmentally friendly, as the particles are obtained by using waste materials.

In the case of carbon-based materials, it is possible to extract carbon from forest biomass waste through pyrolysis processes, either for the fibres or for the matrix.

It is also possible to simply take the waste from agro-industrial activities, such as henequen (Agave fourcroydes) fibre or sargassum (Phaeophyceae), which reaches the coasts of our country, and embed it in limestone matrices, this material is abundant in the Yucatan Peninsula.

Finally, traditional building materials, such as plaster, can be modified with polymers to change their mechanical properties and adapt them to specific needs. Another interesting property that can be modified or added to the materials studied is the ability to act as a fungicide and bactericide, although this topic requires further research.

ACKNOWLEDGMENTS

J.D.M. and F.C.A. thanks to the CONAHCYT for the postdoctoral scholarship. through the program "**Estancias Posdoctorales por México 2022**".

REFERENCES

[1] M. . Khan, "Factors affecting the thermal properties of concrete and applicability of its prediction models," *Build. Environ.*, vol. 37, no. 6, pp. 607–614, Jun. 2002.

[2] E. H. El-Tayeb, S. E. El-Metwally, H. S. Askar, and A. M. Yousef, "Thermal analysis of reinforced concrete beams and frames," *HBRC J.*, vol. 13, no. 1, pp. 8–24, 2017.

[3] N. H. Ramli Sulong, S. A. S. Mustapa, and M. K. Abdul Rashid, "Application of expanded polystyrene (EPS) in buildings and constructions: A review," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 20, pp. 1–11, 2019.

[4] D. K. Rajak, D. D. Pagar, P. L. Menezes, and E. Linul, "Fiber-reinforced polymer composites: Manufacturing, properties, and applications," *Polymers (Basel).*, vol. 11, no. 10, 2019.

[5] T. Tian and K. D. Cole, "Anisotropic thermal conductivity measurement of carbon-fiber/epoxy composite materials," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 55, no. 23–24, pp. 6530–6537, Nov. 2012.

[6] B. Wang, J. Q. Hu, Y. Q. Li, Y. T. Yao, S. X. Wang, and L. Ma, "Mechanical properties and failure behavior of the sandwich structures with carbon fiber-reinforced X-type lattice truss core," *Compos. Struct.*, vol. 185, no. July 2017, pp. 619–633, 2018.

[7] T. George, V. S. Deshpande, and H. N. G. Wadley, "Mechanical response of carbon fiber composite sandwich panels with pyramidal truss cores," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 47, pp. 31–40, Apr. 2013.

[8] J. Xiong, L. Ma, L. Wu, J. Liu, and A. Vaziri, "Mechanical behavior and failure of composite pyramidal truss core sandwich columns," *Compos. Part B Eng.*, vol. 42, no. 4, pp. 938–945, Jun. 2011.

[9] M. Li, L. Wu, L. Ma, B. Wang, and Z. Guan, "Structural response of all-composite pyramidal truss core sandwich columns in end compression," *Compos. Struct.*, vol. 93, no. 8, pp. 1964–1972, Jul. 2011.

[10] K. Guan, J. Wu, and L. Cheng, "Modeling of thermal conductivity of CVI-densified composites at fiber and bundle level," *Materials (Basel).*, vol. 9, no. 12, 2016.

[11] X. Huang, "Fabrication and properties of carbon fibers," *Materials (Basel).*, vol. 2, no. 4, pp. 2369–2403, 2009.

[12] E. T. Thostenson, W. Z. Li, D. Z. Wang, Z. F. Ren, and T. W. Chou, "Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 9, pp. 6034–6037, 2002.

[13] Z. Zhang, Z. Wu, Y. Sun, and F. Li, "Design aspects of the Chinese modular high-temperature gas-cooled reactor HTR-PM," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 236, no. 5–6, pp. 485–490, 2006.

[14] J. Fukai, M. Kanou, Y. Kodama, and O. Miyatake, "Thermal conductivity enhancement of energy

storage media using carbon fibers," *Energy Convers. Manag.*, vol. 41, no. 14, pp. 1543–1556, 2000.

[15] M. Balat-Pichelin, D. Hernandez, G. Olalde, B. Rivoire, and J. F. Robert, "Concentrated Solar Energy as a Diagnostic Tool to Study Materials Under Extreme Conditions," *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 124, no. 3, p. 215, 2002.

[16] J. R. de A. Cavalcanti, P. I. B. Batista, Y. V. Póvoas, and J. H. A. Rocha, "Comportamiento térmico de mampostería de bloques de yeso hidrófugo con variación del espesor de revestimiento," *Obras y Proy.*, no. 28, pp. 78–89, 2020.

[17] M. Sevilla and A. B. Fuertes, "The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose," *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 9, pp. 2281–2289, Aug. 2009.

[18] Z. Liu, A. Quek, S. Kent Hoekman, and R. Balasubramanian, "Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization," *Fuel*, vol. 103, pp. 943–949, Jan. 2013.

[19] J. Fang, L. Zhan, Y. S. Ok, and B. Gao, "Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 57, pp. 15–21, Jan. 2018.

[20] J. Akhtar and N. A. S. Amin, "A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 3, pp. 1615–1624, Apr. 2011.

[21] A. B. Nair and R. Joseph, *Eco-friendly bio-composites using natural rubber (NR) matrices and natural fiber reinforcements*. 2014.

[22] R. Chollakup, W. Smitthipong, W. Kongtud, and R. Tantatherdtam, "Polyethylene green composites reinforced with cellulose fibers (coir and palm fibers): effect of fiber surface treatment and fiber content," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 12, pp. 1290–1300, Jun. 2013.

[23] K. Pietrak and T. S. Wi, "A review of models for effective thermal conductivity of composite materials," *J. Power Technol.*, vol. 95, no. 1, pp. 14–24, 2015.

[24] F. A. Al-Sulaiman, Y. N. Al-Nassar, and E. M. A. Mokheimer, "Numerical prediction of the thermal conductivity of fibers," *Heat Mass Transf. und Stoffuebertragung*, vol. 42, no. 5, pp. 449–461, 2006.

[25] F. A. Al-Sulaiman, E. M. A. Mokheimer, and Y. N. Al-Nassar, "Prediction of the thermal conductivity of the constituents of fiber reinforced composite laminates," *Heat Mass Transf.*, vol. 42, no. 5, pp. 370–377, 2006.

[26] W. Ehlers and K. Häberle, "Interfacial Mass Transfer During Gas–Liquid Phase Change in Deformable Porous Media with Heat Transfer," *Transp. Porous Media*, vol. 114, no. 2, pp. 525–556, Sep. 2016.

[27] S. Ackermann, J. R. Scheffe, J. Duss, and A. Steinfeld, "Morphological characterization and effective thermal conductivity of dual-scale reticulated porous structures," *Materials (Basel).*, vol. 7, no. 11, pp. 7173–7195, 2014.

[28] M. F. de Magalhães, R. A. N. Ferreira, P. A. Grossi, and R. M. de Andrade, "Measurement of thermophysical properties of human dentin: Effect of open porosity," *J. Dent.*, vol. 36, no. 8, pp. 588–594, Aug. 2008.

[29] K. L. Uemoto, N. M. N. Sato, and V. M. John, "Estimating thermal performance of cool colored paints," *Energy Build.*, vol. 42, no. 1, pp. 17–22, 2010.

[30] S. Esposito, a. Antonaia, M. L. Addonizio, and S. Aprea, "Fabrication and optimisation of highly efficient cermet-based spectrally selective coatings for high operating temperature," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 21, pp. 6000–6006, Sep. 2009.

[31] E. Brodu, M. Balat-Pichelin, J. L. Sans, and J. C. Kasper, "Influence of roughness and composition on the total emissivity of tungsten, rhenium and tungsten-25% rhenium alloy at high temperature," *J. Alloys Compd.*, vol. 585, pp. 510–517, 2014.

[32] A. Gil *et al.*, "State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1—Concepts, materials and modellization," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 1, pp. 31–55, Jan. 2010.

[33] A. Steinfeld, "Es2011-54 Numerical Analysis of Heat Loss From a Parabolic Trough," *ASME 2011 5th Int. Conf. Energy Sustain. ES2011*, pp. 1–7, 2011.

[34] J. I. Gersten and F. W. Smith, *The physics and chemistry of materials*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

[35] A. Fuchs, "Development and Characterization of Magnetorheological Elastomers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 105, no. 7, pp. 2497–2508, 2007.

[36] R. . Baxter, R. . Rawlings, N. Iwashita, and Y. Sawada, "Effect of chemical vapor infiltration on erosion and thermal properties of porous

carbon/carbon composite thermal insulation.," *Carbon N. Y.*, vol. 38, no. 3, pp. 441–449, 2000.
[37] J. D. Macias *et al.*, "Thermal Characterization of Carbon Fiber-Reinforced Carbon Composites," *Appl. Compos. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 321–337, Feb. 2019.
[38] J.-J. Zhao, Y.-Y. Duan, X.-D. Wang, and B.-X. Wang, "Experimental and analytical analyses of the thermal conductivities and high-temperature characteristics of silica aerogels based on microstructures," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 1, p. 015304, Jan. 2013.
[39] D. A. G. Bruggemann, "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen substanzen," *Ann. Phys.*, vol. 24, p. 636—679., 1935.
[40] J. Ordonez-Miranda and J. J. Alvarado-Gil, "Thermal conductivity of nanocomposites with high volume fractions of particles," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 7, pp. 853–857, Apr. 2012.
[41] Schunk carbon technology, "Carbon fiber-reinforced carbon (C / C)," *Schunk-Group*.
[42] Y. Yang, F. Robitaille, and S. Hind, "Thermal conductivity of carbon fiber fabrics," *19th Int. Conf. Compos. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–10, 2013.
[43] T. W. Clyne, I. O. Golosnoy, J. C. Tan, and A. E. Markaki, "Porous materials for thermal management under extreme conditions," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 364, no. 1838, pp. 125–146, Jan. 2006.
[44] Q. C. Zhang, "Recent progress in high-temperature solar selective coatings," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 62, no. 1, pp. 63–74, 2000.
[45] K. Gelin, T. Boström, and E. Wäckelgård, "Thermal emittance of sputter deposited infrared reflectors in spectrally selective tandem solar absorbers," *Sol. Energy*, vol. 77, no. 1, pp. 115–119, 2004.
[46] S. Yue, S. Yueyan, and W. Fengchun, "High-temperature optical properties and stability of AlxOy–AlNx–Al solar selective absorbing surface prepared by DC magnetron reactive sputtering," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 77, no. 4, pp. 393–403, Jun. 2003.
[47] L. Rebouta *et al.*, "Optical characterization of TiAlN/TiAlON/SiO2 absorber for solar selective applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 211, pp. 41–44, Oct. 2012.
[48] "ASTM G173-03(2012), Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface, ASTM International," West Conshohocken, PA, 2012.
[49] V. Yemmireddy, A. Adhikari, and J. Moreira, "Effect of ultraviolet light treatment on microbiological safety and quality of fresh produce: An overview," *Front. Nutr.*, vol. 9, Jul. 2022.
[50] M. Khan, M. McDonald, K. Mundada, and M. Willcox, "Efficacy of Ultraviolet Radiations against Coronavirus, Bacteria, Fungi, Fungal Spores and Biofilm," *Hygiene*, vol. 2, no. 3, pp. 120–131, 2022.

JUAN DANIEL MACIAS. Born in Aguascalientes, Ags. Mexico. Is Electronic Engineer from Tecnologico Nacional de Mexico (2007), and PhD in Physical Chemistry from Centro de Investigacion y de Estudios Avanzados del IPN (2013). He works in thermodynamics and solar thermochemical processes. He is currently Postdoctoral Research at Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en Energía y Medio Ambiente, CDMX, México.

HERNANDO ROMERO-PAREDES RUBIO. Born in Mexico City, February 5, 1953. Is Industrial Chemical Engineering from ESIQIE-IPN, 1975. Diplomat in Solar Energy and Diplomat in Advanced Studies in Thermodynamics of High Temperatures, and PhD in Energy from University of Perpignan Via Domitia, Perpignan, France, 1979, 1981 respectively. He works on solar thermochemical processes and energy efficiency in industrial and commercial sectors. He is currently Research Professor Titular "C" at UAM-I, Dept. of Processes and Hydraulic Engineering, Energy Resources Eng. Group since 1982.Prof. Dr. Romero-Paredes is a member of the National Association of Solar Energy since 1982. He is a founding member of the Mexican Hydrogen Society June 1999. He is a member of the International Solar Energy Society since 1992. He is a founding member of Cogenera México AC Association, April 2013.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-079

Modelado de la cinética del reactor de gasificación de biomasa

INGRID MARIN[1], JESÚS ÁLVAREZ CALDERÓN[1], LUIS ANGEL SANTAMARIA[2] Y LUIS ALVAREZ ICAZA[2]

[1] Departamento de Ingeniería de Procesos, Unidad Autónoma Metropolita, Iztapalapa, Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco, Núm. 186, Vicentina, Iztapalapa, CDMX, 09340, México.

[2] Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, 04510, México.

Autor de Correspondencia: Fanny Ingrid Marin Trujillo (ingrid.marin@outlook.com).

RESUMEN

En este trabajo se propone una mejora al modelo cinético empleado en trabajos previos con simulación de reactores tubulares de gasificación utilizados para convertir basura orgánica municipal en energía eléctrica. La mejora incluye aspectos de entendimiento y descripción de resultados experimentales. Primero, con modelado a primeros principios se describe la dependencia de las velocidades de reaccion interfaciales con el tamaño decreciente de las partículas en la dirección axial. Luego, al modelo en ecuaciones diferenciales ordinarias y parciales se aplica modelado eficiente [4] para obtener un conjunto de ecuaciones algebraico-diferenciales de baja dimensión que permiten describir cuantitativamente (a la luz de la incertidumbre de los parámetros cinéticos y de transporte). Con el modelo cinético propuesto se mejora la descripción del estado estacionario nominal del reactor estudiado previamente con simulación [4] y datos experimentales [20].

PALABRAS CLAVE: Reactor, Gasificación, Modelado, Biomasa, Cinética.

1. INTRODUCCIÓN:

Con justificaciones de sustentabilidad, cuidado ambiental y eficiencia energética, algunas ciudades del mundo están considerando o instalando reactores tubulares de gasificación de biomasa para convertir la basura orgánica municipal en energía eléctrica.

Los modelos cinéticos de reacciones de combustión y gasificación de los reactores de gasificación de biomasa [11, 12] han sido cuestionados [16,5,7] porque consideran: (i) partícula y porosidad constantes a lo largo del reactor (a pesar de que experimentales las partículas decrecen) y (ii) persistencia de reacciones superficiales en ausencia de carbón y con concentraciones negativas en algunas condiciones de operación.

Simone [7] afirma que el modelo cinético de reacciones superficiales empleado por Di Blasi [11,12] en el reactor de gasificación: (i) no describía bien la concentración de carbonizado y (ii) manteniendo la hipótesis de porosidad constante antes cuestionada e introdujo dependencia con tamaño de partícula con una corrección empírica, sin especificar dónde se aplicó la corrección. Para evitar generación de productos de carbonización en ausencia de carbonizado e inestabilidades numéricas, Perez [5] saturo las reacciones superficiales en el sentido de que dichas reacciones cesan por debajo de un diámetro critico asociado a conversión completa de partícula de carbonizado, obteniendo dependencia de la porosidad con los diámetros de partícula y reactor. El hecho de que la derivación de estas correcciones no está justificada en términos de modelado a primeros principios limita la aplicación del modelo a condiciones y escalas diferentes.

Para el caso de un reactor de gasificación de carbón, Samarti [16] detecto problemas de modelado similares a los anteriormente discutidos para el reactor de gasificación de biomasa. (ii) lo resolvió describiendo las cinéticas de reacciones interfaciales mediante el modelo clásico [ref] de núcleo decreciente, eliminando las inconsistencias de conservación de materia en condiciones de operación alejadas de la nominal.

Las consideraciones anteriores justifican el objeto y la contribución del presente estudio: La mejora de los modelos existentes [11, 12, 5, 7] de cinéticas interfaciales en reactores de gasificación de biomasa, modelando la cinética interfacial con el modelo de núcleo decreciente de [16].

En el capítulo 2 se describe el reactor y su problema de modelado con base en un modelo en ecuaciones diferenciales parciales (EDPs) y ordinarias (EDOs), bajo las siguientes hipótesis: (i) estado cuasi estacionario para los componentes en fase gas y equilibrio térmico entre las fases [4], etc. En el capitulo 3 se presenta la derivación técnica del modelo en base a núcleo decreciente combinando con balance de población. En el capitulo 4 se presenta la aproximación de dimensión finita del modelo en EDPs de dimensión infinita mediante discretización eficiente [4], en el capitulo 5 se calibra y valida el modelo frente a datos experimentales reportados anteriormente [20]. En comparación con los modelos anteriores: (i) se igualan o mejora la descripción de los datos experimentales con un modelo de orden mucho más bajo y (ii) se eliminan las inconsistencias y cuestionamientos (antes discutidas) de los estudios anteriores sobre modelado de reactores de gasificación de biomasa.

2. PROBLEMA DE MODELADO

Consideremos la clase de reactores de gasificación estratificados [1, 11, 12, 2, 20, 5, 7 y 4] representada en la Figura 1. Por la parte superior se alimentan dos corrientes: (i) una de partículas de biomasa sólida de baja densidad energética y (ii) una de aire precalentado por el efluente gaseoso. Y mediante una red multireacción exotérmica, por la parte inferior se producen dos corrientes calientes: (i) una de gas de síntesis de alta densidad energética con relación a la biomasa entrante y (ii) una de ceniza sólida inerte. El reactor pierde algo de calor al ambiente a través de un encamisado aislante. En su dirección axial (que inicia arriba y termina abajo), el reactor tiene una zona de secado (90°C-250°C) y tres zonas de reaccion, cada una con un rango de temperatura: (i) pirólisis (300°C-750°C), (ii) combustión (800°C-1500°C) y (iii) gasificación (650°C-900°C).

FIGURA1. Esquema Del Reactor Estratificado de biomasa

Con algunas excepciones [5,7,16], los modelos cinéticos empleados en estudios previos [9, 10, 11, 12, 13, 14, 19] como ya se mencionó anteriormente contienen suposiciones cuestionables [11 y 12]: (i) las reacciones heterogéneas se llevan a cabo en ausencia de carbón y (ii) a lo largo del reactor el tamaño de partícula y la porosidad del lecho móvil son constantes. Estas suposiciones limitan la validez del modelo del reactor de gasificación de biomasa en condiciones de operación alejada de la nominal o diferente escala.

Para subsanar dichas suposiciones, Simone [7] mantuvo la suposición de porosidad constante e introdujo en el modelo cinético una dependencia lineal-empírica con el diámetro de partícula cambiante a lo largo del reactor. Pérez [5] saturo las reacciones superficiales en el sentido de que dichas reacciones cesan por debajo de un diámetro critico asociado a conversión completa de partícula de carbonizado. Samarti [16], en un estudio de modelado de un reactor de gasificación de carbón (es una versión matemáticamente simplificada del reactor de gasificación de biomasa): (i) identifico la manifestación de las antes mencionadas hipótesis cuestionables y propuso: (ii) un modelo cinético de reacciones superficiales mediante el modelo de núcleo decreciente [9, 10, 11, 12, 13, 14, 19] y balance de población de partículas monodispersas con concentración volumétrica constante y (iii) describió adecuadamente condiciones cercanas y lejanas al estado estacionario reportadas en estudios previos [17,18].

Las anteriores consideraciones motivan el objeto del presente estudio: la mejora del modelo del reactor tubular de gasificación de biomasa mediante la corrección del modelo cinético de Simone [7] (el de Hobbs [2] con porosidad constante más corrección empírica de reacción superficial por tamaño cambiante de partícula) con base en el modelo de núcleo decreciente y balance de población de partículas (con tamaño de partícula y porosidad variantes en espacio). Este problema de modelado se formulará técnicamente en la Subsección 2.1, Con base en el modelo matemático en ecuaciones diferenciales parciales y ordinarias del reactor tubular de gasificación de biomasa.

2.1. Modelo del reactor

En esta subsección se presenta el modelo de gasificador empleado en la mayoría de los estudios anteriores [4,19,24,11, 12] con la hipótesis de estado cuasi estacionario y equilibrio térmico entre las fases [4,19,24] con una consideración innovadora: Se remplazan las cinéticas de reacción superficiales de Simone [7] con una variante derivada con base en el modelo de núcleo decrecientes y

balance de población de partículas y el modelo de radiación se remplazara con su versión simplificada con preponderancia de radiación y conducción [15].

Siguiendo el trabajo de Badillo [19,4] (y trabajos ahí citados) el modelo del reactor de gasificación de biomasa (con cinética de reacciones superficiales a ser modificadas en el presente trabajo) se presenta a continuación, con el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias (diez) y parciales (cuatro).

Balance de masa de los componentes gaseosos

$$0 = -\partial_Z(v_g\rho_i^g) + \boldsymbol{m}_g^T R_i^g(\boldsymbol{\rho}_g, \boldsymbol{\rho}_s, T), \quad i = 1, \dots, n_g \qquad (1)$$

Balance de masa de los componentes sólidos

$$\partial_t[(\varepsilon(\rho_C^s, \rho_a^s, \rho_B^s, \rho_h^s)\rho_i^s] = \partial_Z(v_s\rho_i^s) + \boldsymbol{s}_s^T R_i^s(\boldsymbol{\rho}_g, \boldsymbol{\rho}_s, T);\ i = 1, \dots, n_s \qquad (2)$$

Balances globales para los componentes sólidos y gaseosos

$$\partial_t[\{1 - \varepsilon(\rho_C^s, \rho_a^s, \rho_B^s, \rho_h^s)\}\boldsymbol{\rho}_g] = -\partial_Z(v_g\boldsymbol{\rho}_g) + \boldsymbol{s}_g^T R_i^g(\boldsymbol{\rho}_g, \boldsymbol{\rho}_s, T) \quad i = 1, \dots, n_g \qquad (3)$$

$$\partial_t[(\varepsilon(\rho_C^s, \rho_a^s, \rho_B^s, \rho_h^s)\boldsymbol{\rho}_s]\partial_Z \approx -\partial_Z(v_s\boldsymbol{\rho}_s) + \boldsymbol{s}_s^T R_i^s(\boldsymbol{\rho}_g, \boldsymbol{\rho}_s, T), \quad i = 1, \dots, n_s \qquad (4)$$

Balance de energía

$$\partial_t T = H_s^{-1}(\boldsymbol{\rho}_s, \varepsilon\ (\rho_C^s, \rho_a^s, \rho_B^s, \rho_h^s), \boldsymbol{\rho}_g)\{\partial_Z[k(T)\partial_Z T] - V_h(v_s, v_g, \boldsymbol{\rho}_s, \boldsymbol{\rho}_g, T)\partial_Z T - A_w h_w(T)(T - T_w) + \Delta H_r^T R_i(\boldsymbol{\rho}_g, \boldsymbol{\rho}_s, T)\} \qquad (5)$$

donde: $k(T) = ck_F + ck_B T^3; \Delta H_r^T R_i(\boldsymbol{\rho}_g, \boldsymbol{\rho}_s, T) = \sum_i \Delta H_{pi}^{\circ} R_{pi};\ i = p_1, p_2, c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, wgs, g_1, g_2, g_3,$

$h_w = 2.44k_r^0 D_r^{-\frac{4}{3}} + 0.033k_g P_r R_e d_p^{-1}$; $k_r^0 = k_g\varepsilon\left(1 + \frac{d_p h_{rv}}{k_g}\right) + \frac{k_g(1-\varepsilon)}{\left(\frac{1}{\phi} + \frac{h_{rs}d_p}{k_s}\right)^{-1} + \frac{2}{3\kappa}}$; $h_{rv} = \frac{2.27x10^{-7}T_g^3}{\left[1 + \frac{\varepsilon}{2(1-\varepsilon)\left(\frac{1-e_m}{e_m}\right)}\right]}$; $h_{rs} = 2.27x10^{-7}\left(\frac{e_m}{2-\varepsilon}\right)T_s^3$; $\kappa = \frac{k_s}{k_g}$; $k_{rg} = k_g\left[\varepsilon\left(1 + \frac{d_p h_{rv}}{k_g}\right) + \frac{0.14P_r R_e d_p^{-1}}{1 + 46\left(\frac{d_p}{D_r}\right)^2}\right]$; $k_{rs} = k_g\left[\frac{(1-\varepsilon)}{\left[\left(\frac{1}{\phi} + \frac{h_{rs}d_p}{k_s}\right)^{-1} + \frac{2}{3\kappa}\right]}\right]$

$\boldsymbol{\rho_s} = (\rho_{char}^s, \rho_B^s, \rho_{ash}^s)^T, \boldsymbol{\rho_g} = (\rho_{H20}^g, \rho_{H2}^g, \rho_{02}^g, \rho_{CH4}^g, \rho_{A1}^g, \rho_{CO}^g, \rho_{CO2}^g, \rho_{N2}^g)^T,$

$\boldsymbol{\rho_s} = (\rho_1^s, \rho_2^s, \rho_3^s)^T, dim\ \boldsymbol{\rho_s} = n_s,$

$\boldsymbol{\rho_g} = (\rho_1^g, \rho_2^g, \rho_3^g, \rho_4^g, \rho_5^g, \rho_6^g, \rho_7^g, \rho_8^g)^T,\ dim\ \boldsymbol{\rho_g} = n_g\ n_d = n_s + 1, \quad n_q = n_g + 2$

Parámetros fijos (pf): $k_f, k_B, h_{rs}, A_w, H_w, k_g, P_r, R_e, d_p, k_r^0, h_{rv}, k_s, h_{rs}, \kappa$ [1,11,1, 5,2,19]

Parámetros de ajuste (pa):

$E_{p1}, A_{p1}, E_{p2}, A_{p2}, E_{c1}, A_{c1}, E_{c2}, A_{c2}, E_{c3}, A_{c3}, E_{c4}, A_{c4}, E_{c5}, A_{c5}, E_{g1}, A_{g1}, E_{g2}, A_{g2}, E_{g3}, A_{g3}, \Delta H_{p1}^{\circ}, \Delta H_{p2}^{\circ}, \Delta H_{c1}^{\circ}, \Delta H_{c2}^{\circ}, \Delta H_{c3}^{\circ}, \Delta H_{c4}^{\circ}, \Delta H_{c5}^{\circ}, \Delta H_{g1}^{\circ}, \Delta H_{g2}^{\circ}, \Delta H_{g3}^{\circ}$.

Tabla 1. Nomenclatura

n_d (o n_q)	Número de EDPs (o EDOs)
n_g (o n_s)	Número de componentes gaseosos (o sólidos),
n_C (o n_R)	Número de componentes (o reacciones)
$\varepsilon(\rho_C^s, \rho_a^s, \rho_B^s, \rho_h^s)$	Porosidad del lecho que está en función de las concentraciones de los componentes solidos
$\boldsymbol{\rho}_s$ ($\mathbf{o}\ \boldsymbol{\rho}_g$)	Vector de la concentración total de sólidos (o gas),
v_s (ov_g)	Velocidad del sólido (o gas),
$\boldsymbol{\rho}_i^s$ (o $\boldsymbol{\rho}_i^g$)	Concentración másica de los componentes sólidos (o gaseosos)
$\mathbf{R}_i^s$ ($\mathbf{oR}_i^g$)	vector de velocidades de reacción de los sólidos (o gas),
T	Temperatura
T_w	Temperatura de la pared del reactor
$k(T)=ck_F + ck_B T^3$	Conductividad de calor efectiva
$k_F = 2.15x10^{-2}\frac{J}{s\ m\ k}$	Conductividad del sólido tipo Fourier
$k_B = 3.19x10^{-10}\frac{J}{s\ m\ K^4}$	Coeficiente de radiación de tipo Stefan-Boltzmann.,
V_h (o H_s)	Flux de calor convectivo (o capacidad calorífica
h_w (o h_γ)	Coeficiente convectivo de intercambio de calor con la pared (o rejilla)
ΔH_r^T	Entalpia de reacción de todas las reacciones química

R_i^s: balances de masa de solidos totales (Ec.4) y de los componentes sólidos (Ec.2), balance de calor Ec.5) (6)

ε: balances de masa total (Ec.1), de los componentes sólidos (Ecu.5) y gaseosos (Ec. 2), balance de calor (Ec.6) (7)

Diferencias (Ec. 6 y 7) entre el modelo presente y el anterior.

2.2. Problema

Motivados por la necesidad de subsanar las limitaciones de los modelos existentes reseñados en el subcapítulo 2.1, nuestro problema consiste en mejorar el modelo existente en la literatura en cuanto a entendimiento cualitativo y capacidad de descripción cuantitativa del estado estacionario de interés mediante el modelado a primeros principios de la dependencia de las velocidades de reacción interfaciales con el tamaño decreciente de las partículas en la dirección axial y porosidad variable (Ecu. 6 y 7), incluyendo validación con datos experimentales reportados anteriormente [20] y comparación de resultados de estudios anteriores de simulación [19].

En este trabajo, la correlación empírica de Simone que introduce la dependencia de las cinéticas interfaciales con el diámetro de la partícula se remplazara (la argumentación, motivación y resultados correspondientes son el contenido del capítulo 3) con una expresión analítica derivada del modelo de núcleo decreciente (Ec. 6 y 7). En el capítulo 4 se presenta el modelo discreto. La argumentación, motivación y resultados correspondientes son el contenido del capítulo 5. Cabe mencionar que los resultados que se utilizan en el presente trabajo se validaran con datos experimentales reportados en un caso de estudio (que se presentara en el subcapítulo 2.3) reportado en articulo [20]. En el capítulo 6 se presenta las conclusiones.

2.3. Caso de estudio

El caso de estudio corresponde a un reactor de escala piloto de gasificación de cascarilla de arroz [20], analizado previamente con resolvedores de EDPS [11,] y con modelo por etapas [19 y 4]. Este caso de estudio se seleccionó por la riqueza de los datos experimentales en estado estacionario de interés (conjunto de 11 mediciones axiales de temperatura, concentración de hidrogeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y carbonizado).

Además, se parte de un modelo de un reactor tubular multicomponente exotérmico desarrollado y validado en nuestro grupo de investigación y orientado a la descripción del estado nominal de operación basado en el modelo y la red de reacción de [11 y 12] y el cual cuenta con las inconsistencias de la conservación de masa como ya se mencionó anteriormente.

El sistema cuenta con las siguientes suposiciones: (i) se consideran 12 componentes químicos: 8 en fase gas monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, hidrógeno, vapor de agua, oxigeno, alquitranes, nitrógeno (CO, CO_2, CH_4, H_2, H_2O, O_2, A, N_2) y 3 en fase sólida, biomasa, carbonizado y ceniza (B, CHAR, Ash), 11 reacciones químicas, pirólisis primaria y secundaria (Rp1, Rp2), reacciones de combustión y gasificación, (Rc1, Rc2, Rc3, Rc4, Rwg, Rc5, Rg1, Rg2 y Rg3), (ii) se considera la hipótesis de estado cuasi estacionario para las concentraciones másicas gaseosas $(\rho^g_{O_2}; \rho^g_{H_2}; \rho^g_{CO}; \rho^g_{CO_2}; \rho^g_{CH_4}; \rho^g_{H_2O}; \rho^g_{\mathrm{A}};\ \rho^g_{N_2})$ y los flujos de ambas fases $(Q_s; Q_g)$, las variables dinámicas son la concentración másica de, biomasa (ρ^s_B), carbón (ρ^s_C), ceniza (ρ^s_a) y la temperatura (T), (iii) existe equilibrio térmico local entre las fases (sólido y gas), (iv) el lecho pese a que es un medio poroso, se considera como un medio continuo. (v) se consideran los fenómenos de transporte de calor: convectivos, conductivos y radiactivos. Sin embargo, se considera que la transferencia de calor por radiación en la fase sólida es el mecanismo de transferencia de energía de mayor importancia, debido a que es fundamental para encender y mantener el proceso de gasificación/combustión en el lecho fijo [22], (vi) la transferencia de masa por difusión se desprecia, debido a que el termino de transferencia de masa por convección, en gasificadores de lecho móvil es más importante; además la difusión de las especies sólidas es realmente despreciable [2], (vii) la ceniza se considera inerte [23]. En la Tabla 1 del Apéndice A se muestra la red de reaccion multicomponente, la cual incluye cada una de las reacciones química y los coeficientes estequiométricos de cada reacción.

3. CINETICA DE REACCIONES INTERFACIALES

Aquí se deriva el modelo cinético de las reacciones superficiales de combustión y gasificación, con base en el modelo de núcleo decreciente [,3,6,8,11,12,1, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 19] debidamente adaptado y con el modelo de balance de población de partículas monodispersas con concentración volumétrica constante.

Las reacciones heterogéneas se llevan a cabo sobre la superficie de la partícula, por lo que no existe transporte interno hacia el interior de los poros, siendo la única etapa controlante la resistencia de difusión externa a la partícula (película gaseosa).

La reacción química de combustión se lleva a cabo en la superficie de la partícula de carbonizado que está dada por una constante cinética de combustión tipo Arrhenius (k_s), área superficial total de reacción (A_s) y la concentración másica de oxígeno en la superficie de la partícula $(\rho^*_{O_2})$ [5]. Como se observa en la ecuación 9.

$$R^{ext}_{CC} = k_s(T) A_s \rho^*_{O_2} \tag{9}$$

En la superficie de la partícula de carbonizado, se lleva a cabo de forma simultánea la convección y la reacción química, como se muestra en la ecuación 10.

$$A_s K_m(T)\left(\rho_{O_2}^g - \rho_{O_2}^*\right) = A_s k_s(T)\rho_{O_2}^* \quad (10)$$

Debido a que se desconoce la concentración de oxígeno en la superficie de la partícula sólida de carbonizado ($\rho_{O_2}^*$), se despeja de la ecuación 10 y se sustituye en la ecuación 9, con el fin de obtener una velocidad de reacción en términos de la concentración de oxígeno en el gas ($\rho_{O_2}^g$) como se observa en la ecuación 11.

$$R_{CC}^{ext} = \frac{K_m(T)}{K_m(T)+k_s(T)} k_s(T) A_s \rho_{O_2}^g \quad (11)$$

Donde se tiene una cinética tipo Astarita, que involucra el termino de transporte de masa interfacial y el termino de reacción

$$k(T) = \frac{K_m(T)k_s(T)}{K_m(T)+k_s(T)} \quad (12)$$

Se sustituye la ecuación 12 en 11 y la ecuación resultante se divide entre el volumen total del reactor, con el fin de obtener una velocidad de reacción con variables extensiva.

$$R_{CC} = \frac{R_{CC}^{ext}}{V} = k(T)\frac{A_s}{V}\rho_{O_2}^g \quad (13)$$

Por otro lado, el área superficial total de reacción (A_s), esta en términos de: (i) el número de partículas a la entrada (N_{pe}) y (ii) el área de carbonizado que tiene la partícula sólida para reaccionar (A_{pC}^s). Además, el A_{pC}^s esta en función del área de una partícula ($A_p = 4\pi r_p^2$) y la fracción volumétrica de carbonizado ($\mathbb{V}_C^s$), como se muestra en las ecuaciones 14,15 y 16.

$$A_s = A_{pC}^s N_{pe};\quad A_{pC}^s = A_p\left(\frac{V_C^s}{V_s}\right) = (4\pi r_p^2)\mathbb{V}_C^s; \quad (14,15)$$

$$A_s = N_{pe}A_p\mathbb{V}_C^s = N_{pe}4\pi r_p^2\mathbb{V}_C^s \quad (16)$$

Por lo tanto, el área específica (a_s) se define como la ecuación 17

$$a_s := \frac{A_s}{V} = \frac{N_{pe}}{V}A_p\mathbb{V}_C^s = n_{pe}4\pi r_p^2\mathbb{V}_C^s \quad (17)$$

Donde (n_{pe}) es una concentración volumétrica de partículas constante y la fracción volumétrica de carbonizado($\mathbb{V}_C^s$) se puede expresar en términos de masa, como se muestra en la ecuación 17.

$$\mathbb{V}_C^s = \left(\frac{\frac{\rho_h^s}{\rho_h^\circ}}{\frac{\rho_C^s}{\rho_C^\circ}+\frac{\rho_a^s}{\rho_a^\circ}+\frac{\rho_B^s}{\rho_B^\circ}+\frac{\rho_h^s}{\rho_h^\circ}}\right) \quad (18)$$

Sustituyendo la ecuación 17 en la ecuación 18 el área específica (a_s) queda definido de la siguiente forma:

$$a_s = n_{pe}(4\pi r_p^2)\left(\frac{\frac{\rho_h^s}{\rho_h^\circ}}{\frac{\rho_C^s}{\rho_C^\circ}+\frac{\rho_a^s}{\rho_a^\circ}+\frac{\rho_B^s}{\rho_B^\circ}+\frac{\rho_h^s}{\rho_h^\circ}}\right) \quad (19)$$

Por otro lado, la concentración másica de sólido por volumen total (ρ_s)queda definida de la siguiente forma:

$$\rho_s = \frac{N_{pe}\rho_s^\circ V_p}{V} \quad (20)$$

Donde: $\rho_s = \rho_C^s + \rho_a^s + \rho_B^s + \rho_h^s;\ \frac{N_{pe}}{V} = n_{pe}; \rho_s^\circ = \rho_C^\circ\mathbb{V}_C^s + \rho_a^\circ\mathbb{V}_a^s + \rho_B^\circ\mathbb{V}_B^s + \rho_h^\circ\mathbb{V}_h^s; V_p = \frac{4}{3}\pi r_p^3$ (21-24)

Sustituyendo las expresiones (21-24) en la ecuación 20 y despejando el radio de la partícula queda expresado de la siguiente forma:

$$r_p = \left[\left(\frac{3}{4\pi n_{pe}}\right)\left(\frac{\rho_C^s+\rho_a^s+\rho_B^s+\rho_h^s}{\rho_C^\circ\mathbb{V}_C^s+\rho_a^\circ\mathbb{V}_a^s+\rho_B^\circ\mathbb{V}_B^s+\rho_h^\circ\mathbb{V}_h^s}\right)\right]^{\frac{1}{3}} \quad (25)$$

Sustituyendo las fracciones volumétricas ($\mathbb{V}_C^s, \mathbb{V}_a^s, \mathbb{V}_B^s, \mathbb{V}_h^s$) la ecuación 25 queda expresada como:

$$r_p\left(\left(\frac{3}{4\pi n_{pe}}\right)\left(\frac{\rho_a^\circ\rho_c^\circ\rho_B^\circ\rho_h^\circ}{(\rho_C^s\rho_a^\circ+\rho_a^s\rho_C^\circ)(\rho_B^\circ\rho_h^\circ)+(\rho_B^s\rho_h^\circ+\rho_h^s\rho_B^\circ)(\rho_a^\circ\rho_C^\circ)}\right)\right)^{\frac{1}{3}}; \quad (26)$$

Sustituyendo la ecuación 26 en la ecuación 19 del área específica (a_s):

$$a_s = (3)^{\frac{2}{3}}(4\pi\, n_{pe})^{\frac{1}{3}}\left(\frac{\rho_C^s}{\rho_C^\circ}\right)\left(\frac{\rho_a^\circ\rho_c^\circ\rho_B^\circ\rho_h^\circ}{(\rho_C^s\rho_a^\circ+\rho_a^s\rho_C^\circ)(\rho_B^\circ\rho_h^\circ)+(\rho_B^s\rho_h^\circ+\rho_h^s\rho_B^\circ)(\rho_a^\circ\rho_C^\circ)}\right)^{\frac{5}{3}}; \quad (27)$$

Se substitute el área específica de la ecuación 27 en la velocidad de reacción intrínseca másica (ecuación 13) quedando.

$$R_j = k_e(T)\rho_i^g\left(\left(\frac{\rho_C^s}{\rho_C^\circ}\right)\left(\frac{\rho_a^\circ\rho_c^\circ\rho_B^\circ\rho_h^\circ}{(\rho_C^s\rho_a^\circ+\rho_a^s\rho_C^\circ)(\rho_B^\circ\rho_h^\circ)+(\rho_B^s\rho_h^\circ+\rho_h^s\rho_B^\circ)(\rho_a^\circ\rho_C^\circ)}\right)^{\frac{5}{3}}\right); \quad (28)$$

Donde : $j = R_{CC}, R_{g1}, R_{g2}, R_{g3}; i = 0_2, C0_2, H_2, H_2O,\quad k_e(T) = (3)^{2/3}(4\pi n_{pe})^{1/3}k(T)$

3.1 Porosidad Variable

Con base en argumentos de balance de materia, en esta subsección se deriva la ecuación (33) que establece la dependencia de la porosidad ($\boldsymbol{\varepsilon}$) con las concentraciones de carbonizado, humedad, biomasa y ceniza. Como anteriormente se mencionó en la literatura existe una contradicción respecto a si la porosidad es constante o variable.

Sin embargo, se sabe que el volumen total del reactor heterogéneo ($\boldsymbol{V}$) está constituido por el volumen que ocupa el gas ($\boldsymbol{V_g}$) y por el volumen que ocupa el sólido ($\boldsymbol{V_s}$) (ecuación 29).

$$V = V_g + V_s \tag{29}$$

Siendo la porosidad ($\boldsymbol{\varepsilon}$) un término que relaciona ambos volúmenes al interior del reactor (ecuación 30 y 31).

$$V_g = \varepsilon V \text{ y } V_s = (1-\varepsilon)V \tag{30 y 31}$$

El consumo de fase sólida por reacción química ocasiona una disminución en el volumen de sólido, generando un aumento en volumen de gas. Con base en lo anterior, la porosidad no debe considerarse constante, como algunos autores lo mencionan sugieren [9,7,3,5]. Por lo tanto, despejando la porosidad de la ecuación 10 y 11, queda expresada en relación con los volúmenes de gas y de sólido de la siguiente forma ecuación 32.

$$\varepsilon = \frac{V_g}{V_g+V_s} \tag{32}$$

La porosidad se expresa en términos de la concentración másica del carbón (ρ_C^s), la concentración másica de la ceniza (ρ_a^s), de la biomasa (ρ_B^s), de la humedad (ρ_h^s) y de las concentraciones másicas de los sólidos como sustancia pura ($\rho_c^\circ . \rho_a^\circ . \rho_B^\circ, \rho_h^\circ$), mediante la ecuación 33

$$\varepsilon(\rho_C^s, \rho_a^s, \rho_B^s, \rho_h^s) = 1 - \left(\frac{\rho_C^s}{\rho_C^\circ} + \frac{\rho_a^s}{\rho_a^\circ} + \frac{\rho_B^s}{\rho_B^\circ} + \frac{\rho_h^s}{\rho_h^\circ}\right) \tag{33}$$

3.2. Balance de partículas

Para determinar la concentración de número de partículas al interior del reactor (n_{pe}), se efectúo un balance de flujo de partículas en un elemento diferencial de volumen en el reactor tubular. En la ecuación (34) se muestra el balance del número de partículas en el elemento diferencial delta z.

$$\frac{d}{dt_a}\left[(\Delta Z A_R) n_p\right] = \left[\frac{n_p Q_s}{(1-\varepsilon(\rho_C^s,\rho_a^s,\rho_B^s,\rho_h^s))}\right]_{Z+\Delta Z} - \left[\frac{n_p Q_s}{(1-\varepsilon(\rho_C^s,\rho_a^s,\rho_B^s,\rho_h^s))}\right]_{Z} \tag{34}$$

Posteriormente se emplea la hipótesis de que la concentración del número de partículas es constante a lo largo del reactor y la hipótesis de monodispersidad debido a que se supone que no existe aglomeración ni fragmentación de partículas sólidas al interior del reactor y que el único fenómeno que ocurre es la reducción de tamaño de la partícula basado el estudio de modelo de núcleo decreciente.

$$\frac{\partial}{\partial t_a}[n_p] = \frac{\partial}{\partial Z}\left(\frac{n_p Q_s}{(1-\varepsilon(\rho_C^s,\rho_a^s,\rho_B^s,\rho_h^s))A_R}\right) = 0 \tag{35}$$

$$En\ Z = L: \frac{n_p Q_s}{(1-\varepsilon(\rho_C^s,\rho_a^s,\rho_B^s,\rho_h^s))A_R} = \frac{n_{pe} Q_{se}}{(1-\epsilon_e(\rho_{Ce}^s,\rho_{ae}^s,\rho_{Be}^s,\rho_{he}^s))A_R} \tag{36}$$

Evaluando la condición a la frontera de Z=L (36) en la ecuación diferencial parcial (35). El balance elemental de partículas queda definido como una constante con el valor de n_{pe} (ecuación 37) a lo largo de todo el reactor.

$$\frac{n_p Q_s}{(1-\varepsilon(\rho_C^s,\rho_a^s,\rho_B^s,\rho_h^s))A_R} = cte = \frac{n_{pe} Q_{se}}{(1-\epsilon_e(\rho_{Ce}^s,\rho_{ae}^s,\rho_{Be}^s,\rho_{he}^s))A_R} \tag{37}$$

Finalmente se tiene una ecuación que representa una relación entre los flujos volumétricos de sólido a la entrada y a la salida del reactor en función de las concentraciones de los componentes sólidos.

$$Q_s = \frac{Q_{se}(\rho_C^s+\rho_a^s+\rho_B^s+\rho_h^s)}{(\rho_{Ce}^s+\rho_{ae}^s+\rho_{Be}^s+\rho_{he}^s)} \tag{38}$$

4. MODELO DISCRETO (del modelo original)

En esta subsección se describe el modelo del reactor mediante modelado eficiente [4] del estado estacionario en el sentido discretizar el modelo en ecuaciones diferenciales parciales y ordinarias (ecuaciones 1-5) a ecuaciones algebraico-diferenciales (ecuaciones 39-49), que cuenta con 15 incógnitas, de las cuales seis son dinámicas ($\varepsilon, \rho_C^s, \rho_a^s, \rho_B^s, \rho_h^s, T$) y nueve cuasi-estáticas ($\rho_{O_2}^g; \rho_{H_2}^g; \rho_{CO}^g; \rho_{CO_2}^g; \rho_{CH_4}^g; \rho_{H_2O}^g; \rho_A^g\ ; Q_s; Q_g$),los parámetros fijos y que se pueden ajustar son los siguientes. que se ajustan son los siguientes: $E_{p1}, A_{p1}, E_{p2}, A_{p2}, E_{c1}, A_{c1}, E_{c2}, A_{c2}, E_{c3}, A_{c3}, E_{c4}, A_{c4}, E_{c5}, A_{c5}, E_{g1}, A_{g1}, E_{g2}, A_{g2}, E_{g3}, A_{g3}, \Delta H_{p1}^\circ, \Delta H_{p2}^\circ, \Delta H_{c1}^\circ, \Delta H_{c2}^\circ, \Delta H_{c3}^\circ, \Delta H_{c4}^\circ, \Delta H_{c5}^\circ, \Delta H_{g1}^\circ, \Delta H_{g2}^\circ, q^{C,H}, q^{R,H}, q^{rH}, q_0^{H,C}$

Balances de masa para los componentes gaseosos

$$0 \approx q_{i-1}^g \rho_{gi-1}(T_{i-1})\gamma_j - q_i^g \rho_{gi}(T_i)\gamma_j + \boldsymbol{m}_g^T R_{j,i}^g(\boldsymbol{\rho}_g, \boldsymbol{\rho}_s, T);\ j = 1, \dots, n_g,\ i{=}n \tag{39}$$

Balances de masa para los sólidos

$$\frac{d(\varepsilon(\rho_C^s,\rho_a^s,\rho_B^s,\rho_h^s)\rho_s\gamma_j)}{dt} \approx q_{i-1}^s \rho_{si-1} - q_i^s \rho_{si} - \boldsymbol{s}_s^T R_{j,i}^s(\boldsymbol{\rho}_g, \boldsymbol{\rho}_s, T);\ j = 1, \dots, n_s;\ \text{i=n;} \tag{40}$$

Balances globales para los componentes sólidos y gaseosos

$$0 \approx q_{i-1}^g \rho_{gi-1}(T_{i-1}) - q_i^g \rho_{gi}(T_i) + \boldsymbol{m}_g^T R_{j,i}^g(\boldsymbol{\rho}_g, \boldsymbol{\rho}_s, T);\ i = n; \tag{41}$$

$$\frac{d(\rho_s)}{dt} \approx q^s_{i-1}\rho_{si-1} - q^s_i\rho_{si} + \boldsymbol{s}^T_s R^s_{j,i}(\boldsymbol{\rho}_g, \boldsymbol{\rho}_s, T); i = n\ ; \quad (42)$$

Balance de energía total (gas + sólido)

$$V_i \frac{dT_i}{dt} \approx \left(\frac{\sum_{j=1}^{ns}\rho_{si-1}C^s_{P_{i-1}}}{\sum_{i=1}^{ns}\rho_{si}C^s_{Pi}}\right) q^{H,C}_{i-1}[T_{i-1} - T_i] + q^{R,H}[T_{i-1} - T_i] + q^{R,H}[T_{i+1} - T_i] + qr^H_{i-1\to i}(T^4_{i-1} - T^4_i) + qr^H_{i+1\to i}(T^4_{i+1} - T^4_i) - \left(\frac{4}{D_r}\right)\frac{h_w V_i[T_i - T_w]}{\sum_{i=1}^{ns}\rho_{si}C^s_{Pi}} + \frac{V_i \Delta H^T_r R_i(\boldsymbol{\rho}_g, \boldsymbol{\rho}_s, T)}{\sum_{i=1}^{ns}\rho_{si}C^s_{Pi}}\ ; \quad (43)$$

Condiciones de frontera:

$Z = 0$

$$\rho_s = \rho_{se};\ \rho_{g0}(T_0)A_0 q_{g0} = A_e q_{g,e}\rho_{ge}(T_e);\ \rho_{s0}Aq_{s,0} = Aq_{s,e}\rho_{se} \quad (44\text{-}46)$$

$$q^{R,H}_0(T_0 - T_1) + q^H_{r0\to 1}[T^4_0 - T^4_1] = q^{H,C}_0(T_e - T_0)\left(\frac{\rho_{s0}C^s_{p0}}{\rho_{s1}C^s_{p1}}\right); \quad (47)$$

Z=L

$$\rho_{sN+1} = \rho_{sN}; \rho_{gN+1}(T_g) = \rho_{gN}(T_g); \quad (48)$$

$$q^{R,H}_i[T_{i+1} - T_i] + q^H_{ri+1\to i}[T^4_{i+1} - T^4_i] = \frac{Ah_\gamma}{\rho_{si}C^s_{pi}}(T_{i+1} - T_a) \quad (49)$$

Acontinuacón, se muestran cual es el conjunto de variables y parametros en el sistema (ecuacion 50). Como se menciono anteriormente, el conjunto de parametros se dividen en parametros fijos (pf) y en parámetros calibrados (pa).

$$F(x,P)=0 \quad (50)$$

$$\boldsymbol{x} = \varepsilon, \rho^s_C, \rho^s_a, \rho^s_B, \rho^s_h,\ T, \rho^g_{O_2}; \rho^g_{H_2}; \rho^g_{CO}; \rho^g_{CO_2}; \rho^g_{CH_4}; \rho^g_{H_2O}; \rho^g_A\ ; Q_s; Q_g;$$

P= (**pf, pa**);

Donde:

pf=$k_f, k_B, h_{rs}, A_w, H_w, k_g, P_r, R_e, d_p,\ k^0_r, h_{rv}, k_s, h_{rs}, \kappa,$

$E_{p1}, A_{p1}, E_{p2}, A_{p2}, E_{c1}, A_{c1}, E_{c2}, A_{c2}, E_{c3}, A_{c3}, E_{c4}, A_{c4}, E_{c5}, A_{c5}, E_{g1}, A_{g1}, E_{g2}, A_{g2}, E_{g3}, A_{g3}, \Delta H^\circ_{p1}, \Delta H^\circ_{p2}, \Delta H^\circ_{c1}, \Delta H^\circ_{c2}, \Delta H^\circ_{c3}, \Delta H^\circ_{c4}, \Delta H^\circ_{c5}, \Delta H^\circ_{g1}, \Delta H^\circ_{g2}, \Delta H^\circ_{g3}, q^{C,H}, q^{R,H}, q^{riH}, q^{H,C}_0$ [1,11,5,2,19]

pa=$\Delta H^\circ_{c5,c}, \Delta H^\circ_{c3,c}, E_{p2c}, E_{c1c}, E_{g1c}, q^{H,C}_{0c}$

5. VALIDACIÓN CON DATOS EXPERIMENTALES

En esta sección, validamos el modelo por etapas con las incorporaciones anteriormente mencionadas, para subsanar las inconsistencias en cinética y conservación de masa, además para tener una cerradura matemática de las ecuaciones, el modelo presenta los balances de masa y energía, cuyas variables de interés son: cinco dinámicas ($\varepsilon, \rho^s_C, \rho^s_a, \rho^s_B, \rho^s_h, T$) y nueve cuasi-estáticas $\rho^g_{O_2}; \rho^g_{H_2}; \rho^g_{CO}; \rho^g_{CO_2}; \rho^g_{CH_4}; \rho^g_{H_2O}; \rho^g_A\ ; Q_s; Q_g$), el cual está representado por las ecuaciones (1.39-1.52). Para la validación se utilizan datos experimentales previamente reportados [20] y los cuales ya se utilizaron en un estudio previo [4]. Estos datos son ricos en información sobre el estado estacionario de interés, incluyendo 11 mediciones axiales de temperatura, concentraciones de H_2, CO, CO_2 y conversión de carbonizado.

Siguiendo el conocimiento de soluciones anteriores basadas en solucionadores de EDPs de estudios [5,11,12,20,19,24], de parámetros cinéticos y de transporte. Se dividen los parámetros en parámetros fijos (pf) y parámetros ajustables (pa), como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 2. Parámetros cinéticos y de transporte calibrados

P= (pf, pa); pa=($\Delta H^\circ_{c5c}, \Delta H^\circ_{c3c}, E_{p2c}, E_{c1c}, E_{g1c}, q^{H,C}_{0c}$)		
pa (literatura)	pa (ajustados)	Referencias
$\Delta H^\circ_{c5,c}$	$\Delta H^\circ_{c5} = 0.5\Delta H^\circ_{c5,c}$	[12,4, 24,19]
$\Delta H^\circ_{c3,c}$	$\Delta H^\circ_{c3} = 1.6\Delta H^\circ_{c3,c}$	[12,4, 24,19]
E_{p2c}	$\Delta H^\circ_{c3} = 1.29E_{p2c}$	[12,4, 24,19]
E_{c1c}	$E_{c1} = 0.8E_{c1c}$	[12,4, 24,19]
E_{g1c}	$E_{c1} = 1.04E_{g1c}$	[12,4, 24,19]
$q^{H,C}_{0c}$	$q^{H,C}_{0c} = 1.54q^{H,C}_{0c}$	[19,24]

Los ajustes realizados dieron como resultado una mejor concordancia con los datos experimentales, como se puede observar en las figuras 2 a 6. Es importante mencionar que estos ajustes se encuentran dentro de los rangos razonables para gasificadores y reactores según la literatura especializada [12,4, 24,19].

A continuación, se muestran los perfiles de concentración y temperatura obtenidos con el nuevo modelo por etapas (ecuaciones 39-50), después de ajustar los parámetros propuestos en la Tabla 1 y se comparan con un modelo previo que presentaba inconsistencias de conservación de masa fuera del estado nominal.

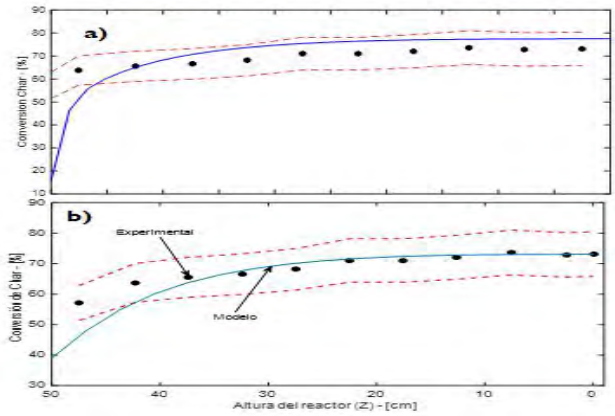


FIGURA 2 . **Comparación de perfiles axiales de carbonizado con modelo nuevo (a) y con modelo anterior** (b)

En las Figuras (2a) y (2b) se presentan los resultados entre los perfiles axiales de carbonizado obtenidos mediante dos modelos distintos. En la Figura (2b), se muestra el resultado de un modelo que presentaba inconsistencias en la conservación de masa, mientras que en la Figura (2a) se presenta el resultado de un nuevo modelo por etapas que se desarrollo en este trabajo.

Ambas figuras muestran un buen ajuste de los datos experimentales (puntos negros) y bandas de incertidumbre representadas por las líneas punteadas rojas. Sin embargo, la Figura (2b) muestra un mejor ajuste a los datos experimentales en comparación con la Figura (2a). A pesar de este mejor ajuste en la Figura (2b), se encontró una limitación importante: cuando se aumentaba el flujo de aire, la concentración de carbonizado se volvía negativa, lo cual es físicamente incoherente. Para resolver este problema, se realizó una modificación en la cinética de las reacciones heterogéneas de combustión y gasificación, tal como se menciona anteriormente.

En conclusión, aunque ambas figuras muestran un buen ajuste general a los datos experimentales, el nuevo modelo cinético presentado en la Figura (2a) logra corregir las inconsistencias en la conservación de masa y representa una mejora significativa en la predicción del perfil axial de carbonizado, especialmente en situaciones de mayor flujo de aire. Esta modificación en la cinética de las reacciones permitió obtener resultados más coherentes y físicamente válidos.

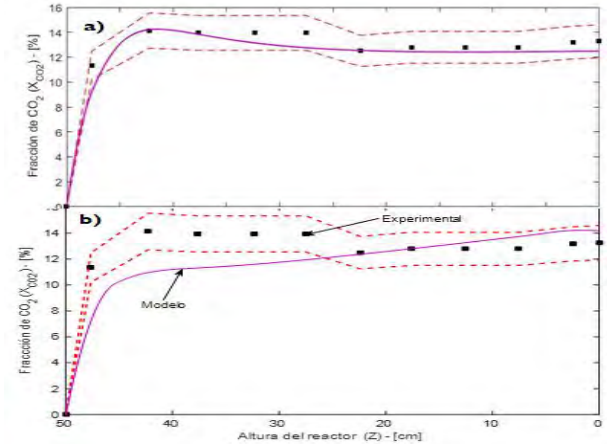


FIGURA 3. **Comparación de perfiles axiales de dióxido de carbono con modelo nuevo (a) y con modelo anterior (b)**

En las Figuras (3a) y (3b) se presentan comparaciones entre los perfiles axiales de dióxido de carbono obtenidos mediante dos modelos distintos. La Figura (3b) muestra los resultados obtenidos con un modelo cinético previo que presentaba inconsistencias en la conservación de masa, mientras que la Figura (3a) muestra los resultados obtenidos con un nuevo modelo propuesto.

En la Figura (3b) se observa una mayor desviación entre el modelo y los datos experimentales, especialmente en la entrada del reactor. Esta diferencia en el ajuste se debe a la naturaleza de las reacciones que favorecen la producción de dióxido de carbono.

En conclusión, el nuevo modelo cinético presentado en la Figura (3a) muestra una mejora significativa en el ajuste a los datos experimentales de dióxido de carbono en comparación con el modelo anterior de la Figura (8b). Sin embargo, para una representación aún más precisa en la entrada del reactor, es necesario realizar ajustes en los parámetros cinéticos de las reacciones de pirólisis. En general, estos resultados demuestran que el nuevo modelo es más adecuado para predecir el comportamiento del dióxido de carbono en el reactor de gasificación.

En las Figuras (4a) y (4b) se muestran comparaciones de los perfiles axiales de monóxido de carbono e hidrógeno obtenidos mediante dos modelos diferentes. La Figura (4b) corresponde a resultados obtenidos con un modelo inconsistente, mientras que la Figura (4a) muestra los resultados del nuevo modelo consistente propuesto.

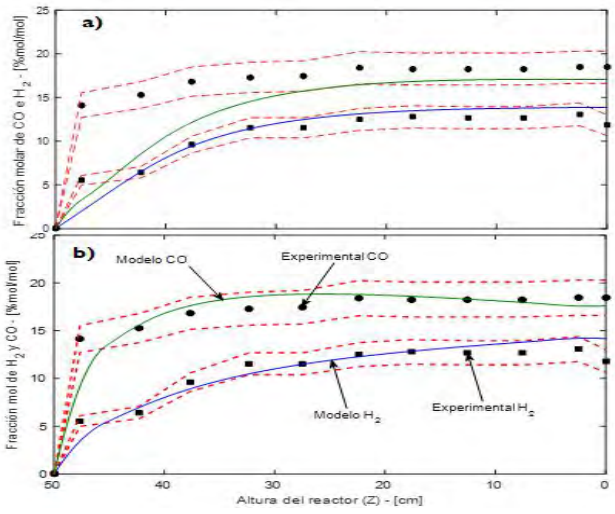


FIGURA 4. **Comparación de perfiles axiales de monóxido de carbono e hidrogeno con modelo nuevo (a) y con modelo anterior (b)**

Para el hidrógeno, ambos perfiles muestran un buen ajuste frente a los datos experimentales, lo que indica que tanto el modelo inconsistente como el nuevo modelo son capaces de representar adecuadamente este gas. Sin embargo, para el monóxido de carbono, se observan diferencias importantes entre los dos modelos. Esto se debe a que, con el incremento de temperatura en el reactor, las reacciones de combustión (Rc3, Rwg) se ven favorecidas, lo que conduce a una disminución en los perfiles axiales de monóxido de carbono. Además, se realizó un análisis por zonas, al dividir la longitud del reactor en tres zonas (zona 1 de 50 a 35 cm, zona 2 de 35 a 10 cm y zona 3 de 15 a 0 cm), es posible analizar en qué regiones dominan cada una de las reacciones químicas.

En la zona 1, donde ocurren las reacciones de pirólisis, estas son muy rápidas y producen una cantidad mínima de CO y H2. En la zona 2, donde tienen lugar las reacciones reformado y combustión homogénea (reacciones también rápidas), pero en esta sección es donde se produce y consume CO. En la zona 3, que es la última del reactor, se produce el mayor porcentaje de CO debido a las reacciones heterogéneas de gasificación y combustión del carbonizado. Por lo tanto, en esta región se obtiene el mejor ajuste de los datos experimentales para el monóxido de carbono.

En resumen, para el hidrógeno, ambos modelos logran un buen ajuste. Sin embargo, en el caso del monóxido de carbono, el nuevo modelo consistente muestra una mejora significativa en la representación de los datos experimentales en comparación con el modelo inconsistente. Aunque la zona 3 tiene un buen ajuste para el CO, se reconoce la necesidad de realizar ajustes adicionales para mejorar la precisión de los datos experimentales en las zonas 1 y 2. El análisis por zonas permite comprender qué reacciones dominan en cada región del reactor y proporciona una guía para futuros ajustes del modelo.

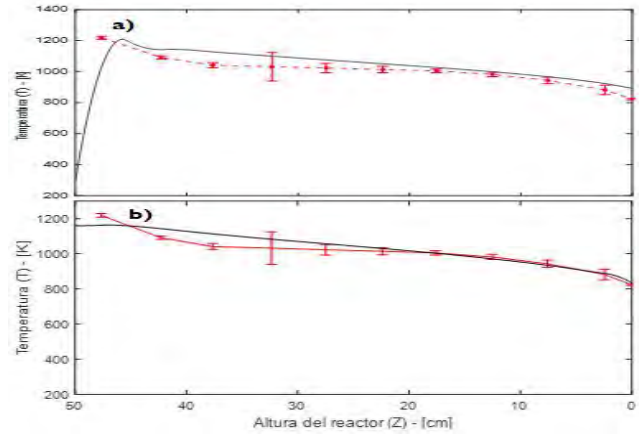


FIGURA 5. **Comparación de perfiles de temperatura con modelo nuevo (a) y con modelo anterior (b)**

En las Figuras (5a) y (5b) se presentan comparaciones de los perfiles axiales de temperatura obtenidos mediante dos modelos diferentes. La Figura (5b) muestra los resultados obtenidos con un modelo inconsistente en la conservación de masa, mientras que la Figura (5a) muestra los resultados obtenidos con un nuevo modelo consistente.

Ambos modelos logran un buen ajuste a los datos experimentales de temperatura en el reactor de gasificación. Sin embargo, la mayor desviación se encuentra en la entrada del reactor debido a las complejas reacciones de pirólisis, que son las que presentan mayor incertidumbre. Esta discrepancia puede atribuirse a que en esta región se llevan a cabo las reacciones de pirólisis, las cuales suelen ser endotérmicas, mientras que las reacciones de combustión son exotérmicas. Esto resulta en una sobreestimación de los datos experimentales en esta zona, ya que las reacciones de pirólisis presentan mayor incertidumbre frente a los datos experimentales e incluso pueden salirse de la banda de incertidumbre. A partir de los 25 cm del reactor, ambos modelos muestran un ajuste satisfactorio y representan adecuadamente los datos experimentales de temperatura.

En las Figuras (6a) y (6b) se muestran las comparaciones de los perfiles axiales de la fracción molar de alquitranes obtenidos mediante dos modelos diferentes. La Figura (6a) representa los resultados obtenidos con el nuevo modelo consistente, mientras que la Figura (6b) muestra los resultados obtenidos con un modelo inconsistente

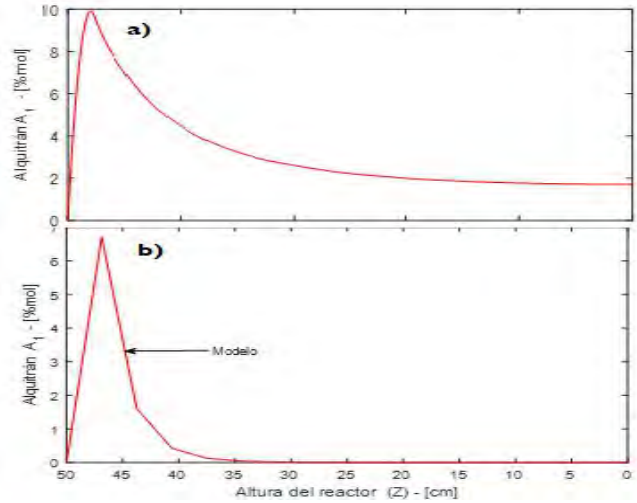


FIGURA 6. **Comparación de perfiles axiales de alquitranes con modelo nuevo (a) y con modelo anterior (b)**

Con el modelo inconsistente (Figura 6b), los alquitranes se consumían completamente, lo cual no es coherente con la realidad. Por esta razón, se realizó una modificación en el parámetro de la energía de activación de la reacción de pirólisis secundaria, que está enfocada en las reacciones de los alquitranes. Gracias a esta modificación, el nuevo modelo consistente logra predecir de manera adecuada que no todos los alquitranes se consumen y quedan presentes en la salida del reactor.

En conclusión, es posible decir que el modelo adimensional consistente presenta una buena validación frente a los datos experimentales y los perfiles que mayor desviación en comparación con el modelo anterior son los perfiles de CO. Es importante aclarar que, aunque hay mejoras, el error de modelado no se manifiesta apreciablemente en la descripción "local" del estado estacionario de interés (siempre se puede calzar parámetros de modelo consistente e inconsistente). La diferencia se centra en el caso en donde se aleje de la localidad, que es en donde existía el problema de concentraciones negativas que mostraba el modelo anterior.

5. CONCLUSIONES

El modelo adimensional ha demostrado un buen ajuste a los datos experimentales en varias variables clave del proceso de gasificación. Aunque se observan desviaciones en ciertas zonas del reactor debido a la complejidad de las reacciones químicas y los ajustes cinéticos, en general, el modelo proporciona una representación adecuada y confiable del comportamiento térmico y de las especies químicas en el reactor. Estos resultados son alentadores y respaldan la utilidad del modelo para el estudio y optimización de procesos de gasificación. Sin embargo, se reconoce que aún existen oportunidades para mejorar el modelo y aumentar su precisión. Se sugiere seguir refinando el modelo y realizar más validaciones con datos experimentales específicos para fortalecer su capacidad predictiva y aplicabilidad en futuros trabajos de investigación.

A pesar de las mejoras, es relevante destacar que el error de modelado puede no ser apreciable en la descripción local del estado estacionario, ya que es posible ajustar parámetros para que coincidan con los datos locales. No obstante, la diferencia entre ambos modelos se manifiesta en escenarios fuera de la localidad, donde el modelo anterior presentaba problemas con concentraciones negativas. Con el nuevo modelo consistente, estos problemas han sido superados, lo que demuestra su mayor desempeño y coherencia con los resultados experimentales.

Finalmente, se considera que, el modelo nuevo adimensional se posiciona como una herramienta valiosa y prometedora para el análisis y mejora de procesos de gasificación, pero se reconoce la importancia de continuar su desarrollo y validación para obtener una descripción aún más precisa y confiable del sistema.

APÉNDICES

Apéndice A. Red de reacción multicomponente

TABLA 1. Red de reaccion multicomponente

Reacción
Recciones de volatilización de madera $B \xrightarrow{R_{p1}} 0.41CHAR + 0.055CO + 0.105CO_2 + 0.0002H_2 + 0.01CH_4 + 0.23H_2O + 0.19A_1$
Pirólisis secundaria $A_1 \xrightarrow{R_{p2}} +0.50CO + 0.3CO_2 + 0.2CH_4$
Combustión de alquitrán $(A_1)\ \ CH_{1.522}O_{0.0228} + 0.867O_2 \xrightarrow{R_{C1}} CO + 0.761H_2O$
Combustión de CH4 $CH_4 + 1.5O_2 \xrightarrow{R_{C2}} CO + 2H_2O$
Combustión de CO $2CO + O_2 \xrightarrow{R_{C3}} 2CO_2$
Combustión de H_2 $2H_2 + O_2 \xrightarrow{R_{C4}} 2H_2O$
Reacción de Water-Gas-Shift $CO + H_2O \xleftrightarrow{R_{WGS}} CO_2 + H_2$
Reacciones heterogéneas de carbonizado (combustión de carbón)

$CH_\alpha O_\beta + \gamma\, O_2 \overset{R_{C5}}{\rightarrow} \left(2 - 2\gamma - \beta + \frac{\alpha}{2}\right) CO + \left(2\gamma + \beta - \frac{\alpha}{2} - 1\right) CO_2 + \frac{\alpha}{2} H_2O$
Reacciones de gasificación del CO $CH_\alpha O_\beta + CO_2 \overset{R_{G1}}{\rightarrow} 2CO + \beta\, H_2O + \left(\frac{\alpha}{2} - \beta\right) H_2$
Reacciones de gasificación del H2 $CH_\alpha O_\beta + \left(2 - \frac{\alpha}{2} + \beta\right) H_2 \overset{R_{G2}}{\rightarrow} CH_4 + \beta\, H_2O$
Reacciones de gasificación con vapor de agua $CH_\alpha O_\beta + (1 - \beta) H_2O \overset{R_{G3}}{\rightarrow} CO + \left(1 - \beta + \frac{\alpha}{2}\right) H_2$
Especies $\boldsymbol{B}$:($CH_\alpha O_\beta$) Biomasa, $CH_\alpha O_\beta$: carbonizado, $\beta: 0.0237;\ \gamma: 1;\ \alpha: 0.2508$; (A_1) $CH_{1.522}O_{0.0228}$: alquitranes;

REFERENCIAS

Las referencias deben citarse de la siguiente forma:

[1]. Bryden K y Ragland, K. Numerical modeling of a deep, fixed -bed combustor. Energy Fuel, 269-75 (1996).

[2]. Hobbs, M. Radulovic,P. y Smoot, L. Combustion and gasification ok coals in fixedbeds Progress in Energy and Combustion Science 19,505-586(1993).

[3]. Souza, M. Solid Fuels Combustion and Gasification. Modelling, simulation, and equipment operation. Nueva York: Marcel Dekker Inc. (2004).

[4]. Badillo, U. Álvarez-Icaza,L. y Álvarez, J. Modelling the nonlinear dynamics of tubular gasification reactors. Computers and Chemical Engineering. (2018a) .

[5]. Pérez, J. Gasificación de biomasa, estudios teoricos-experimentales de lecho fijo equicorriente. Unibayversidad de Antoquia. (2009).

[6]. Radulovic, P. Usman, M. Douglas, L. An improved model for fixed bed coal combustion and gasification. Fuel 74,582-594 (1995).

[7]. Simone, M. Nicolella,C. Tognotti, L. (2013). N umerical and experimental investigation of downdraft gasification of woody residues. Bioresource Technology 133, 92–101 . (2013).

[8]. Yucel, O., & Hastaoglu, M. A. Kinetic modeling and simulation of throated downdraft gasifier. Fuel Processing Technology, 144, 145–154 (2016).

[9]. Yang, Y., Sharifi, V. y Swithwnbank, J. Effect of air flow rate and fuel moisture on the burning behaviours of biomass and simulated municipal solid wastes in packed beds', Fuel 83, 1553-1562(2004).

[10]. Ryu, C. Yang, Y. Khor, A. Sharifi, V. Swithenbank,J. Fuel size effct on pinewood combustion in a packed bed. Fuel, 84, 2026-2038 (2005).

[11]. Di Blasi. C. Dynamics behavior of stratiied dowdraft gasifies. Chem Eng SCI (44), 2931(2000).

[12]. Di Blasi, C.Modeling Wood Gasification in a Countercurrent Fixed-Bed Reactor. Environmental and energy engineering, 2306-2319 (2004).

[13]. Giltrap, D. McKibbin, R. y Barnes, G. A steady state model of gas-char reactions ion a downdraft biomass gasifier. Solar Energy 74, 85-91 (2003).

[14]. Babu, B. y Sheth, P. Modelling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: Effect of char reactivity factor, Energy Conversion and Management 47, 2602-2611 (2005).

[15]. Marin F Modelado de un reactor de gasificación y validación frente a datos experimentales. In T. d. Química. División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM Iztapalapa, México (2018).

[16]. Samarti, L. Modelado de la dinamica no-linealñ de reactores tubulares de gasificacion de carbón. Tesis de mestria en ciencias. Universidad Autonoma Metropolitana (2020).

[17]. Amundson, N; Arri, L. Char gasification in a countercurrent reactor. AIChE journal. Vol 24 No. 1. Páginas 87-101(1978).

[18]. Yoon, H; Wei, J; Denn, M. A model for moving-bed coal gasification reactors. American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal. 24(5). Páginas 885-903 (1978).

[19]. Badillo, U. Álvarez-Icaza,L. y Álvarez, J. Model design of a class of moving-bed tubular gasification reactors. 674-685. Ciudad de Mexico: Chemical Engineering Science (2013).

[20]. Manurung, R. Beenackers, A. Modeling and Simulation of an open core dowdraftt moving bed rice husk gasifier. Advances in thermochemical biomass conversion, 288-309 (1993).

[21]. Belghit, A. Godillo, E. D. A downdraft high temperature steam-only solar gasifier of biomass char: A modelling study. ScienceDirect, 2034-2043 . (2011).

[22]. Shin, D. y Choi, S. 'The combustion of simulated waste particles in a fixed bed', Combustion and Flame 121, 167-180 (2000).

[23]. Li, C. Y., Shen, Y., Wu, J. Y., Dai, Y. J., & Wang, C. H. Experimental and modeling investigation of an integrated biomass gasifier–engine–generator system

for power generation and waste heat recovery. Energy Conversion and Management, 199, 112023. (2019).
[24]. Santamaría, L. Modelado y caracterización experimental de un gasificador imbert. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autonoma de México. Ciudad de México (2017a)
[25]. Anda, J. Transferencia de calor debida a fenómenos combinados de convección, conducción y radiación" Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. (1986).
[26]. Villegas, V. Estudio de Radiación térmica en medios porosos y reactores empacados Universidad Autónoma Metropolitana (1990).

September, 2023

ID: IEC2023-081

A generalized pseudo-continuous model for single-phase flow in a packed bed reactor with a low d_t/d_p

R. Hernandez-Rodriguez[1], A. Hernandez-Aguirre[1,2], C. O. Castillo-Araiza[1,2], And J. Alberto Ochoa-Tapia[1]

[a] División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340, Mexico City, Mexico.

[b] Laboratory of Catalytic Reactor Engineering Applied to Chemical and Biological Systems, Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Rafael Atlixco 186, 09340, Mexico City, Mexico.

Corresponding author: R. Hernandez-Rodriguez (iqrhr@hotmail.com).

ABSTRACT

In this work, by making a synergy between reactor engineering and volume averaging theory (VAT), a generalized pseudo-continuous model (VAM) is derived for fluid dynamics in packed-bed reactors (PBRs) with low tube-to-particle diameter ratio (d_t/d_p). VAM accounts for the effects of fluid-fluid and solid-fluid interactions via a set of *fluid dynamic descriptors*, such as the total inertial dispersion and the apparent permeability involving both the intrinsic permeability and the Forchheimer correction. The determination of these descriptors is based on a hybrid methodology accounting for the derivation of a local closure problem and particle-resolved simulations (PRS). Thus, for the first time for a PBR with a low d_t/d_p, as far as authors know, these descriptors are determined without engineering bases, including the computation of the void fraction which, due to its definition, can be considered as a *bed's geometric descriptor*. To validate both, VAM and the approach for determining the *fluid dynamic descriptors*, velocity profiles are predicted in an industrial-scale PBR with a d_t/d_p of 3.048, packed with commercial spherical catalyst pellets and operated at particle Reynolds numbers (Re^0_p) between 0.07 and 700. VAM's profiles appropriately predict those obtained out of PRS at all Re^0_p, elucidating its reliability and giving better results than different PCMs widely applied in the literature. Finally, VAM can be applied without restrictions to describe velocity profiles in any PBR with a low d_t/d_p, while the approach for determining the descriptors can be extrapolated to other particle geometries, d_t/d_p, and Re^0_p.

INDEX TERMS Fluid dynamic descriptors, packed bed catalytic reactor, particle-resolved simulations, reactor engineering, volume averaging theory.

I. INTRODUCTION

Wall-cooled packed-bed reactors (WCPBRs) presenting a low tube-to-particle diameter ratio (d_t/d_p) have been extensively used in the petrochemical industry for the catalytic synthesis of high-value chemicals via selective oxidations [1-4]. Moreover, because of its geometrical and operational characteristics, this type of reactor has also been identified in multiple investigations as a promising technology for producing building blocks for the chemical [5,6] and biological [7,8] industry by following an environmental and energetic sustainable conception. Owing to this end, researchers in industry and academy have made a historical effort to develop pseudo-continuous models (PCMs) for both expanding the understanding of the performance [9,10] and improving the design and operation [11] of the industrial-scale packed bed reactor. Nevertheless, as far as authors know, no PCM can nowadays describe -without the use of apparent transport coefficients or kinetic parameters that only work for the catalytic system in which they were determined- the performance of WCPBRs with low d_t/d_p. Particularly, because of its impact on mass and heat transport, the prediction of fluid dynamics is yet considered one of the main bottlenecks when modeling this type of industrial reaction system.

Although different PCMs have been developed, following reactor engineering fundamentals, to describe fluid dynamics in packed beds presenting a d_t/d_p <8, all of them present uncertainties related to their construction-based assumptions [10]. PCMs generally applied to describe fluid dynamics in packed beds with a d_t/d_p <8 are based on a Navier-Stokes-Darcy-Forchheimer model (NSDFM) or a semiempirical volume-averaged model (SVAM). When the fluid dynamic model is proposed by following reactor engineering grounds (i.e., NSDFM), practical but questionable assumptions are stated [10,12-14]. For instance, to account for solid-fluid interactions an engineering approach couples Darcy-

Fochheimer term to the Navier-Stokes equation, such that in this later equation the local velocity is replaced by the interstitial one, and the void fraction is intuitively introduced. Besides, when the model is proposed by following mathematical grounds (i.e., SVAM), because of the lack of an appropriate closure scheme to determine solid-fluid interactions, a Darcy-Fochheimer term is also introduced [12]. Thus, the derivation of a generalized PCM for packed beds presenting low d_t / d_p, involving a more consistent and rigorous foundation and including the connection between local and pseudo-continuous levels, is yet an open problem in reactor engineering.

This work, firstly, focuses on the development of a generalized PCM for single-phase flow in a packed bed reactor with a low d_t / d_p. It follows an up-scaling methodology via the volume averaging theory (VAT) [15], such that assumptions based on the disparity of characteristic length scales involved in the bed and used to derive the model, are clearly identified and assessed herein. The generalized PCM (hereafter called VAM) involves both *fluid dynamic descriptors*, such as the total inertial dispersion and the apparent permeability, and a *bed's geometric descriptor*, such as the void fraction. Then, the *fluid dynamic descriptors* are determined from a hybrid methodology based on expressions arising from the derivation of an associated local closure problem and the use of local fields arising from performing particle resolved simulations (PRS). Finally, the reliability of the fluid dynamic model, along with that of the methodology proposed for determining the *fluid dynamic descriptors*, is assessed by predicting the average velocity profiles in an industrial-scale packed be reactor presenting a d_t / d_p of 3.048 and then comparing the predictions with those extracted from PRS. Average velocity profiles and descriptors are analyzed at different viscous and inertial scenarios by varying the particle Reynolds number (Re^0_p) between 0.07 and 700.

II. DERIVATION OF THE GENERALIZED PSEUDO-CONTINUOUS MODEL

A. System description

The object of research of this work is the single phase (β-phase) flow through an industrial-scale single-tube reactor presenting a low d_t / d_p. The reactor is packed with spherical solid pellets (σ-phase) of a commercial non-porous catalyst, consisting of a Vanadium-based active phase externally supported on a core of titanium dioxide in its anatase phase, a material that has been applied to carry out selective oxidation of different hydrocarbons [1,2,4]. The tube has a length, L_z, of 260 cm and an internal diameter, d_t, of 2.5 cm, while the pellet diameter, d_p, is 0.82 cm, such that the d_t / d_p is 3.048. Since in the selective oxidation of the hydrocarbon the feed mixture contains essentially pure air (>98 % mol), only this gas is considered during the fluid dynamic analysis. Fig. 1 displays the components of the packed bed by following a local (or microscopic) and a pseudo-continuous (or macroscopic) conception. The microscopic conception visualizes the packed bed reactor as a system composed of two different phases (Fig. 1(a)), while the macroscopic one considers it as a system composed of a pseudo-continuous phase (Fig. 1(b)). It is worth mentioning that the derivation of the PCM using VAT provide a connection between the local conception and the pseudo-continuous one, transferring the essential information from the first one to the second one.

B. Microscopic and macroscopic models

In the microscopic conception, considering steady and incompressible flow and Newtonian fluid, the governing equations for total mass and momentum transport of the β-phase through the bed are given by

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_\beta = 0 \quad \text{in the } \beta\text{-phase} \tag{1}$$

$$\rho_\beta \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{v}_\beta = -\nabla p_\beta + \rho_\beta \mathbf{g} + \mu_\beta \nabla^2 \mathbf{v}_\beta \quad \text{in the } \beta\text{-phase} \tag{2}$$

where $\mathbf{v}_\beta$ is the local velocity vector, p_β is the local pressure, μ_β is the dynamic viscosity, ρ_β is the density and $\mathbf{g}$ is the gravity vector. Regarding the boundary conditions at all the solid particle-fluid interfaces contained in the system, the non-slip boundary condition must be meet. This condition must also be satisfied at the wall-fluid interface bounding the system. Concerning the entrances and exits of the system, at the tube's inlet the velocity is a constant velocity v_{in}, while at the tube's outlet the normal projection of the total stress tensor is equal to a fixed pressure $p_{out} = 1 atm$.

Once defined the microscopic model, the derivation of VAM starts with the definition of an averaging volume V ($\mathbf{x}$) (of norm V) whose centroid, located by the position vector $\mathbf{x}$ relative to an arbitrary reference system, can be situated at any point of the packed bed (see Fig. 2). So, it contains portions of the fluid and solid phase (i.e., $V(\mathbf{x}) = V_\beta(\mathbf{x}) + V_\sigma(\mathbf{x})$). Since the low d_t / d_p generates significant radial variations of the void fraction, the

averaging volume is assumed to have an annular shape, such that it can be situated anywhere from the core to the wall

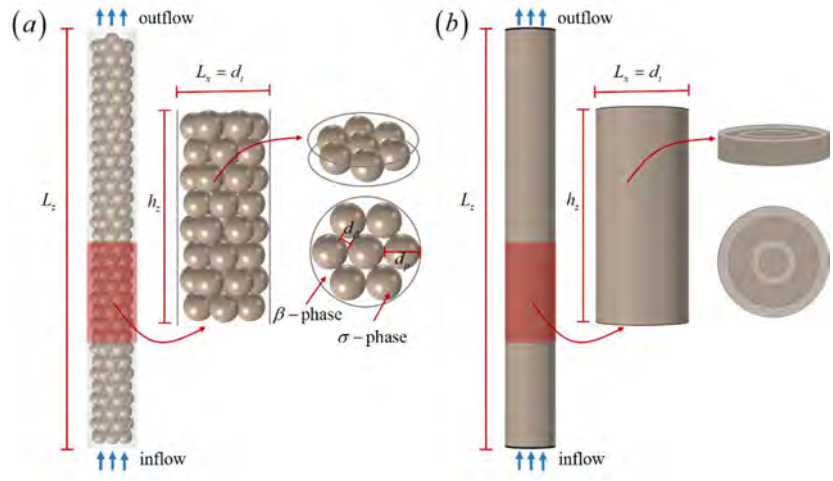


FIGURE 1. **Sketch of the industrial-scale single-tube reactor packed with nonporous spherical pellets of a commercial Vanadium-based catalyst: (a) microscopic or local conception and (b) macroscopic or pseudo-continuous conception of the WCPBR. The components of the system include the solid phase (σ -phase), the fluid phase (β -phase) and a representative domain of the reactor height h_z.**

vicinity. Then, based on the definition of $V(\mathbf{x})$, the superficial averaging operator for an arbitrary quantity defined in the β-phase, ψ_β, is introduced. Applying the superficial averaging operator, Eq. (2), to the microscopic governing equations, Eqs. (1a) and (1b), and after some rearrangements, including the use of the volume averaging theorem [12], the average continuity and momentum equations read, respectively, as follows

$$\nabla\cdot\left\langle \mathbf{v}_\beta \right\rangle\Big|_{\mathbf{x}} = 0 \tag{3a}$$

$$\begin{aligned}&\varepsilon_\beta^{-1}(\mathbf{x})\rho_\beta\nabla\cdot\left(\varepsilon_\beta^{-1}\left\langle \mathbf{v}_\beta \right\rangle\Big|_{\mathbf{x}}\cdot\mathbf{C}_\beta(\mathbf{x})\cdot\left\langle \mathbf{v}_\beta \right\rangle\Big|_{\mathbf{x}}\right)\\ &\quad = -\nabla\left\langle p_\beta \right\rangle^\beta\Big|_{\mathbf{x}} + \rho_\beta\mathbf{g} + \varepsilon_\beta^{-1}(\mathbf{x})\mu_\beta\nabla^2\left\langle \mathbf{v}_\beta \right\rangle\Big|_{\mathbf{x}}\\ &\quad - \mu_\beta\varepsilon_\beta^{-1}(\mathbf{x})\nabla\varepsilon_\beta\cdot\nabla\left(\varepsilon_\beta^{-1}(\mathbf{x})\left\langle \mathbf{v}_\beta \right\rangle\Big|_{\mathbf{x}}\right) - \mu_\beta\mathbf{H}_\beta^{-1}(\mathbf{x})\cdot\left\langle \mathbf{v}_\beta \right\rangle\Big|_{\mathbf{x}}\end{aligned} \tag{3b}$$

where $\mathbf{C}_\beta$ is a coefficient that corrects the macroscopic inertial forces due to local mechanisms identified in the bulk of the fluid phase, thus it can be considered as a total inertial dispersion tensor. Besides, $\mathbf{H}_\beta$ is a coefficient that captures the resistances to fluid flow exerted by the solid surfaces (particles and the tube's wall) due to local total stresses and local inertial effects. This latter coefficient is an apparent permeability tensor that can be decomposed into the intrinsic permeability tensor $\mathbf{K}_\beta$ and the Forchheimer tensor (or inertial correction tensor) $\mathbf{F}_\beta$.

C. Fluid dynamic descriptors

In order to solve the VAM, it is first necessary to determine the *fluid dynamic and geometric descriptors* at each position of the averaging region within the system. On the one hand, the porosity is determined using the expression given by $\varepsilon_\beta(\mathbf{x}) = V_\beta(\mathbf{x})/V$. On the other hand, the apparent permeability and total inertial dispersion are determined by the following definitions

$$\left\langle \mathbf{v}_\beta \right\rangle^\beta\Big|_{\mathbf{x}}\cdot\mathbf{C}_\beta\cdot\left\langle \mathbf{v}_\beta \right\rangle^\beta\Big|_{\mathbf{x}} = \left\langle \mathbf{v}_\beta\mathbf{v}_\beta \right\rangle^\beta\Big|_{\mathbf{x}} \tag{4a}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_\beta^{-1}(\mathbf{x})\cdot\left\langle \mathbf{v}_\beta \right\rangle^\beta\Big|_{\mathbf{x}} = {}& \frac{-1}{\mu_\beta\varepsilon_\beta(\mathbf{x})V_\beta(\mathbf{x})}\times\\ &\int_{A_{\beta\sigma}(\mathbf{x})}\mathbf{n}_{\beta\sigma}\cdot\Big[-\mathbf{I}\left(p_\beta - \left\langle p_\beta \right\rangle^\beta\Big|_{\mathbf{x}}\right)\\ &+\mu_\beta\left(\nabla\mathbf{v}_\beta - \nabla\left\langle \mathbf{v}_\beta \right\rangle^\beta\Big|_{\mathbf{x}}\right)\Big]dA\end{aligned} \tag{4b}$$

These novel definitions were obtained by writing in terms of local variables the definitions of these coefficients written in terms of local closure variables. Therefore, according to the previous equations, to determine the two effective coefficients it is necessary to know each of the terms in these equations, which can be obtained from knowing the local velocity and local pressure profiles. To do this, PRS were carried out in representative domains of the PBR with the help of the finite element software COMSOL Multiphysics 5.5.

III. Results

A. Pseudo-continuous simulations

a. Fluid Dynamic descriptor based on the VAT

Fluid dynamic descriptors must capture the contribution of different local pressure, viscous and inertial effects along the bed. Particularly, $H_{zz}(r) = \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{H}_\beta \cdot \mathbf{e}_z$, $K_{zz}(r) = \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{K}_\beta \cdot \mathbf{e}_z$, $F_{zz}(r) = \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{F}_\beta \cdot \mathbf{e}_z$, and $C_{zrzz}(r) = \mathbf{e}_r \cdot \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{C}_\beta \cdot \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{e}_z$ are the tensor components required to solve VAM for the packed bed studied herein. Given their definitions in terms of local variables, Eq. (4), they are calculated using PRSs. It is worth recalling that the void fraction is here considered as a *bed's descriptor* due to its definition and impact on pressure and velocity profiles.

TABLE I. PCM for describing fluid dynamics in a packed bed presenting a dt/dp=3.048.

Case 1	PCM	Shape factors: α, γ
-	VAM	-
i	SVAM	Ergun [16]
ii	SVAM	Eisfeld and Schnitzlein [17]
iii	SVAM	Aparicio-Mauricio et al. [10]
iv	NSDFM	Ergun [16]
v	NSDFM	Eisfeld and Schnitzlein [17]
vi	NSDFM	Aparicio-Mauricio et al. [10]

The radial variation of the apparent permeability H_{zz} is firstly calculated at different values of Re^0_p, which is shown in Fig 2(a). This descriptor, accounting for the resistances exerted by the solid surfaces to the flow of the fluid, presents larger values in high void fraction regions at all values of Re^0_p, as can be identified in zones II and IV. In agreeing with its definition, Eqs. (4b), the larger the void fraction becomes, the higher the apparent permeability of the bed is, the lower the flow resistances become, and hence, the lower the energy dissipated by the fluid flow is. Fig. 2(a) also shows that H_{zz} decreases as Re^0_p is increased, observing small distortions of its magnitude in zone I for a Re^0_p larger than 70, which are associated with local inertial effects due to the Forchheimer contribution F_{zz}. Besides, when analyzing H_{zz} along zone IV, close to the wall, this descriptor reaches a maximum value at that radial position (r/R_t=0.95) where the largest local velocity magnitude is also identified. After this radial position, H_{zz} decreases as it approaches the tube's wall, indicating that this descriptor accounts properly for the resistances exerted by the tube's wall surface to the flow of the fluid without the need of using an empirical parameter such as the μ_{eff} introduced in the viscous term of the NSDFM momentum equation as normally applied in the development of conventional models reported in the literature [10].

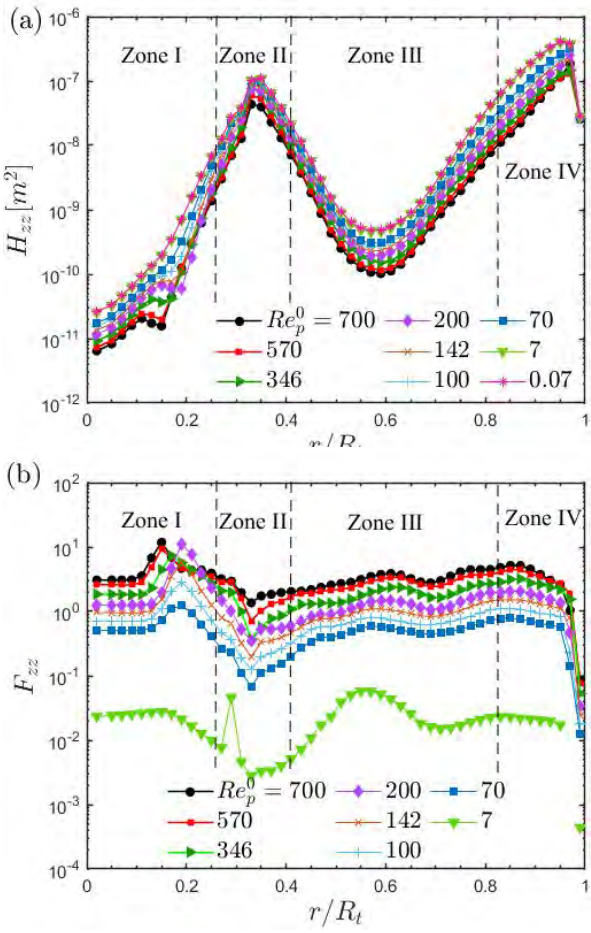


FIGURE 2. Radial variations of (a) H_{zz} and (b) F_{zz}. Descriptors are determined out of PRS at different values of Re^0_p.

Since the quantitative impact of the total stress (K_{zz}) and the inertial (F_{zz}) forces on the resistances exerted by the solid surfaces to the fluid flow when determining the apparent permeability cannot be individually elucidated, K_{zz} and F_{zz} are determined as a part of our fluid dynamic analysis. Regarding the coefficient K_{zz}, its profile is given by H_{zz} for a Re^0_p <7, see Fig. 2(a), a Re^0_p where inertial effects are negligible and hence the contribution of F_{zz} in Eq. (4b) is approximately zero, according to our calculations. Nevertheless, inertial effects begin to be significant for a Re^0_p >7. Inertial contributions are captured by F_{zz}, bed's descriptor computed via Eq. (4b) and depicted in Fig. 2(b). Concerning F_{zz}, it increases when Re^0_p is increased such that F_{zz} > 1 for Re^0_p > 70. Additionally, F_{zz} presents its maximum values in zone I at every Re^0_p evaluated, which coincides with the region where H_{zz} presents distortions, particularly for a Re^0_p >70. Then, F_{zz} decreases to a small value in zone II and later increases to remain almost constant along zone III, and finally reaches its smallest value near to the wall vicinity, in zone IV.

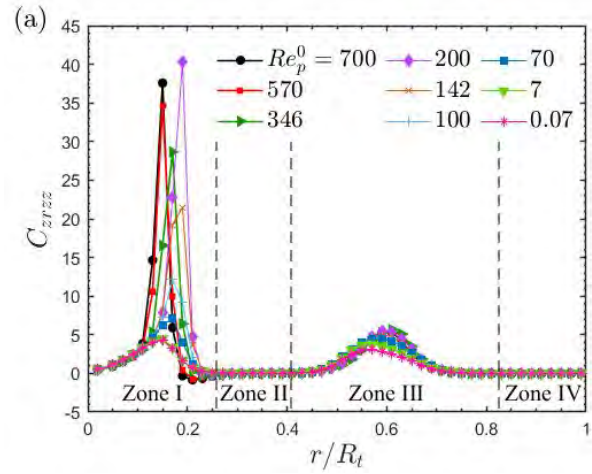


FIGURE 3. Radial variations of C_{zrzz}. Tensor component calculated out of PRS for different Re^0_p.

Based on the values of H_{zz} and F_{zz}, some flow regimes are qualitatively defined in terms of the Re^0_p for the packed bed analyzed herein: (i) creeping flow regime (Re^0_p < 7); (ii) weak inertial regime (7 < Re^0_p <70); and (iii) inertial regime (Re^0_p >70). It should be stressed that the range of Re^0_p relates to spherical particles and a d_t / d_p =3.048, so to define flow regimes in packed beds with a different d_t / d_p and other particle geometries, local simulations, along with the determination of the *fluid dynamic descriptors*, are mandatory.

Directing attention to the inertial dispersion coefficient, C_{zrzz}, its values along the radial axis at different values of Re^0_p are shown in Fig. 3. This descriptor presents its larger values at regions of lower void fractions, zones I and III, indicating that local inertial effects become dominant in those interstitial zones with a smaller cross-sectional area for the flow of the fluid. This latter coincides with those radial regions where F_{zz} presents distortions and F_{zz} reaches its

maximum values. On the contrary, in those regions with a higher void fraction and cross-sectional area for the flow of the fluid, zone II and IV, the magnitude of inertial effects is reduced significantly having values of C_{zrzz} around zero. To this end, in what follows a quantitative analysis concerning the impact of C_{zrzz}, H_{zz} and F_{zz} on the prediction of the velocity profiles via VAM are carried out to arrive at a more solid conclusion on their importance during the fluid dynamic modeling of an industrial-scale packed bed reactor presenting a low d_t / d_p.

b. VAM assessment

To evaluate the performance of VAM and, particularly, our methodology to determine the *fluid dynamic descriptors*, average velocity profiles are predicted at different flow scenarios using VAM and contrasted with those obtained from PRS. Two engineering-based PCMs are also evaluated along with this analysis. The first PCM is referred to as the semi-empirical volume-averaged model (SVAM), which follows an engineering closure approach to account for solid-fluid interactions in the momentum transfer equation. For instance, a Darcy-Forchheimer term is coupled to the momentum transfer equation [12]. The second PCM, referred to as the Navier-Stokes-Darcy-Forchheimer model (NSDFM), arises from coupling intuitively the Navier-Stokes equation to a Darcy-Forcheimer term [18]. Both PCMs, SVAM and NSDFM, are evaluated taking into account three pairs of values for α and γ in the Darcy-Forcheimer term. In this regard, six cases are analyzed in what follows. These cases and main results are summarized in Table 1.

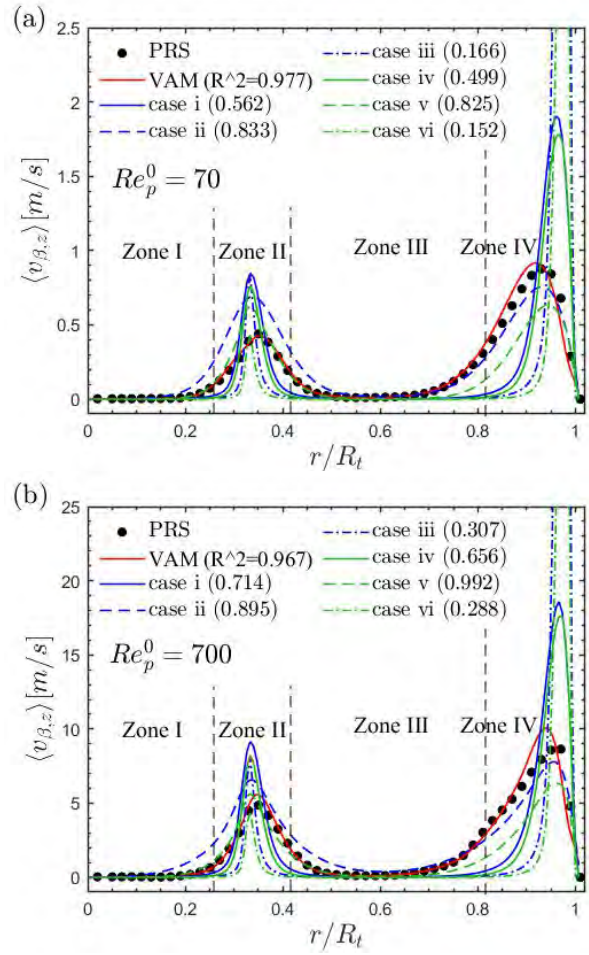


FIGURE 4. Comparison of the radial variations of the average velocity profile predicted by applying different approaches: PRS, VAM, SVAM and NSDFM. Simulations are presented at two values of Re^0_p: (a) 70 and (b) 700.

Fig. 4 displays average velocity profiles predicted by following the aforementioned approaches: PRS, VAM, SVAM, and NSDFM. Predictions are presented at two values of Re^0_p, 70 and 700, to evaluate the effect of viscous and inertial contributions on the velocity predictions along the radial axis. VAM, on the one hand, satisfactorily reproduces velocity profiles determined from PRS at the two flow conditions, Re^0_p. Besides, SVA and NSDF-based models cannot predict velocity profiles obtained out of PRS. Concerning SVA-based models, when the shape factors correspond to either those determined by Ergun [16], or Aparicio-Mauricio et al. [10], they predict a larger velocity in zones II and IV and a lower one in zones I and III when contrasted with PRS. Regarding the SVA-based approach using as shape factors those determined by Eisfeld and

Schnitzlein [17], it overestimates the velocity profiles in zones I-III and underestimates them in zone IV when compared with PRS. Velocity predictions by following NSDF-based approaches lead to similar deviations to those identified for SVA-based models, although the former model predicts lower velocity magnitudes than the latter one, specifically in those zones with larger void fractions.

In the above picture, results elucidate how VAM including the methodology to determine the *fluid dynamic descriptors* can provide a reliable description of those pressure drop and velocity profiles in a packed bed with a d_t / d_p <8. Based on it, it is worth noting that the approach implemented in this contribution to determine the *bed's descriptors* overcomes limitations associated with length-scale constraints, showing its reliability by capturing the impact of the bed's microstructure on pressure, viscous and inertial forces. viscous and inertial forces.

IV. CONCLUSIONS

In this contribution, fluid dynamics in an industrial-scale packed bed reactor with a $d_t / d_p \approx 3.048$ was thoroughly analyzed at different particle Reynolds numbers Re^0_p ranging between 0.07 and 700. Firstly, a generalized pseudo-continuous model (VAM), integrating reactor engineering grounds and VAT, was developed. Then, the *fluid dynamic descriptors* contained in VAM were determined following a new methodology based on the derivation of the associated local closure problem and PRS performed for the industrial-scale system following the determination of a representative *unit cell*. Descriptors, (void fraction, total inertial dispersion and the apparent permeability involving both the intrinsic permeability and the Forchheimer correction) were determined at several Re^0_p ranging between 0.07 and 700. VAM was validated by contrasting its outputs with those obtained from PRS, showing its suitability and reliability for describing velocity profiles.

REFERENCES

[1]. H. Lopez-Isunza, Steady state and dynamic behavior of an industrial scale fixed bed catalytic reactor, Ph.D. thesis, University of London (1983).

[2]. Castillo-Araiza, C. O., and F. López-Isunza. "Modeling the partial oxidation of o-xylene in an industrial packed-bed catalytic reactor: the role of hydrodynamics and catalyst activity in the heat transport." *Industrial & engineering chemistry research* 49.15 (2010): 6845-6853.

[3]. Wehinger, Gregor D., Thomas Eppinger, and Matthias Kraume. "Evaluating catalytic fixed-bed reactors for dry reforming of methane with detailed CFD." *Chemie Ingenieur Technik* 87.6 (2015): 734-745.

[4]. Che-Galicia, Gamaliel, et al. "The role of kinetics and heat transfer on the performance of an industrial wall-cooled packed-bed reactor: Oxidative dehydrogenation of ethane." *AIChE Journal* 66.4 (2020): e16900.

[5]. Chein, R. Y., W. Y. Chen, and C. T. Yu. "Numerical simulation of carbon dioxide methanation reaction for synthetic natural gas production in fixed-bed reactors." *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 29 (2016): 243-251.

[6]. Ngo, Son Ich, et al. "Flow behaviors, reaction kinetics, and optimal design of fixed-and fluidized-beds for CO2 methanation." *Fuel* 275 (2020): 117886.

[7]. Sandhya, S., and K. Swaminathan. "Kinetic analysis of treatment of textile wastewater in hybrid column upflow anaerobic fixed bed reactor." Chemical Engineering Journal 122.1-2 (2006): 87-92.

[8]. Sen, P., A. Nath, and C. Bhattacharjee. "Packed-bed bioreactor and its application in dairy, food, and beverage industry." Current Developments in Biotechnology and Bioengineering. Elsevier, 2017. 235-277.

[9]. Papageorgiou, J. N., and G. F. Froment. "Simulation models accounting for radial voidage profiles in fixed-bed reactors." Chemical Engineering Science 50.19 (1995): 3043-3056.

[10]. Aparicio-Mauricio, Gustavo, et al. "A simple approach to describe hydrodynamics and its effect on heat and mass transport in an industrial wall-cooled fixed bed catalytic reactor: ODH of ethane on a MoVNbTeO formulation." *Chemical Engineering Journal* 321 (2017): 584-599.

[11]. Schlereth, David, and Olaf Hinrichsen. "A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO2." Chemical Engineering Research and Design 92.4 (2014): 702-712.

[12]. Vafai, Kambiz, and Chang L. Tien. "Boundary and inertia effects on flow and heat transfer in porous media." International Journal of Heat and Mass Transfer 24.2 (1981): 195-203.

[13]. Bey, Oliver, and Gerhart Eigenberger. "Fluid flow through catalyst filled tubes." Chemical Engineering Science 52.8 (1997): 1365-1376.

[14]. Hernandez-Aguirre, Alberto, et al. "Framing a novel approach for pseudo continuous modeling using Direct Numerical Simulations (DNS): Fluid dynamics in a packed bed reactor." *Chemical Engineering Journal* 429 (2022): 132061.

[15]. Whitaker, Stephen. The method of volume averaging. Vol. 13. Springer Science & Business Media, 1998.

[16]. Ergun, Sabri. "Fluid flow through packed columns." *Chemical engineering progress* 48.2 (1952): 89.

[17]. Eisfeld, Bernhard, and Klaus Schnitzlein. "The influence of confining walls on the pressure drop in packed beds." *Chemical engineering science* 56.14 (2001): 4321-4329.

[18]. Bruneau, Charles-Henri, and Iraj Mortazavi. "Passive control of the flow around a square cylinder using porous media." International Journal for Numerical Methods in Fluids 46.4 (2004): 415-433.

September, 2023

ID: IEC2023-082

Derivation of a Macroscopic Model for the Xylitol Production with Immobilized Microorganisms

Rolando Zenteno-Catemaxca[1*], Roel Hernandez-Rodriguez[2], Epifanio Morales-Zarate[1] and Eliseo Hernandez-Martinez[1]

[1]Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Xalapa, Veracruz, 91090, Mexico
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Iztapalapa, CDMX, 09340, Mexico

Corresponding author: R. Zenteno-Catemaxca (e-mail: rzentenocatemaxca@gmail.com).

ABSTRACT

In this work, we derive an effective medium model (EMM) for the mass transport in the xylitol production process with immobilized microorganisms in porous particles. This model is obtained by systematically upscaling the information from the pore-scale using the volume averaging method, resulting in a two-equation model that describes mass transport in terms of conventional and unconventional effective medium coefficients. All these coefficients can be predicted by solving ancillary boundary value problems in representative unit cells of the immobilization particles, thus enabling the incorporation of their microstructural effects. To assess the model's accuracy, we compare it with both pore-scale simulations and experimental observations of a xylitol production process at the laboratory scale. In addition, it is compared with a conventional model reported in the literature. Unlike conventional models, the EMM significantly improves the modeling of this process by predicting the effective medium coefficients and considering the growth of microorganisms.

INDEX TERMS Effective medium model, immobilized microorganisms, mass transport, volume averaging method, xylitol fermentation.

I. INTRODUCTION

Xylitol is a five-carbon sugar polyol widely used as a sugar substitute due to its low calories (2.4 cal/g) and glycemic index (IG: 7). So it is relevant in applications in food, pharmaceutical, and cosmetic industries. In fact, it was included in the top twelve renewable value-added chemical that can be produced from lignocellulosic biomass according to US Department of Energy (USDOE) [1,2]. On industrial scale, xylitol is generally produced by the catalytic hydrogenation of xylose. However, this chemical route implies high temperature (80-140°C) and high pressure (~800 psi) conditions, resulting in a more expensive product. In addition, it involves long purification steps and an expensive catalyst [3]. An eco-friendly and less expensive alternative is the biochemical route in which xylitol is produced by xylose fermentation from lignocellulosic biomass under milder conditions. In this context, cell immobilization (e.g, *C. guilliermodii, C. tropicalis, C. spitis*) in porous particles has shown potential due to a high cell concentration, high yield, cell reuse and continuous operation. Nevertheless, cell growth can lead to the development of a biofilm (as a complex phase) inside the porous particles, increasing mass transfer resistances. These resistances can limit the xylitol production process [4].

Due to the above, researchers have made efforts to develop an EMM for both expanding the understanding of the performance and improving the design and operation of this process, since making experimental measurements is an impossible task. Mathematical modeling can be a useful tool to study, analyze and describe the reaction-transport interactions. A few macroscopic models have been developed to evaluate dynamics changes, kinetics reactions and mass transfer in xylitol fermentation with immobilized cell [5,6]. Nevertheless, these models are based on macroscopic balances with intuitive assumptions, which do not consider the biofilm formation due the growth of microorganisms and that the mass transfer takes place at different scales. Instead, they use empirical correlations or parametric adjustments to calculate the effective coefficients. This limits the models to specific conditions

since it is not possible to guarantee a reliable description of mass transport. The volume averaging method can be used to formally derivate effective medium models through microscale model averaging. Although several models have been formulated for mass transfer in porous media with microorganisms in the literature using this method, it has not been applied to study of complex systems such as xylitol production with immobilized media [7,8]. In this study, we derived an effective medium model (EMM) through volume averaging method to describe the mass transport and reaction of xylitol production using immobilized particles. We compute the mass transport coefficients in a single unit cell with biofilm formation and finally we compare the EMM solution with pore-scale simulations and experimental observations.

II. DERIVATION OF THE MACROSCOPIC MODEL

As study system, an isothermal batch reactor with biomass (*B*) immobilized in suspended porous beads is considered. Due to the characteristics of lignocellulosic hydrolysates, xylose (*X*), glucose (*G*), xylitol (*PX*) and ethanol (*PE*) are considered as substrates and products, according to the reaction [9], $X + G + B_0 \rightarrow B + PX + PE$

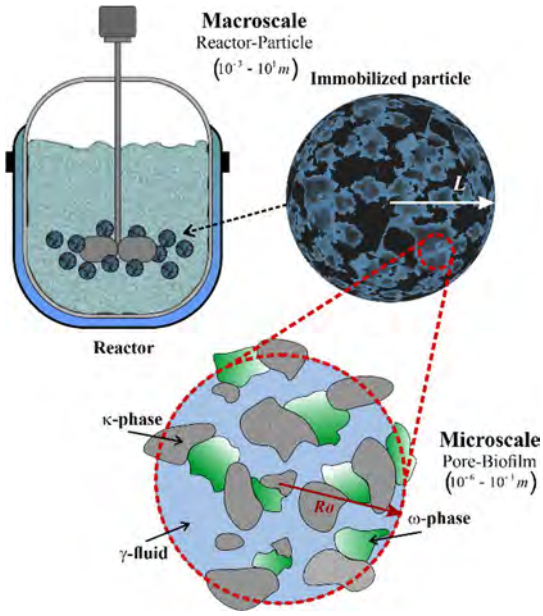


FIGURE 1. Levels associated with the xylitol production with immobilized particles.

Substrates are transported from the bulk reactor (free medium) to the immobilized biomass on the beads (i.e., biofilm) where the chemical reaction take place and xylitol and ethanol are produced (Fig. 1). Finally, products are transported from the immobilized beads to the bulk reactor.

A. Pore-scale model

In the system three phases are considered: a fluid phase (γ-phase) where the dissolved solutes are found, a biofilm-phase (ω-phase) composed mostly of microorganisms, and impermeable solid phase (| -phase). In this way, the pore-scale equations that govern mass transfer in the fluid-biofilm-solid system are given by

$$\frac{\partial C_{i\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\mathscr{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} \right) \quad \text{in the } \gamma\text{-phase}$$

$$\frac{\partial C_{i\omega}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\mathscr{D}_{i\omega} \nabla C_{i\omega} \right) + Y_i C_{B\omega} \frac{\mu_{\max,S} C_{S\omega}}{K_{A,S} + C_{S\omega}} \quad \text{in the } \omega\text{-phase}$$

$$\frac{\partial C_{B\omega}}{\partial t} = C_{B\omega} \frac{\mu_{\max,X} C_{X\omega}}{K_{A,X} + C_{X\omega}} + C_{B\omega} \frac{\mu_{\max,G} C_{G\omega}}{K_{A,G} + C_{G\omega}} \quad \text{in the } \omega\text{-phase}$$

$$-\mathbf{n}_{\omega\kappa} \cdot \mathscr{D}_{i\omega} \nabla C_{i\omega} = 0 \quad \text{at } A_{\omega\kappa}$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathscr{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} = 0 \quad \text{at } A_{\gamma\kappa}$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\omega} \cdot \mathscr{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} = -\mathbf{n}_{\gamma\omega} \cdot \mathscr{D}_{i\omega} \nabla C_{i\omega} = 0 \quad \text{at } A_{\gamma\omega}$$

$$C_{i\gamma} = C_{i\omega} \quad \text{at } A_{\gamma\omega}$$

Here $C_{i\alpha}$ is the local concentration of species-i (with *i*= *X, G, PX, PE*) in the α -phase. In addition, $\mathscr{D}_{i\alpha}$ is the molecular coefficients diffusion of species-i. $K_{A,S}$ and $\mu_{max,S}$ are the half-saturation coefficient and the maximum specific growth rate of the substrate (*S*=*X, G*). Y_i is a yield coefficient of species-*i*.

B. Upscaling

The microscale model was upscaled using the volume averaging method [10]. To do this, a representative elementary volume (REV), of size V and characteristic length R_0, is first defined. In terms of the REV, the *superficial averaging operator of the* concentration of species-*i* in the α -phase is defined as:

$$\langle C_{i\alpha} \rangle = \frac{1}{V_\alpha} \int_{V_\alpha} C_{i\alpha} dV, \quad \alpha = \gamma, \omega$$

where V_α is the volume occupied by the α -phase in V. Using this operator, the pore-scale model is averaged, the general transport and spatial averaging theorems to interchange the integration and differentiation operations are applied. After that, the spatial decomposition of the local concentration is introduced as follows

$$C_{i\alpha} = \langle C_{i\alpha} \rangle^{\alpha} + \tilde{C}_{i\alpha}, \quad \alpha = \gamma, \omega$$

Where $\tilde{C}_{i\alpha}$ is referred to as spatial deviation concentrations of the α-phase. Then, a relation between $\tilde{C}_{i\alpha}$ and $\langle C_{i\alpha} \rangle^{\alpha}$ is derived, a procedure referred to as the local closure problem. Finally, under the disparity of the characteristic lengths given by $l \ll R_0 \leq L$, the following macroscopic model of the species-i is obtained.

Closed equation of the γ-phase:

$$\varepsilon_{\gamma} \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}}{\partial t} = \mathbf{D}_{i,\gamma\gamma} \cdot \nabla^2 \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} + \mathbf{D}_{i,\gamma\omega} \cdot \nabla^2 \langle C_{i\omega} \rangle^{\omega} + \alpha_{i,\gamma} \left(\langle C_{i,\gamma} \rangle^{\gamma} - \langle C_{i\omega} \rangle^{\omega} \right) + \mathbf{U}_{i,\gamma\gamma} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} + \mathbf{U}_{i,\gamma\omega} \cdot \nabla \langle C_{i\omega} \rangle^{\omega} + \nabla \cdot \left[d_{i,\gamma} \left(\langle C_{i,\gamma} \rangle^{\gamma} - \langle C_{i\omega} \rangle^{\omega} \right) \right]$$

Closed equation of the ω-phase:

$$\varepsilon_{\omega} \frac{\partial \langle C_{i\omega} \rangle^{\omega}}{\partial t} = \mathbf{D}_{i\omega\omega} \cdot \nabla^2 \langle C_{i\omega} \rangle^{\omega} + \mathbf{D}_{i\omega\gamma} \cdot \nabla^2 \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} + \alpha_{i\omega} \left[\langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} - \langle C_{i\omega} \rangle^{\omega} \right] + \langle R_{i\omega} \rangle + \mathbf{U}_{i\omega\gamma} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} + \mathbf{U}_{i\omega\omega} \cdot \nabla \langle C_{i\omega} \rangle^{\omega} + \nabla \cdot \left[d_{i\omega} \left(\langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} - \langle C_{i\omega} \rangle^{\omega} \right) \right]$$

where $\mathbf{D}_{i\gamma\gamma}$, $\mathbf{D}_{i\gamma\omega}$, $\mathbf{D}_{i\omega\omega}$ and $\mathbf{D}_{i\omega\gamma}$ are the effective difussivity coefficient (m^2s^{-1}), $\alpha_{i\gamma}$ and $\alpha_{i\omega}$ are the mass exchange coefficient (ms^{-1}) between fluid and biofilm phase, $d_{i\gamma}$, $d_{i\omega}$, $\mathbf{U}_{i\gamma\gamma}$, $\mathbf{U}_{i\gamma\omega}$, $\mathbf{U}_{i\omega\gamma}$, $\mathbf{U}_{i\omega\omega}$ are non-conventional convective coefficients (ms^{-1}) which can be neglected at low velocity conditions, ε_{γ} and ε_{ω} are the volume fractions of the γ-phase and ω-phase in the averaging volumen ($\varepsilon=\varepsilon_{\gamma}+\varepsilon_{\omega}$). This model is a two-equation model because there is one equation to describe the mass transport and reaction in each phase. Additionally, the upscaled biomass model obtained is given by

$$\frac{\partial \langle C_{B\omega} \rangle^{\omega}}{\partial t} = \langle C_{B\omega} \rangle^{\omega} \frac{\mu_{\max,X} \langle C_{X\omega} \rangle^{\omega}}{K_{A,X} + \langle C_{X\omega} \rangle^{\omega}} + \langle C_{B\omega} \rangle^{\omega} \frac{\mu_{\max,G} \langle C_{G\omega} \rangle^{\omega}}{K_{A,G} + \langle C_{G\omega} \rangle^{\omega}}$$

C. Prediction of the effective medium coefficients

All the effective medium coefficients were predicted through the solution of associated local closure problems in a representative unit cell of the immobilized particles as show in Fig. 2 according to [8]. A porosity of $\varepsilon=0.96$ and a biofilm fraction of $\varepsilon_{\omega}=0.1$ is considered since it is consistent with physical properties of calcium alginates beads, which is a porous particle frequently used to the xylitol bioproduction [11].

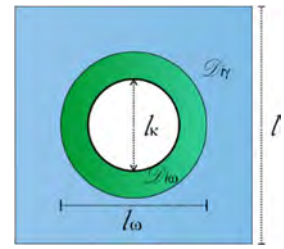


FIGURE 2. Single unit cell with biofilm for the closure problems solutions.

IV. VALIDATION

A. Using pore-scale simulations

The profiles obtained from the EMM solution were compared with the average of the pore-scale simulations (PSS) and with a conventional model (CM) reported in [6] at the conditions and parameters of the Table I for xylitol production with immobilized beads [7,11].

TABLE I. Dimensionless parameters for the numerical comparisons

Parameter	Value	Description
Φ_X, Φ_G	0.5	Xylose and glucose Thiele´s modulus
Y_X	16.39	Xylose yield
Y_G	9.80	Glucose yield
Y_{PX}	7.70	Xylitol yield
Y_{PE}	1.96	Ethanol yield
$\mathscr{D}_{\gamma}^{X}$, $\mathscr{D}_{\omega}^{X}$	1.0	Xylose molecular diffusivity
$\mathscr{D}_{\gamma}^{PX}$, $\mathscr{D}_{\omega}^{PX}$	1.1	Xylitol molecular diffusivity
$\mathscr{D}_{\gamma}^{G}$, $\mathscr{D}_{\omega}^{G}$	0.89	Glucose molecular diffusivity
$\mathscr{D}_{\gamma}^{PE}$, $\mathscr{D}_{\omega}^{PE}$	1.19	Ethanol molecular diffusivity
C_{RX}	1.0	Xylose bulk concentration
C_{RG}	0.1	Glucose bulk concentration
$C_{X\gamma 0}$	1.0	Initial xylose concentration in γ-phase
$C_{G\gamma 0}$	0.10	Initial glucose concentration in γ-phase
$C_{B\omega 0}$	0.30	Initial biomass concentration in ω-phase

We adopted a simple representation of a microstructure consisting of a two-dimensional periodic unit cell, as shown in Fig. 2. The pore-scale model and the EMM were numerically solved for xylose, glucose, xylitol, ethanol, and biomass in COMSOL Multiphysics 6.0 and MATLAB, respectively.

B. Using experimental observations

TABLE II. Parameters and initial conditions for the EMM simulation.

Parameter	Value	Description
ε	0.96	Calcium alginate porosity
ε_{ω}	0.10	Volume fraction of the biofilm
l	8.86×10^{-5} m	Microscale characteristic longitude

a_V	$1.34x10^{-4}$ m^{-1}	Interfacial area
R	$27x10^{-4}$ m	Radius of the beads
$\langle C_{X,R0} \rangle^{\gamma}$	48 g/L	Initial xylose concentration in the reactor
$\langle C_{G,R0} \rangle^{\gamma}$	4.75 g/L	Initial glucose concentration in the reactor
$\langle C_{B\omega 0} \rangle^{\omega}$	1.29 g/L	Initial biomass concentration immobilized
$\langle C_{B\omega 0} \rangle^{\omega}$	1.29 g/L	Initial biomass concentration immobilized

The experimental data reported in [9] were employed for xylitol production by *Candida guilliermodii* immobilized in calcium alginates from bagasse cane hydrolysate. The authors evaluate the performance of the process in a batch reactor at 30°C and 200*rpm* for 72h. The EMM couple to the reactor model was numerically solved for spherical particles in a radial dimension. We summarize the parameters and initial condition of the Table II. The rest of the initial conditions were zero. Due to the lack of the intrinsic kinetic parameters, we carried out a parametric estimation. Finally, the predictions of the EMM were compared with the experimental determinations.

VI. RESULTS

A. Numerical comparisons

The effective coefficients were predicted for all species. The dimensional effective diffusivities (for simplicity we do not show these results) obtained in this work presented orders of magnitude (~$10^{-6}m^2/h$) like others works that study the mass transport in calcium alginate beads [6,12]. Comparison between EMM and PSS solutions for xylose, xylitol and biomass is shown in Fig. 3 at different dimensionless times (t*=0.1, 5, 10). Similar results we obtained for glucose and ethanol are not shown in this work.

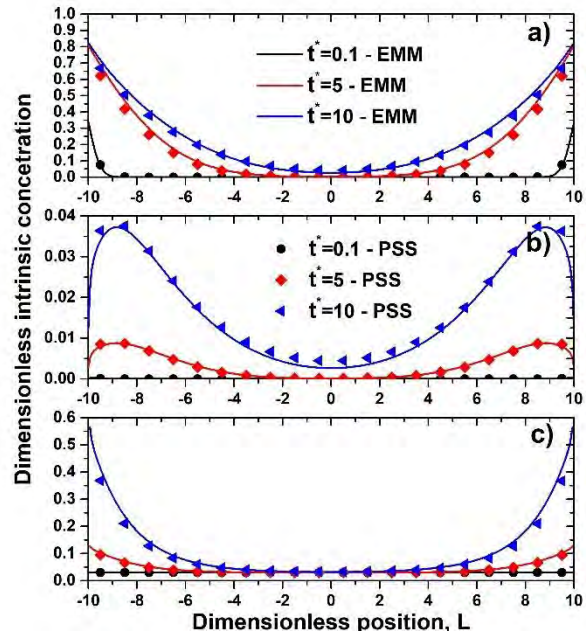


FIGURE 3. Dimensionless intrinsic concentration comparison between EMM and PSS at different dimensionless times (t*) for: a) xylose in γ-phase, b) xylitol in ω-phase and c) biomass in ω-phase.

We observe a good agreement (R^2>0.99) between two approaches. It is possible to notice that the xylose diffuses inside the particle (Fig. 3a) with the increase of time. At the same time, the xylitol is produces in the ω-phase (Fig. 3b), increasing its concentration over time and mainly around the particle boundary due to the high concentration of substrates at the same regions. Although the biomass model does not consider mass transport, the results shown a spatial distribution (Fig. 3c) because its growth depends on availability of substrate, which present a distribution with the position. Ours results are analogous to the other reports that simulate the reaction-transport interaction of species in porous particles where radial distributions have been observed due to mass transport limitations [13, 14].

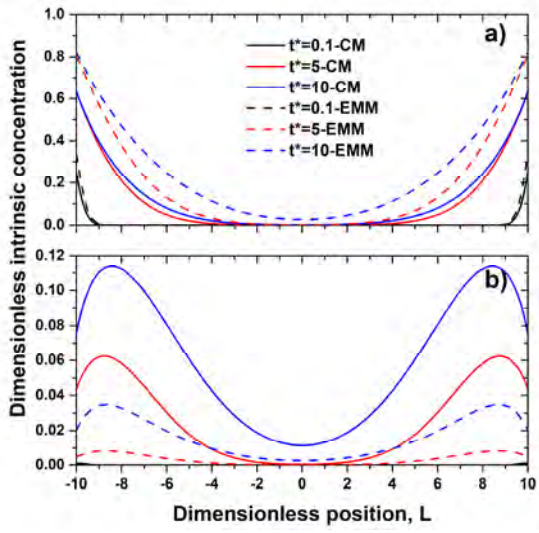


FIGURE 4. Dimensionless intrinsic concentration comparison between CM and EMM at different dimensionless times (t*) for: a) xylose in γ-phase and b) xylitol in ω-phase.

Additionally, the comparison between EMM and CM shows that the CM underestimate the substrate concentration and overestimate the product concentration at different times (Fig. 4). This may be because the empirical models do not consider that biofilm formation and its effect in the mass transport coefficients. Also, the effective diffusivities employe in [6] for the CM were calculate using simple empirical correlations with do not take into account the microscale information.

B. Experimental comparisons

The results of the parametric estimation are show in the Table III and they are comparing with other works for xylitol production. Our parameters present some differences with the other cases. However, they are in the range of magnitudes. These variations are due to the sensitivity and uncertainties related to the process conditions, so a detailed study must be carried out to calculate the intrinsic parameters.

TABLE III. Comparison of kinetic parameters with others works.

Parameter	This work	[17]	[6]
$\mu_{max,\,X}\,(h^{-1})$	0.061	0.08-0.15	0.325
$\mu_{max,\,G}\,(h^{-1})$	0.1273	-	0.793
$K_{S,\,X}\,(g/L)$	21.085	50	11.444
$K_{S,\,G}\,(g/L)$	9.449	-	5.050
$Y_X\,(g/g)$	11.64	12.5	23.201
$Y_G\,(g/g)$	28.901	-	38.167
$Y_{PX}\,(g/g)$	5.1769	5	10.046
$Y_{PE}\,(g/g)$	21.595	-	26.835

The simulations were carried out using the kinetic parameters in Table III and the dimensional mass transport coefficients obtained. The numerical solution for xylose, xylitol and biomass are show in Fig. 5. In Fig. 5a we note the dynamics changes of xylose in the immobilized particles, where xylose was totally consumed at 60h. Instead, xylitol (Fig. 5b) and biomass (Fig. 5c) were produced over time, showing a maximum concentration around 55h.

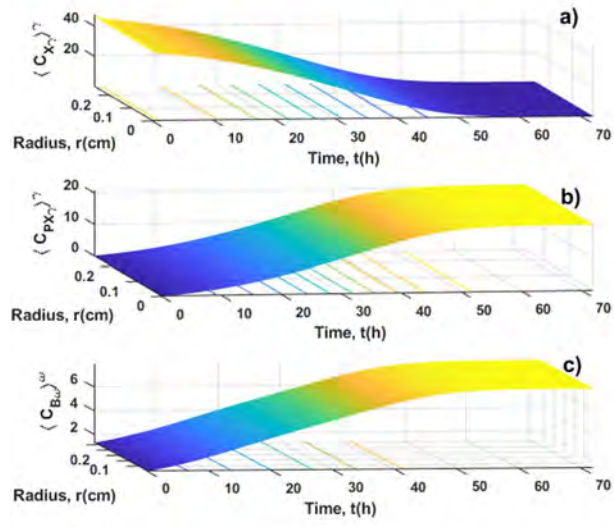


FIGURE 5. Numerical solution for the EMM in a calcium alginate beads for: a) xylose in γ-phase, b) xylitol in γ-phase and b) biomass in ω-phase.

According to the simulations we do not observe radial concentration distributions for any case, that is, the internal mass transport does not limit the process. High efficiency of diffusive transport in alginate beads may be due to their high porosity (~0.96) [11]. In addition, for the experimental case addressed, the Thiele modules present magnitudes of Φ_X=0.39 y Φ_G=0.55, which shows that the transport by diffusion is slightly higher than the reaction process. Our results agree with the simulation for alcoholic fermentation by *S. cerevisiae* immobilized in alginate beads report in [17] where the simulation shows uniform radial distribution.

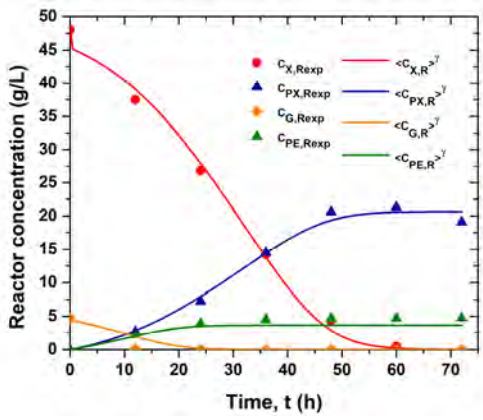


FIGURE 6. Comparison between the EMM coupled to the reactor model with the experimental concentrations reports in [11].

On the other hand, the EMM solution couple with the reactor model is presented in Fig. 6. We note that numerical solution of the model proposed in this work is very close to the experimental data for xylose, glucose, xylitol, and ethanol (R^2>0.91). Furthermore, the magnitudes of the reactor concentrations are similar to the dynamic observed in Fig. 5. which is due to the low limitation of mass transport. These results are analogous to the report in [7] using a conventional model, nevertheless, use of empirical relationships does not guarantee the correct description of the transport phenomena to other process conditions. Instead, the present approach allows the prediction of mass transport coefficients considering the effect of biofilm formation and microstructure characteristics through a representative unit cell. However, this prediction could be improved by designing a unit cell by micrographs as suggested in [16]. It is important to note that the mathematical model developed (EMM) implies solved two equations to describe the reaction-transport interactions, this might seem complex, but its development allows having information on the phenomena that take place at different scale, proving a broad understanding of how they influence the overall performance of the macroscopic process. Since the EMM show utility to describe the mass transport and reaction phenomena its application to other experimental case could be possible if the estimation of the intrinsic kinetic parameters is improved. This would allow having a reliable model for the evaluation of operating conditions, physical characteristics of the immobilized particle and reactor designs that would help speed up the studies for the biotechnological production of xylitol.

VII. CONCLUSIONS

In this work, an effective medium model was derived to study the xylitol production process with immobilized microorganisms in porous particles. This propose allows to compute the effectives coefficients considering the microscale information and biofilm formation, which does not limit the model by the correlations use. The model showed ability to describe the phenomenological behavior of substrates and products and could be extended to study other reactor configurations, conditions operations and immobilized particle design features.

REFERENCES

[1]. Hernández-Pérez F, de Arruda P, Sene L., da Silva S, Kumar A and de Almeida FM, *Xylitol bioproduction: state-of-the-art, industrial paradigm shift, and opportunities for integrated biorefineries*, Critical Reviews in Biotechnology 39:924-943 (2019).

[2]. Kumar K, Singh E and Shrivastava S. *Microbial xylitol production*, Applied Microbiology and Biotechnology 106:971-979 (2022).

[3]. Dasgupta D, Sidana A, Ghosh P, Sharma T, Singh J, Prabhune A, More S, Bhaskar T and Ghosh D, *Energy and life cycle impact assessment for xylitol production from corncob*, Journal of Cleaner Production, 278 (2021).

[4]. Pérez-Bibbins B, Salgado J, Torrado A, Aguilar-Uscanga M and Domínguez J, *Culture parameters affecting xylitol production by Debaryomyces hansenii immobilized in alginate beads,* Process Biochemistry 48:387-397 (2013).

[5]. Sirisansaneeyakul S, Chainoy R, Vanichsritana W, Srinophakun T and Chisti Y, *Xylitol production by liquid emulsion membrane encapsulated*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 84: 1218-1228 (2009).

[6]. Dorantes-Landa D, Cocotle-Ronzón Y, Morales-Cabrera M and Hernandez-Martinez E, *Modeling of the xylitol production from sugarcane bagasse by immobilized cell*, 95: 1936:1945 (2020).

[7]. Orgogozo L, Golfier F, Buès M, Quintard M and Koné T, *A dual-porosity theory for solute transport in biofilm-coated porous media*, Advances in Water Resources 62: 266-279 (2013).

[8]. Orgogozo L, Golfier F, Buès M and Quintard M, *Upscaling of transport processes in porous media with biofilm in non-equilibrium conditions*, Advances in Water Resources 33: 585-600 (2010)

[9]. Carvalho W, Silva S, Converti A and Vitolo M, *Metabolic behavior of immobilized Candida guilliermondii cells during batch xylitol production*

from sugarcane bagasse acid, Biotechnology and Bioengineering 79:165-169 (2002).

[10]. Whitaker, S., *The method of volume averaging*.Jacob Bear, 1 Edition (1999) ISBN 978-90481-5142-4.

[11]. Chen C, Ke C, Yen K, Hsieh H, Sun J and Lin F, *3D porous calcium-alginate scaffolds cell culture system improved human osteoblast cell clusters for cell therapy*, Theranostics 5: 643-655 (2015).

[12]. Žerajić S, Savković-Stevanović J and Grbavčić Ž, *Modeling of the substrate and product transfer coefficieints for ethanol fermentation*, Chemical Engineering and Tehcnology 31:947-952 (2008).

[13]. Brown J and McShane M, *Modeling of spherical fluorescent glucose microsensor systems: Design of enzymatic smart tattoos*, Biosensors and Bioelectronics 21: 1760-1769 (2006).

[14]. Banerjee I, Modak J, Bandopadhyay K, Das D and Maiti B, *Mathematical model for evaluation of mass transfer limitations in phenol biodegradation by immobilized pseudomonas putida*, 87: 211-223 (2001).

[15]. Kobayashi F and Nakamura Y, *Mathematical model of direct ethanol production from starch in immobilized recombinant yeast culture*, Biochemical Engineering Journal 21: 93-101 (2004).

[16]. Davit Y, Iltis G, Debenest G, Veran-Tissoires S, Wildenschild D, Gerino M and Quintard M, *Imaging biofilm in porous media using X-ray computed microtomograpghy*, Journal of Microscopy, 242: 15-25 (2011).

[17]. Mohamad N, Mustapa S, Mokhtar M, Husain S and Abdullah N, *Dynamic mathematical modelling of xylitol reaction kinetics for xylitol fermentation using Candida tropicalis*, Biochemical Engineering Journal 111: 10-17 (2016).

ROLANDO ZENTENO-CATEMAXCA was born in San Andrés Tuxtla in 1997. He graduated in Chemical Engineering at Universidad Veracruzana (Xalapa, Veracruz, Mexico) in 2021. His research interests are fractal analysis, periodic forced operations, transport in porous media and anomalous diffusion. Currently, he is studying a Master's degree in Chemical Engineer (Veracruz, Mexico), he has published a journal paper and he has participated in national and international academic forums and conferences.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-085

Impacto ambiental, energético y económico en proyectos de generación distribuida en Tulancingo, Hidalgo y calentamiento solar en San Miguel de Allende, Guanajuato

Griselda González-Cardoso[1], Vanessa de la Cruz[1], Paola Vizcaya[1], Humberto González[1] y Rubén Dorantes[1]

[1]Departamento de Energía, Universidad Autónoma de Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México

Autor de Correspondencia: Rubén Dorantes Rodríguez, rjdrodriguez@live.com.mx

RESUMEN En este trabajo, se presenta la evaluación energética, económica y ambiental (EEA) de la implementación de sistemas fotovoltaicos (FV) en 5 hogares ubicados en el municipio de Tulancingo de Bravo, Hidalgo y algunos primeros resultados de la misma evaluación, para el caso del calentamiento solar de una alberca olímpica en San Miguel de Allende, Guanajuato. Los resultados de la evaluación EEA para el caso FV fueron favorables en su implementación, debido a que con su instalación se puede satisfacer el consumo total eléctrico de cada hogar, sin embargo, en dos hogares faltó área de captación para la instalación de los sistemas, pero el proyecto resultó rentable en 4 hogares, con excepción de un hogar que contaba con baja demanda de energía eléctrica. La evaluación económica muestra tiempos largos de recuperación de inversión de 4.5 a 10 años. Para la evaluación ambiental se obtuvo que la implementación de los sistemas FV de los cinco hogares podrían reducir las emisiones de GEI, obteniendo un potencial de mitigación de 514.25 tCO_{2e} al año con respecto a las energías convencionales, además de que este tipo de tecnología contribuye un 91% menos al cambio climático que las energías convencionales de producción de energía eléctrica.En cuanto al calentamiento solar para una alberca olímpica en San Miguel de Allende, la evaluación energética mostró que se requiere de un área de captación de 400 m^2 utilizando un calentador solar de la serie Titan Power, para alcanzar en el invierno una temperatura entre 27 y 29°C, pero que puede disminuir a 350 m^2 utilizando una cubierta térmica durante las noches. Las evaluaciones económica y ambiental están en curso. Ambas aplicaciones muestran la ventaja de aprovechar el potencial solar en ambas regiones para satisfacer las necesidades energéticas de dos sectores, el doméstico y el comercial, con beneficios económicos y ambientales.

PALABRAS CLAVE: Sistema fotovoltaico, calentamiento solar, Impactos ambientales y energéticos

1. INTRODUCCIÓN

La generación de energía eléctrica está dominada por el uso de combustibles fósiles, ya que se tiene una contribución de aproximadamente del 63% a nivel mundial [1,2], y esto genera una problemática debido a las grandes cantidades de dióxido de carbono (CO_2) que se emiten por su producción. Por ejemplo, en 2017 de acuerdo con la Asociación Internacional de Energía (IEA) la producción de electricidad emitió el 41% de las emisiones totales de CO_2 en el mundo [2]. En México predomina el uso de combustibles fósiles para la producción de energía eléctrica, y el 57% de energía eléctrica es generada por gas natural, el 11.1% por carbón y solo el 3% es a base de energías renovables [3]. Es por eso que se ha pretendido aumentar el uso de las energías renovables tales como la solar, eólica, geotérmica, biomasa e hidráulica, como una forma de mitigar los impactos ambientales que se han producido por el uso de los combustibles fósiles [4]. En México, para que una fuente de energía o proceso de generación eléctrica se considere como energía limpia, sus emisiones de CO_2 deberán ser menores de 100 kilogramos por cada MWh generado [14]. Una de las energías renovables con más potencial de implementación alrededor del mundo para la reducción de Gases de Efecto Invernadero (GEI) al ambiente, es la energía solar fotovoltaica (ESFV) puesto que a nivel mundial entre 2006 y 2011, registró el incremento más acelerado, con un aumento en la capacidad instalada de 58% anual promedio [5].

La ESFV genera electricidad por celdas fotovoltaicas, que convierten la radiación solar en electricidad a partir del efecto fotoeléctrico [6], y se distinguen dos formas de la generación, centralizada y distribuida. La primera, consiste en grandes centrales de generación eléctrica que se encuentran alejadas de las zonas urbanas donde se suministra la energía producida, por lo que se pierden grandes cantidades de energía eléctrica para su transporte y distribución [13]. En la generación distribuida, los generadores solares se encuentran cerca del consumidor (*insitu*), proveen energía a clientes residenciales y comerciales y los excedentes de energía son exportados a la red [7]. Sus principales componentes son los paneles fotovoltaicos, inversor y el medidor bidireccional [5]. Ejemplos a nivel mundial de la implementación de la generación distribuida son Alemania y el estado de California en los Estados Unidos. Muchos proyectos propuestos han demostrado ser rentables y algunos otros no, debido a los altos precios de la tecnología, aunque a gran escala, en 2020 y 2021, han demostrado ser los costos de generación de energía eléctrica más bajos del mercado, incluidas todas las posibles formas de generación de energía eléctrica. En México, en 2016, se generaron alrededor de 62 GWh/año por medio de SFV, de los cuales 49 GWh/año (79%) fueron producidos por productores privados y el resto (21%) por la Comisión Federal de Electricidad (CFE) [3]. Se puede estimar que la ESFV tiene gran futuro por la ubicación geográfica de México, ya que nuestro país cuenta con niveles de radiación solar promedio de aproximadamente 5.5 kWh/m^{2}día, pero existen barreras que han frenado su uso como: la falta de normas y de información para la instalación, operación y mantenimiento de los sistemas, la falta de disponibilidad de recursos, los altos costos de la inversión inicial y los periodos relativamente largos de retorno de inversión. También la generación de desechos, ya que después de 30 de años de la vida útil de los paneles solares [8], favorablemente cerca del 77% de los residuos fotovoltaicos podrán reciclarse al final de su vida útil [9].

No hay que olvidar que, a pesar de que la ESFV es una energía limpia, tiene asociados, como todas las formas de generación de energía eléctrica, impactos al ambiente que pueden ser calculados a través de la aplicación del Análisis de Ciclo de Vida (ACV), identificando y considerando el uso de materia y energía como las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) al entorno [10]. En estudios realizados con ACV es mencionado que los impactos ambientales generados con alguna energía convencional de tipo fósil, es 31 veces mayor al de las energías limpias [11]. Ya que México tiene muy buenos niveles de radiación solar, y en específico la ciudad de Tulancingo, Hidalgo, tiene un promedio anual de radiación solar de 5.65 kWh/m^2 /día [12], esta ciudad es adecuada para la implementación de la ESFV.

2. METODOLOGÍA

Para la evaluación EEA de la implementación de FV se contemplan las siguientas etapas:

2.1. Evaluación energética

Esta evaluación se elaboró con un programa desarrollado en la UAM-A para el cálculo de un sistema fotovoltaico [15].

El estudio se realizó en 5 hogares ubicados en la ciudad de Tulancingo de Bravo, Hidalgo. Se solicito a los propietarios sus recibos de energía eléctrica, para conocer el consumo promedio bimestral y mensual de energía eléctrica del hogar (PMEE), así mismo se tomaron medidas de la posible área de instalación de los sistemas de ESFV en sus techos. Los datos de radiación solar y temperatura de 114 días de monitoreo se obtuvieron de la Estación Meteorológica Automática (EMA) de Tulancingo, Hidalgo.

Para calcular la producción diaria y mensual promedio del sistema fotovoltaico se eligieron dos tipos de módulos con potencias de 450 W y 170 W, por lo cual se obtuvieron ecuaciones para conocer la potencia útil del sistema (1) y (2) respectivamente, de acuerdo con los valores de la Intensidad Máxima (Imp) y la Tensión Máxima (Vmp) reportadas en las hojas técnicas de los módulos.

$$P = 0.1719\ G - 2.0326 \quad (1)$$
$$P = 0.3186\ G - 3.7675 \quad (2)$$

Donde:
P: potencia útil del sistema (W)
G: Radiación solar (W/m^2)

Por medio de las ecuaciones 1 y 2 se calculó la potencia útil del módulo (P) y a su vez la energía eléctrica producida de acuerdo con las horas de asolamiento, y algunas consideraciones del programa de cálculo de sistemas FV, se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1. Consideraciones para el cálculo de producción de energía eléctrica en el sistema FV.

Factor	Consideración
Si la radiación es menor a 11 W/m^2	Se considera que no produce energía
Si la temperatura es mayor o igual a 25°C	$W_{útil}$ x[1-0.04x(T_{aire} − 25°C)], donde: $W_{útil}$: Es la potencia del FV

	T_{aire}: Temperatura del aire ambiente
Eficiencia del inversor	Se considera una eficiencia de 0.94
Eficiencia de transferencia	Se considera una eficiencia de 0.97
Coeficiente de ensuciamiento	Se considera un coeficiente de 5%
Coeficientes de sombras	Se considera un coeficiente de 5%

2.2. Evaluación Ambiental

La evaluación ambiental se realizó calculando los impactos ambientales utilizando el software SimaPro [13], definiendo la unidad funcional por la generación de 1kWh, y donde el objetivo principal fue comparar el impacto ambiental de la generación de 1kWh por sistemas FV y 1kWh generados por la CFE con procesos convencionales que usan combustible fósil. El límite del sistema para el análisis del ciclo de vida contemplo solo dos etapas, las cuales fueron la instalación del sistema FV y la producción de energía eléctrica con el sistema FV.Los límites del sistema fueron los siguientes:

- El estudio comienza con la instalación del sistema FV en el domicilio, y no se analizaron los procesos previos.
- Quedan fuera del estudio la fabricación de los equipos utilizados para la instalación.
- No se contempla el embalaje de los equipos instalados.
- No se contempla el fin de vida del sistema.

En la etapa de evaluación de impactos del ciclo de vida se realizó la comparación de 18 tipos de impactos medios y 3 tipos de impactos finales utilizando el método ReCiPe [14].

2.2.1 Potencial de Mitigación de GEI

Se expresa en toneladas de CO_2 equivalentes (tCO_{2e}) [7], de acuerdo con la ec. 3:

$$M_n = EB_n - EM_n\,, \qquad (3)$$

Donde:
M_n: Potencial de mitigación en el año n (tCO_2e).
EB_n: Emisiones de la línea base en el año n (tCO_2e).
EM_n: Emisiones del escenario de mitigación en el año n (tCO_2e).

2.3. Evaluación Económica

Los costos de instalación de los sistemas FV, fueron adquiridos de una empresa dedicada a este campo, en esta evaluación se tomó en cuenta el uso de subsidios que otorga el gobierno a través de la CFE, para calcular el pago de los sistemas instalados.

Existen diferentes herramientas para conocer los rendimientos del proyecto, las más utilizadas son el Valor Actual Neto (VAN) y la Tasa Interna de Retorno (TIR), estas ayudarán a conocer si se generaran utilidades al inversionista en un determinado lapso, el calculo del VAN se muestra en la ecuación 4.

$$\boldsymbol{VAN = -I_0 + \sum_{i=1}^{n} \frac{FNE_i}{(1+t)^i}}\,, \qquad (\mathbf{4})$$

Donde:
I_0= Inversión inicial
t=tasa de interés o crecimiento o tasa mínima aceptable de rendimiento (TMAR).
FNE= Flujo Neto de Efectivo
n= Número de periodos de tiempos medidos.

La TIR es la tasa que hace que el VAN sea igual a cero, es decir, es la tasa que iguala la suma de los flujos descontados a la inversión inicial, su relación se muestra en la Ecuación 5 (Fajardo et al., 2019).

$$VAN = -I_0 + \sum_{i=1}^{n} \frac{FNE_i}{(1+TIR)^i} = 0, \qquad (5)$$

Los criterios para tomar la decisión en función de la TIR son: Si TIR ≥ TMAR se acepta el proyecto. Si TIR < TMAR se rechaza el proyecto De esta manera y con estos criterios, se conocerá si el proyecto de sistemas FV será rentable para cada uno de los hogares evaluados.

3. RESULTADOS

3.1. Evaluación Energética

Con la implementación de los sistemas FV, en la Tabla 2 se observa que cada hogar podría generar la energía suficiente para satisfacer su demanda de consumo y hasta producir un excedente que puede ser vendido a la red de CFE, sin embargo, las casas Sayago y Delgadillo no cuentan con área de captación suficiente para la instalación de los sistemas FV que les permita autosuficiencia energética.

TABLA 2. Resultados de la evaluación energética con FV.

Casa	Área de captación disponible (m^2)	Superficie necesaria (m^2)	Energía promedio producida por mes (kWh)
Olvera	54.6	7.58	60
Corona	46.4	19.89	368
Jiménez	33	5.68	105
Sayago	6.1	11.37	210
Delgadillo	11	8.52	158

3.2. Evaluación Ambiental

De acuerdo con la evaluación de caracterización de impactos medios, las energías convencionales en México tienen mayor impacto en el ambiente, estimado entre un 36 a 96% en 14 de las 18 categorías del método utilizado, pero en las 4 restantes, las cuales son agotamiento de metales, agotamiento del agua, ocupación de tierras agrícolas y Ecotoxicidad Terrestre (figura 2), la energía solar FV resultó siendo la de mayor impacto, entre un 6 a 51 % más que las energías convencionales, debido principalmente a los componentes utilizados para su fabricación los cuales son: Silicio cristalino, aluminio, Etil-Vinil-Acetato (EVA), polivinilo fluoruro (TEDLAR) y tereftalato de polietileno. En las categorías de daños finales, la energía solar Fotovoltaica resultó ser entre un 85 a 94 % menos dañina que las energías convencionales, y en la categoría en la que contribuyó a un mayor impacto fue la de salud humana Figura 1, además que se podrían evitar 514.25 tCO_2e al año, con respecto a la tecnología convencional, reduciendo las emisiones de GEI a la atmósfera.

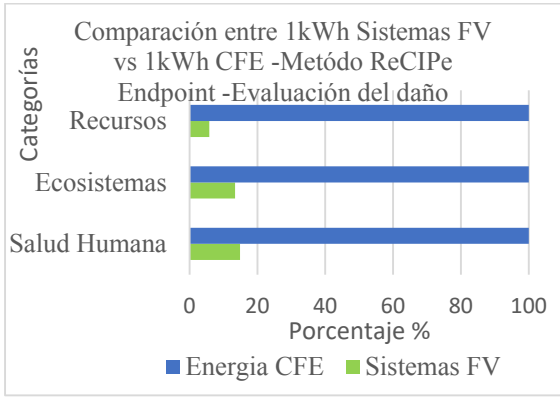


FIGURA 1. **Resultados en porcentaje de la evaluación de caracterización de impactos, ReCiPe – Mindpoint**

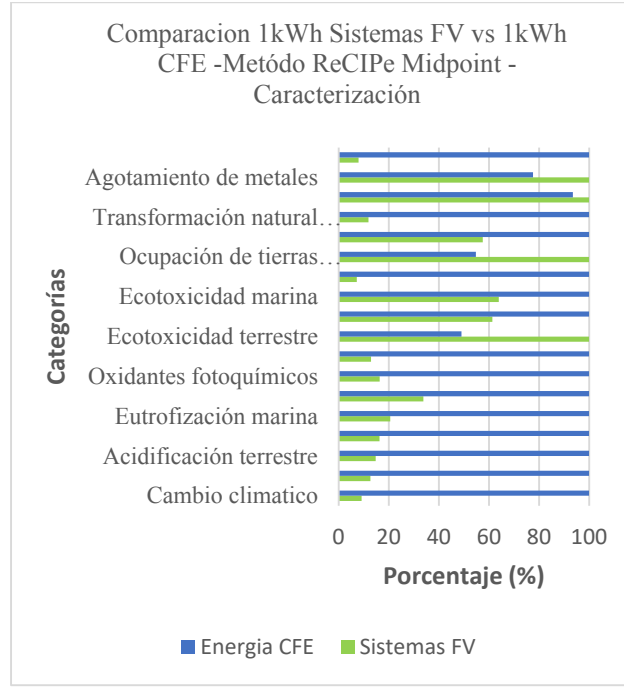


FIGURA 2. **Resultados en porcentaje del ACV, ReCiPe – Endpoint.**

3.3. Evaluación Económica

En la Tabla 3, se presentan las inversiones iniciales para la instalación de sistemas FV. De acuerdo con el VAN obtenido para cada hogar, es rentable la instalación de sistemas FV debido a que presentan valores mayores a 0, con una excepción de la casa Olvera, la cual, presenta un VAN negativo, por lo que no es rentable.

Casa	Promedio de costo por kWh (MNMX)	Rentabilidad	PRI
Olvera	3.38	No rentable	Más de 20 años
Corona	5.78	Rentable	4.5 años
Jiménez	3.57	Rentable	10 años
Sayago	5.41	Rentable	5.5 años
Delgadillo	3.38	Rentable	9 años

TABLA 3. **Rentabilidad de los sistemas FV para los hogares evaluados**

Para los valores TIR todos muestran ser mayores a la TMAR, en excepción de la casa Olvera, la cual demuestra un TIR menor a la TMAR utilizada, finalmente la recuperación de la inversión muestra un rango promedio de 4.5 – 10 años, que es la mitad de la vida util de una instalación FV (20 años).

4. CALENTAMIENTO SOLAR DE UNA ALBERCA OLIMPICA EN SAN MIGUEL DE ALLENDE

Este sistema consiste de un campo de varias unidades de calentadores solar planos de tubos de cobre con cubierta de vidrio (figura 3), por donde se hace circular el agua de una alberca olímpica descubierta para alcanzar una temperatura de operación (o de confort) entre 27° y 29°C, a lo largo de todo el año.

FIGURA 3. Calentamiento solar de una alberca [15].

Para calcular el número de calentadores solares planos se utilizó la metodología desarrollada por R. Dorantes [16], empleando un balance de energía térmica alrededor de la propia alberca, para calcular la evolución temporal de la temperatura del agua, a partir de un día y hora de inicio, utulizando datos del Servicio Meteorológico Nacional de la CONAGUA, como irradiación solar, temperatura ambiente, humedad relativa, velocidad de viento y presión atomosférica. La figura 4 muestra el sistema termodinámico empleado:

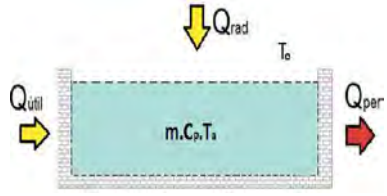


FIGURA 4. Calentamiento solar de una alberca [16].

Donde Q_{rad} es la potencia incidente por la irradiación solar, $Q_{útil}$ es la potencia térmica solar aportada por el campo de calentadores solares, Q_{per} es la suma de todos los flujos de calor que pierde la alberca solar (por evaporación, convección, conducción y radiación), y donde m, c_p y T_a son la masa, calor específico y temperatura del agua de la alberca. Entonces, utilizando un balance temporal de primera ley de la Termodinámica, llegamos a la siguiente ecuación:

$$\Sigma Q_{int} - \Sigma Q_{per} = \frac{mC_p dT_a}{dt} \text{ [W]} \quad (6)$$

Donde $Q_{int} = Q_{rad} + Q_{útil}$ y como resultado de resolver esta ecuación diferencial por diferencias finitas, obtenemos:

$$T_a^+ = T_a + \left(\frac{\Delta t}{mc_p}\right)(Q_{rad} + Q_{util} - \Sigma Q_{per}) \quad (7)$$

Donde T_a^+ es la temperatura del agua en la piscina un instante después de tiempo Δt a partir de una temperatura inicial T_a , es decir que el segundo término de le ecuación 7 representa el incremento de temperatura alcanzado por el agua de la alberca a partir de la suma de las ganacias y pérdidas de calor de la alberca. Para la evaluación numérica de la ecuación (7), se realizó un algoritmo en una hoja de cálculo de Excel, la cual calcula y grafica la variación transitoria de la temperatura del agua. Para realizar este cálculo de aplicación se consieró una alberca olímpica de dimensiones 50 x 25 metros, con una profundidad de 1.70 m. El resultado de este ejemplo se presenta en la figura 5, donde se puede apreciar la variación temporal de la temperatura del agua de la alberca (color azul) y de la variación de la temperatura del aire ambiente (color amarillo). Se determinó que utilizando 144 unidades de calentamiento solar Titan power plus modelo ALDH29P, con los cuales se obtiene un área de colección de 400 m^2 fue suficiente para alcanzar una temperatura de confort del agua de la piscina a lo largo del año en San Miguel de Allende, que es una ciudad que poseé un clima predominante templado-seco, con veranos moderadamente cálidos y lluviosos, su temperatura media oscila entre los 16°C y los 22°C, con inviernos frescos y con una irradiación solar de 6.7 kWh/m^2 al día, que es un 22% superior a la media anual nacional, lo que permite asegurar el valor del modelo para diseñar un área de colección adecuada, sobre todo para ser utilizada durante el período invernal, que es la estación crítica para este sistema de calentamiento solar.

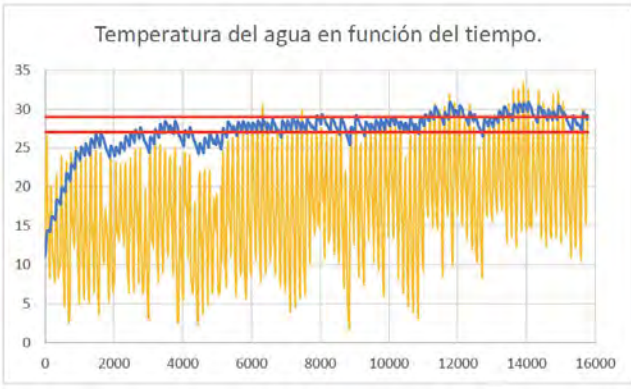


FIGURA 5. Simulación del calentamiento solar de una alberca [16].

Dentro de estos resultados es importante mencionar que las principales pérdidas de calor en una alberca es por evaporación y convección al ambiente, las cuales se pueden reducir drásticamente utilizando una cubierta solar térmica, que es un tapete de plástico con burbujas de aire, el cual se corta con las mismas dimensiones de la alberca y coloca sobre la superficie del agua. Entonces, en el modelo este elemento se puede simular considerando qu cuando se coloca (por las noches, por ejemplo), las pérdidas por evaporación se anulan del modelo y cambian los coeficientes de convección y de radiación, para reducir estas pérdidas por rdiación y convección. Y entonces la aplicación de esta cubierta permite obtener un nuevo comportaniento de la temperatura T_a de la alberca (en color negro), como se aprecia en la figura 6, lo que permite reducir el área de colección solar de 400 a 350 m^2.

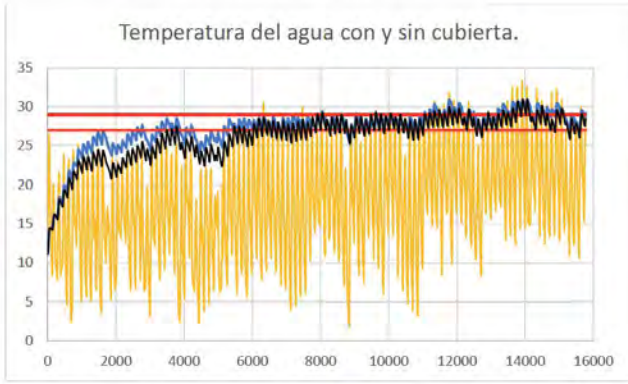


FIGURA 6. Calentamiento solar de una alberca con cubierta solar [16].

Ahora, para realizar la evaluación de impacto ambiental de esta tecnología, también se realizará el cálculo y el consumo de diesel, realizando una comparación energética, económica y ambiental entre estas dos tecnologías y dterminar los impactos ambientales de cada una y sus comparaciones.

5. CONCLUSIONES

La implementación de sistemas FV es una buena forma de satisfacer la demanda energética en los hogares, sin embargo, la falta de área de instalación puede frenar su uso.

La implementación de sistemas FV en el sector doméstico es rentable para la mayoría de los hogares, dependiendo principalmente de la demanda de consumo energético, a mayor consumo menor tiempo de amortización.

Con la implementación de sistemas FV se puede lograr una disminución de las emisiones de GEI a la atmósfera, debido a que se obtuvo un potencial de mitigación de 514.25 tCO_2e al año además que contribuyen un 91% menos al cambio climático, comparado con las energías convencionales de producción de energía eléctrica.

En cuanto a la tecnología solar para el calentamiento solar de una alberca, un modelo matemático desarrollado ha permitido calcular que el área de colección adecuada para alcanzar la temperatura de confort térmico de una alberca olímpica, es de 350 m^2, utilizando colectores solares de placa plana con cubierta de vidrio y una cubierta solar por las noches.

REFERENCIAS

Artículos

[1]. OLADE, Generación eléctrica mundial y para América Latina y el Caribe (ALC) y su impacto en el sector energético por la pandemia producida por el COVID – 19. *Αγαη*(2020).*8*(5), 55.

[2]. Solarin, S. A., Bello, M. O., & Bekun, F. V., Sustainable electricity generation: the possibility of substituting fossil fuels for hydropower and solar energy in Italy. *International Journal of Sustainable Development and World Ecology*, *28*(5), (2021). 429–439. https://doi.org/10.1080/13504509.2020.1860152

[3]. Pérez-Denicia, E., Fernández-Luqueño, F., Vilariño-Ayala, D., Manuel Montaño-Zetina, L., & Alfonso Maldonado-López, L., Renewable energy sources for electricity generation in Mexico: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *78*(May),(2017). 597–613. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.009

[4]. Ballesteros-Ballesteros, V., *Panorama mundial de las energías renovables e importancia de la energía fotovoltaica*. (2016). *148*(26), 148–162.

[5]. Martínez, P. G., Silva Hernández, F., Altamirano Santiago, M., & Hernández Salinas, J. A. ,Apuntes de la energía fotovoltaica en México. *3C Tecnología_Glosas de Innovación Aplicadas a La Pyme*, *10*(1), 17–31.(2021). https://doi.org/10.17993/3ctecno/2021.v10n1e37.17-31

[6]. Carballo, G.,La importancia del uso de paneles solares en la generación de energía eléctrica Por Gustavo Arencibia-Carballo. *Redvet*, *17*(6), 2.(2016) https://www.redalyc.org/pdf/636/63647456002.pdf

[7]. de Faria, H., Trigoso, F. B. M., & Cavalcanti, J. A. M., Review of distributed generation with photovoltaic grid connected systems in Brazil: Challenges and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,(2017). 469–475. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.076

[8]. Silva, R. de S. M., & A., J., Energía renovable en México: Retos y oportunidades. *Revista ESPACIOS*, (2019).*40*(25), 29.

[9]. Domínguez, A., & Geyer, R., Photovoltaic waste assessment in Mexico. *Resources, Conservation and Recycling*, *127*(February),(2017). 29–41. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.013

[10]. Olivera, A., Cristobal, S., & Saizar, C., Análisis de ciclo de vida ambiental, económico y social. *Innotec Gestion*, *7*, (2016). 20–27. https://ojs.latu.org.uy/index.php/INNOTEC-Gestion/article/view/364

[11]. Villarig, J. M. T., El papel de las energías renovables en la lucha contra el cambio climático. un repaso a las opciones existentes. *economía y cambio climático: reto y oportunidad*,(2016). 87–101.

[12]. González, R. A., Miranda, J. M. G., Mizraim, U. F. G., & González, J. C. I., El desarrollo de la energía fotovoltaica en la región de Tulancingo Hgo . *Academia Journals,(2015)*, *7*(4), 2273–2279.

[13]. https://www.simapro.mx/ consultada el 13 de agosto de 2023.

[14]. RECIPE 2008 (Versión 1.13, Noviembre 2016). http://www.basqueecodesigncenter.net/Paginas/Ficha.aspx?IdMenu=e46bcede-3534-4e6a-90fc-4631faf4d6b9&Idioma=es-ES. Consultada el 2 de mayo 2023.

[15]. GUÍA DE INSTALACIÓN DE SISTEMAS DE CALENTAMIENTO SOLAR DE AGUA PARA VIVIENDA UNIFAMILIAR. GIZ, 2014, 101 p.

[16]. J. Hincapie, R. Dorantes, B. Cruz y H. González. Estudio teórico del comportamiento térmico de una piscina calentada con energía solar en Sogamoso, Colombia. Memorias de la 39 Semana de Energía Solar, del 5 al 9 de octubre de 2015.

Apuntes

[17]. Octaviano, C., Nieto, J., Vazquéz, I., Pizarro, A., Parra, D., Campos, M., Ferreira, L., & Farías, F. (2020). *Generación distribuida de energía eléctrica a través de sistemas fotovoltaicos con capacidades menores de 500 kW e interconectadas a la red*.

[18]. SENER. (2016). *Programa de desarrollo del Sistema Electrico Nacional 2016-2030*.

[19]. Gonzales, B. H. (2018). Programas de cálculo de sistemas fotovoltaicos. Notas del curso de Energía Solar Aplicada. M. UAM-Azcapotzalco. Ciudad de México.

.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-094

Diseño óptimo de ciclo Rankine orgánico considerando operaciones fuera de la red

CLAUDIO ANTONIO REYES ANTONIO[1], GUSTAVO ARTURO IGLESIAS SILVA[1], CARLOS RUBIO MAYA[2], LUIS FABIÁN FUENTES CORTÉS[1]

[1] Departamento de ingeniería química, Tecnológico Nacional de México - Instituto Tecnológico de Celaya, Av. Antonio García Cubas 600, Alfredo Bonfil, Celaya, Guanajuato, 38010, MÉXICO.

[2] Departamento de ingeniería mecánica, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Av. Francisco J. Múgica S/N, Ciudad Universitaria, Morelia, Michoacán, 58030, MÉXICO

Autor de Correspondencia: Claudio Antonio Reyes Antonio (e-mail: claudio.reyes@iqcelaya.itc.mx).

Este trabajo fue financiado por, el Departamento de Ingeniería Química del TecNM – Instituto Tecnológico de Celaya y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

RESUMEN Este trabajo abordó el diseño multiobjetivo de un sistema de ciclo Rankine orgánico para aplicación de reservorios de baja entalpía. El diseño fue generado de las variaciones de la demanda eléctrica del usuario final. El modelo enfatizó las ecuaciones de estado de cuatro fluidos comúnmente usados en la literatura: R1234yf, R1234ze(E), R134a y R245fa. Esta estrategia permitió obtener el dimensionamiento óptimo de cada equipo que constituye el ciclo, obteniendo una configuración factible para cada fluido de trabajo, es decir, la comparación entre configuraciones está enlazado a las propiedades termodinámicas del fluido. Además, permitió abordar los cambios de fases presentes en cada operación y ajuste operacional asociados con los cambios en la demanda. Por lo tanto, el diseño óptimo desarrollado, capturó la operación de carga parcial a través del modelo multiperiodo. Dadas las condiciones de operación off-grid, se analizaron los efectos del acoplamiento de un sistema de almacenamiento de energía. Los resultados sugieren que el dimensionamiento de los intercambiadores de calor es afectado significativamente por los cambios de fase y que los fluidos R1234yf y R1234ze(E) son prometedores ya que sus propiedades termodinámicas lograron un balance entre el costo y el comportamiento energético del sistema.

PALABRAS CLAVE: Ciclo Rankine orgánico, Almacenamiento de energía, Multiperiodo, Optimización multiobjetivo, Selección de fluido de trabajo.

1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento drástico de la población ha producido, en gran medida, el aumento de los procesos de urbanización [1] y con ella el aumento de la demanda energética, resultando en problemas ambientales. Según el informe de la Agencia Internacional de Energía (IEA) [2], en 2021 las emisiones mundiales de CO_2 alcanzaron su nivel anual más alto de la historia debido a la combustión de energía y a los procesos industriales para la producción de electricidad. En este sentido, el uso de recursos renovables se ha propuesto como una alternativa más favorable que puede reducir el uso de combustibles fósiles como fuente de energía y reducir el impacto ambiental [3]. Una de las fuentes más prometedoras para la producción de electricidad es la energía geotérmica ya que ha demostrado ser fiable, limpia y segura [4].

A pesar de que México cuenta con una gran cantidad de yacimientos geotérmicos en todo el territorio, éstos no han recibido prácticamente ninguna atención y aún no han sido explorados [5]. Por ejemplo, según el informe de la SENER, solo el 1.1 % de la generación eléctrica en México se produce

mediante el empleo de centrales geotérmicas a partir de yacimientos de alta entalpía el cuál son más escasos en comparación con los de baja entalpía [6]. Es posible para este tipo de reservorios sea una fuente de energía potencial para sistemas distribuidos para generación de energía eléctrica [7]. Esto es, debido a que, desde un punto de vista estrictamente económico, es más conveniente usar reservorios de baja entalpía para propósitos recreacionales en lugar de generación de potencia de pequeña escala [8].

Por otro lado, el ciclo Rankine orgánico (ORC) es una de las tecnologías prometedoras para aprovechar las fuentes de baja entalpía [9]. Para obtener el mejor comportamiento (eficiencia) la selección del fluido de trabajo adecuado es de vital importancia. Durante el proceso de selección deben ser considerado las propiedades termofísicas del fluido, su estabilidad química [10], los impactos ambientales, la seguridad y la compatibilidad, así como la disponibilidad y el costo [11].

Los avances en el desarrollo de este tipo de sistemas consideran dos principales líneas de acción. Por una parte, determinar las condiciones para sistemas de baja entalpía que sean factibles en términos económicos [12] y, por otro lado, para encontrar configuraciones y políticas de operación para incrementar la eficiencia del sistema [13]. No obstante, rara vez, los análisis consideran que los fluidos de trabajo pueden generar configuraciones de ORC por su cuenta, dimensionamientos de equipos y sistemas inherente a las propiedades termodinámicas del fluido. En general, la selección del fluido es basado en un diseño del sistema predefinido y estático en el cuál cada fluido es puesto a prueba secuencialmente hasta que se encuentra un candidato adecuado para el sistema predefinido [14].

En la literatura actual, es posible encontrar análisis enfocados en diferentes fluidos de trabajo para ORC's, con extraordinarias propuestas para su operación con neopentano, ciclopentano, MD2M, R123, entre otros [15]. Eyerer *et al*. [16] a través de investigaciones experimentales, descubrieron que las diferencias en la presión de saturación, la densidad de vapor y la viscosidad conducen a diferentes parámetros operativos y rendimiento del sistema, y concluyeron que R1233zd(E) y R1224yd(Z) como posibles fluidos de trabajo. Aunque tuvieron en cuenta la compatibilidad entre el material de construcción y el fluido durante el funcionamiento a carga plena y a carga parcial, se asumió la eficiencia isoentrópica de la turbina y, además, no se exploraron diferentes condiciones de proceso. Hsieh *et al*. [17] examinaron experimentalmente el estudio y diseño de un ORC a pequeña escala (20 kW) utilizando R218 como fluido de trabajo. Sus datos sugerían que el caudal másico del fluido de trabajo y la diferencia de entalpía entre la entrada y la salida de la turbina aumentaban con la presión de funcionamiento, lo que se traducía en un incremento de la potencia de salida; pero en su diseño no se tuvo en cuenta la variabilidad de la potencia de la turbina. Varias investigaciones han sido recopiladas por Landelle *et al*. [18] estas alcanzaron potencias máximas que oscilan entre 1 y 50 kW, aunque la mayoría de ellas tienen supuestos similares.

Recientemente, los investigadores han propuesto un enfoque de optimización paramétrica junto con algoritmos metaheurísticos para abordar la selección del fluido de trabajo. A este respecto, Khai *et al.* [19] basado en un algoritmo genético determinó que el R227ea era el mejor candidato considerando como función objetivo la producción neta de energía por unidad de masa de agua geotérmica. No obstante, la eficiencia de la turbina y las caídas de presión en los intercambiadores de calor fueron ignorados y se han supuesto condiciones isoentrópicas. Nasir *et al*. [20] evaluaron el rendimiento de las combinaciones de fluidos de trabajo en ORC-VCC para encontrar el candidato más adecuado para el proceso a pequeña escala. Todos los parámetros se modificaron simultáneamente para emular el funcionamiento real. El R134a dio los mejores resultados entre los siete fluidos de trabajo mediante análisis de sensibilidad. Consideraron eficiencias isoentrópicas constantes tanto para la bomba como para la turbina. Wang *et al.* [21] presentaron un análisis termodinámico utilizando hidrofluoroéteres. Compararon las eficiencias de primera y segunda ley, la potencia de salida y el factor de tamaño de la turbina con el aumento de la temperatura de entrada de la turbina bajo condiciones constantes.

Sin embargo, la selección del fluido adecuado no debe dirigirse principalmente a un objetivo de forma individual (aspectos económicos o termodinámicos, etc.), sino que debe tenerse en cuenta de forma simultánea. Martínez-Gomez *et al.* [22] presentaron un enfoque de optimización multiobjetivo que incluía aspectos económicos, medioambientales y de seguridad. Señalaron al tolueno como el mejor fluido entre una lista de 24 fluidos de trabajo. A pesar de ello, no se tuvo en cuenta la desviación de la idealidad en la turbina y la bomba, el cálculo de las entalpías sólo incluía la dependencia de la temperatura, mientras que la caída de presión se consideró despreciable; también se consideró que la presión en los intercambiadores de calor permanecía invariable. Bekiloğlu *et al.* [23] presentaron un ORC con diseño RIT (turbina radial) preliminar utilizando una optimización multiobjetivo

(conductancia térmica y factor de rendimiento) mediante algoritmo genético, considerando 28 fluidos de trabajo para tres temperaturas de origen diferentes. Encontraron que las propiedades del fluido de trabajo tienen un efecto significativo sobre los parámetros del ciclo y las geometrías de las turbinas. Sus resultados sugirieron que el R1234yf, el R1234ze(E) y el isobuteno proporcionaban la mejor potencia neta (49 kW, 151 kW y 306.1 kW) para 90 °C, 120 °C y 150 °C, respectivamente. No se tuvieron en cuenta las caídas de presión del evaporador y el condensador.

A pesar de la revisión del estado del arte, a menudo acaban por no satisfacer plenamente las necesidades del proceso o, en su defecto, no se tiene en cuenta la variabilidad de la demanda energética requerida y los aspectos de diseño no han recibido suficiente atención en comparación con la evaluación [24].

Así mismo, aunque puedan ser propuestos diferentes arreglos de sistemas, estos son utilizados en una manera fija sin considerar que cada fluido pueda tener propiedades diferentes que terminan afectando el dimensionamiento y operación de equipos [25]. A menudo la potencia generada en el sistema ORC también es considerada fija a carga total sin considerar variación en la demanda de energía eléctrica [26]. En suma, una de las aplicaciones de la generación distribuida es utilizar recursos locales para cubrir la demanda energética de los usuarios no conectados a la red y todavía no se ha explorado el acoplamiento de sistema off-grid con sistemas de almacenamientos [27].

Con los puntos anteriores planteados, en este trabajo se aborda el diseño de sistemas energéticos aislados de la red (off-grid). Se implementa un modelo de programación no lineal multiobjetivo para definir el tamaño de las unidades y la política de operación del sistema utilizando diferentes fluidos de trabajo, en el que se incluyen simultáneamente aspectos termodinámicos y económicos. El sistema aislado de la red analizado incluye un ORC que opera utilizando recursos geotérmicos de baja entalpía para abastecer la demanda energética de un complejo ecoturístico ubicado en Los Azufres, Michoacán.

En ese sentido, este trabajo aporta a la literatura un profundo análisis y optimización de los sistemas energéticos proporcionando un diseño óptimo del sistema ORC que permita dimensionar a los equipos de dicho sistema definiendo el diseño con base en las propiedades termodinámicas usando cuatro fluidos de trabajo de manera secuencial: R134a, R245fa, R1234yf y R1234ze(E); acoplando el comportamiento de la demanda eléctrica del usuario final para el sistema off-grid, el cual permite operaciones a carga parcial. Así mismo, se explora la importancia de la incorporación de almacenamiento para gestionar los excedentes de energía.

En suma, el análisis busca un equilibrio entre la eficiencia económica y energética mediante una estrategia multiobjetivo basada en un enfoque de Utopia-Tracking.

2. METODOLOGÍA

2.1 Configuración del sistema

En la Figura 1 muestra el marco tecnológico utilizado para satisfacer la demanda energética del complejo ecoturístico.

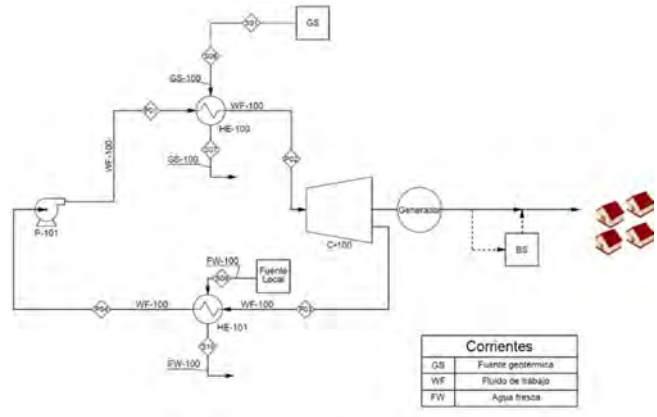


FIGURA 1. Superestructura tecnológica del ORC.

La superestructura considerada para su estudio consiste en un sistema de alimentación aislado de la red cuya energía eléctrica se genera mediante un ciclo Rankine orgánico. La figura muestra la conexión al sistema de batería, que para este caso en particular es una unidad plomo-ácido. No obstante, en este análisis se abordan tanto la operación acoplada directamente a la demanda del usuario final y la operación usando el sistema de batería. La primera configuración permite el análisis de la operación a carga parcial siguiendo directamente el comportamiento de la demanda de electricidad del usuario final. La segunda configuración involucra el uso de un almacenamiento para mitigar los cambios drásticos en la operación del sistema ORC causados por las variaciones de la demanda del usuario final.

La operación del sistema ORC consiste en la operación típica descrita como sigue: el fluido de trabajo se vaporiza en el anulo de un intercambiador de calor de doble tubo de acero inoxidable de 2 X 1¼ in (HE-100). A continuación, el fluido de trabajo vaporizado se conduce a la turbina (C-100), donde se reduce la presión y se convierte la energía mecánica en

eléctrica con la ayuda del generador. A continuación, el fluido de trabajo se condensa en el lado anulo en un intercambiador de calor de doble tubo de acero inoxidable de 2 X 1¼ in (HE-101). Finalmente, el fluido de trabajo se bombea al intercambiador de calor HE-100.

Los servicios auxiliares empleados en ambos casos agua caliente en el evaporador y agua fresca en el condensador son alimentados en el lado de los tubos de los intercambiadores de calor. El evaporador (HE-100) se alimenta utilizando agua caliente procedente de la fuente geotérmica (GS), y respecto al condensador (HE-101) se hace uso de agua dulce procedente de una fuente local.

2.2 Definición del problema

Desde un punto de vista de diseño óptimo el problema que se resuelve puede definirse como sigue:

Dadas las propiedades termodinámicas del conjunto de fluidos de trabajo, la demanda de electricidad, la temperatura ambiente y los datos tecnoeconómicos de los equipos que componen el sistema ORC, es posible calcular el diseño óptimo orientado a minimizar el costo anual total y maximizar la eficiencia del sistema ORC. Las soluciones óptimas involucran el dimensionamiento de las unidades, así como las políticas de operación del sistema.

Las políticas de operación incluyen los niveles de alimentación las fuentes geotérmicas y de agua fresca, el esquema de carga de la turbina y la bomba, así como el estado de carga del almacenamiento de energía. Todos estos elementos son calculados para cada periodo operacional. El pico de los niveles de operación define el dimensionamiento de los equipos. Finalmente, se determina una solución compromiso óptima para la eficiencia energética y el comportamiento económico usando la técnica de Uopia-Tracking.

La optimización del proceso multiobjetivo es determinada secuencialmente para cada fluido de trabajo. De esta manera, para cada uno de ellos es posible determinar tres soluciones Pareto óptimas: comportamiento económico, eficiencia energética y el compromiso.

Se aborda el comportamiento de los fluidos de trabajo usando ecuaciones de estado con una estrategia de regresión multivariable. La operación de carga parcial del sistema se basa en correlaciones obtenidos por datos de la literatura. Incluyendo estas expresiones como parte de un modelo de optimización resulta en un modelo multiobjetivo, multiperiodo de programación no lineal (NLP).

Un resumen de la estrategia de optimización puede ser visualizada en la Figura 2.

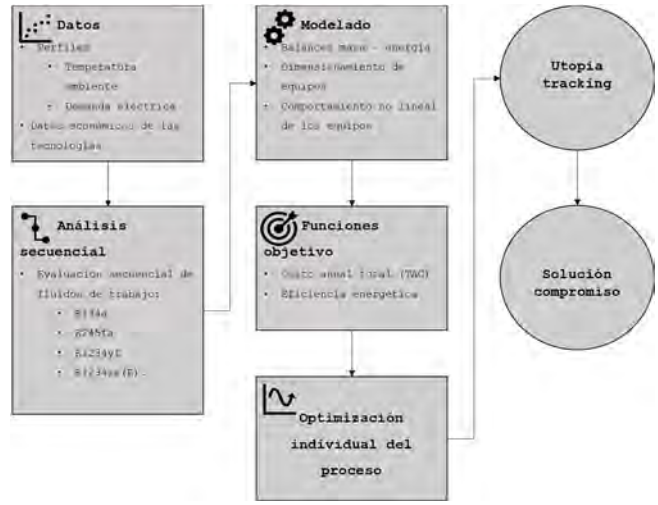


FIGURA 2. Diagrama de flujo de la estrategia de optimización.

El modelo NLP fue implementado en el modelamiento matemático JuMP [28] incrustado en el lenguaje de programación Julia [29] y resuelto usando el resolvedor Ipopt [30].

2.3 Formulación del modelo NLP

El modelo de programación no lineal multiobjetivo multiperiodo y multiescenario realizado se centra en el comportamiento del Ciclo Rankine Orgánico (ORC). El modelo considera los conjuntos:

$$t = \{1, \cdots, \tau\} \quad \forall\, \tau = 24 \tag{1}$$

$$s = \{1, \cdots, \sigma\} \quad \forall\, \sigma = 4 \tag{2}$$

$$wf = \{R134a,\ R245fa,\ R1234yf,\ R1234ze(E)\} \tag{3}$$

Donde t se utiliza para enumerar los periodos de funcionamiento a lo largo del día. Sus valores dependen de la resolución y del horizonte temporal utilizados. En este caso, la resolución es horaria y el horizonte temporal es de un día. s incluye las estaciones de las variaciones que se abordan a lo largo del año (primavera, verano, otoño e invierno). Por otro

lado, wf, enumera el conjunto de fluidos de trabajo usados en este análisis.

Las corrientes y los equipos utilizados para el ciclo Rankine orgánico, así como, los identificadores de las corrientes son mostradas en la Figura 1.

Evaporador: El calor extraído de la fuente geotérmica (Q_{HE100}) está dada por el flux del fluido geotérmico obtenido del reservorio (G_{S06}) a la temperatura del mismo (T_{S06}):

$$Q_{HE100_{wf,t,s}} = G_{S06_{wf,t,s}} C_{P_{S06_{GS}}} \left(T_{S07_{wf,t,s}} - T_{S06_{wf,t,s}}\right) \quad (4)$$

El cual es igual al transferido al fluido de trabajo:

$$Q_{HE100_{wf,t,s}} = \dot{m}_{P01_{wf}} \left(H_{P02_{wf,t,s}} - H_{P01_{wf,t,s}}\right) \quad (5)$$

Por otra parte, como en el intercambiador de calor ocurren cambios de fases, es recomendable dividir por zonas para su análisis [31]. En ese sentido el evaporador se discretizó en tres secciones (i) de tamaño variable (a lo largo de su longitud): sección I = líquido, sección II = líquido-vapor y sección III = vapor (véase Figura 3).

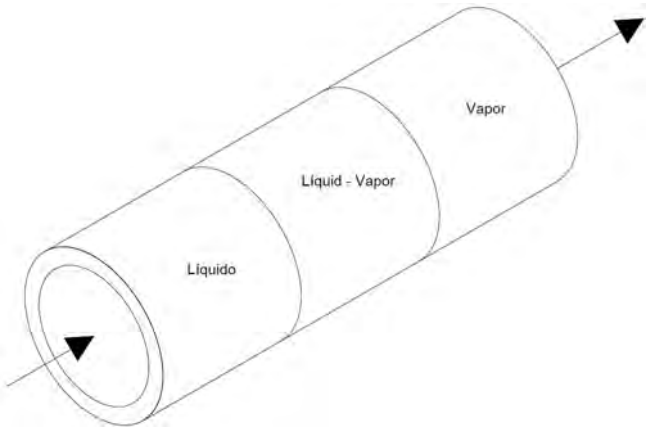


FIGURA 3. Secciones del evaporador.

En consecuencia, los flujos de calor totales transferidos hacia y desde el fluido de trabajo vienen dados por:

$$Q_{HE100_{wf,t,s}} = \sum_{i=1}^{3} Q_{HE100_{wf,i,t,s}} \quad (6)$$

Para cada sección i, se determinó un coeficiente global de transferencia U_i:

$$\frac{1}{U_{HE100_{wf,i,t,s}}} = \frac{1}{h_{op_{HE100_{wf,i,t,s}}}} + \frac{\epsilon_{HE100}}{\kappa_{SS}} + \frac{1}{h_{ip_{HE100_{wf,i,t,s}}}} \quad (7)$$

Donde op y ip se refiere al tubo externo e interno, respectivamente, h es el coeficiente de película, ϵ corresponde al espesor del tubo interno y κ_{ss} es la conductividad térmica igual a $24 \frac{W}{m \cdot K}$. El área de transferencia se determina como sigue:

$$Q_{HE100_{wf,i,t,s}} = U_{HE100_{wf,i,t,s}} A_{HE100_{wf,i}} \Delta T_{LMTD,HE100_{wf,t,s}} \quad (8)$$

$$A_{HE100_{wf}} = \sum_{i=1}^{3} A_{HE100_{wf,i}} \quad (9)$$

$\Delta T_{LMTD,HE100}$ es la diferencia de temperatura media logarítmica y con la finalidad de evitar problemas numéricos pude ser calculada con la aproximación de Chen [32].

$$\Delta T_{LMTD,HE100_{wf,t,s}} \left(\Delta T_{1,HE100_{wf,ts}} \cdot \Delta T_{2,HE100_{wf,t,s}} \cdot \frac{\Delta T_{1,HE100_{wf,t,s}} + \Delta T_{2,HE100_{wf,t,s}}}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

Los coeficientes de película (h_{ip} o h_{op}) de una sola fase (sp) se puede determinar como sigue:

$$h_{pipe,sp_{wf,t,s}} = \frac{NU_{sp_{wf,t,s}} \kappa_{HE100_{wf,t,s}}}{D_{HE100}} \quad (11)$$

$$\mathrm{N}U_{sp_{wf,t,s}} = 0.023 \mathrm{Re}_{wf,t,s}^{0.8} \mathrm{Pr}_{wf,t,s}^{n} \quad (12)$$

Donde n toma el valor de 0.3 para el condensador (HE-101) y 0.4 para el evaporador (HE-100).

$$\mathrm{Re}_{HE100_{wf,t,s}} = \frac{\dot{m}_{P01_{wf}} D_{HE100}}{\mu_{HE100_{wf,t,s}}} \quad (13)$$

$$\mathrm{Pr}_{HE100_{wf,t,s}} = \frac{C_{P,HE100_{wf,t,s}} \mu_{HE100_{wf,t,s}}}{\kappa_{HE100_{wf,t,s}}} \quad (14)$$

$$\dot{m}_{HE100_{wf}} = \frac{\dot{m}_{P01_{wf}}}{a_{side}} \quad (15)$$

Donde a_{side} corresponde al área de flujo, el coeficiente de película en el anulo es calculado considerando el diámetro equivalente D_e. Las propiedades termodinámicas y de transporte son estimadas a $T_{HE100_{wf,t,s}}$ y $P_{HE100_{wf,t,s}}$, ambas variables son medias aritméticas de las condiciones de entrada

y salida tanto en el tubo interno y externo del intercambiador de calor.

Con respecto a la región de dos fases (tp) del intercambiador de calor, se requiere una modificación del número de Nusselt monofásico, $NU_{sp_{wf,t,s}}$, con la correlación empírica del parámetro Lockhart-Martinelli [33], X_{tt}, el cuál involucra propiedades puras del vapor (v) y líquido (l).

$$h_{pipe,tp_{wf,i,t,s}} = \frac{NU_{tp_{wf,i,t,s}} \kappa_{HE100_{wf,i,t,s}}}{D_{HE100_{ip}}} [1 - 0.533(|y - x|)^{0.828}] \quad (16)$$

$$NU_{tp_{wf,i,t,s}} = NU_{sp_{wf,i,t,s}} \left[1 + 1.8 \left(\frac{1}{X_{tt_{wf,t,s}}}\right)^{0.82}\right] \quad (17)$$

$$X_{tt_{wf,t,s}} = \left(\frac{1-\Psi}{\Psi}\right)^{0.9} \left(\frac{\rho_{v_{wf,t,s}}}{\rho_{l_{wf,t,s}}}\right)^{0.5} \left(\frac{\mu_{l_{wf,t,s}}}{\mu_{v_{wf,t,s}}}\right)^{0.1} \quad (18)$$

y y x representan la fracción másica del vapor y líquido, respectivamente, mientras que Ψ es la calidad de vapor.

Turbina y generador: La potencia $\dot{W}$ producida de la turbina (C-100) y del generador del ORC puede ser calculado utilizando las expresiones (19) a (22):

$$\dot{W}^{id}_{C100_{wf,t,s}} = \dot{m}_{P01_{wf}} \left(H_{P03_{wf,t,s}} - H_{P02_{wf,t,s}}\right) \quad (19)$$

$$\dot{W}_{C100_{wf,t,s}} = \eta_{C100} \dot{W}^{id}_{C100_{wf,t,s}} \quad (20)$$

$$\dot{W}_{Gen_{wf,t,s}} = \eta_{Gen} \dot{W}_{C100_{wf,t,s}} \quad (21)$$

$$\eta_{C100_{wf,t,s}} = \sum_{i=1}^{3} C_i P^{i-1}_{P02_{wf,t,s}} \quad (22)$$

Los cálculos de la eficiencia de la turbina se determinó por medio de una regresión polinomial [34].

Sistema de batería: La batería se utiliza para mitigar el desfase entre la generación y la demanda. El balance energético del sistema de baterías viene definido por las entradas y salidas de energía y el almacenamiento. Las entradas vienen determinadas por la energía enviada desde el ORC. Las salidas vienen determinadas por la demanda de energía del complejo ecoturístico.

$$E_{BS_{wf,t,s}} - E_{BS_{wf,t-1,s}} = \eta_{wf,t,s} \dot{W}_{Gen-BS_{wf,t,s}} - \dot{W}_{BS-ED_{wf,t,s}} \quad (23)$$

Las entradas se ven afectadas por la eficiencia del sistema de baterías asociado al estado de carga (SoC):

$$\eta_{wf,t,s} = \sum_{i=1}^{3} C_i \, SoC^{i-1}_{wf,t,s} \quad (24)$$

$$SoC_{wf,t,s} = \frac{E_{BS_{wf,t,s}}}{E_{BS-max_{wf}}} \quad \forall \, SoC \in [0,1] \quad (25)$$

El tiempo de vida de la batería está influido por el SoC. En este sentido, se establece un valor mínimo de SoC que evita malas recargas minimizando el tiempo entre recargas completas y manteniendo un valor alto de SoC entre recargas completas.

$$\overline{SoC}_{wf} = \frac{\sum_t^{\tau} \sum_s^{\sigma} SoC_{wf,t,s}}{\tau \cdot \sigma} \geq SoC_{min} \quad (26)$$

Condensador: De forma similar al HE-100, el calor transferido desde el agua fresca (fuente local) es igual al transferido al fluido de trabajo.

$$Q_{HE101_{wf,t,s}} = G_{S09_{wf,t,s}} \left(H_{S10_{wf,t,s}} - H_{S09_{wf,t,s}}\right) = \dot{m}_{P01_{wf}} \left(H_{P04_{wf,t,s}} - H_{P03_{wf,t,s}}\right) \quad (27)$$

El intercambiador de calor se discretiza en 2 secciones i: sección I = vapor-líquido y sección II = líquido. De manera similar como se estableció para el evaporador.

Por lo tanto, los flujos de calor totales están dados por:

$$Q_{HE101_{wf,i,t,s}} = U_{HE101_{wf,i,t,s}} A_{HE101_{wf,i}} \Delta T_{LMTD,HE101_{wf,t,s}} \quad (28)$$

$$A_{HE101_{wf}} = \sum_{i=1}^{2} A_{HE101_{wf,i}} \quad (29)$$

$\Delta T_{LMTD,HE101}$ puede ser calculado de manera similar a la ecuación (10). La ecuaciones (7), (11) a (18) pueden ser aplicadas. Por otra parte, las propiedades termodinámicas y de transporte también se calculan a valores promedios de entrada y salida según corresponda, $T_{HE101_{wf,t,s}}$ y $P_{HE101_{wf,t,s}}$.

Bomba: La bomba P-101 funciona como compresor del ORC. La potencia utilizada por el equipo se define en la expresión (30) a partir de la diferencia de valores de las entalpías del fluido de trabajo.

$$\dot{W}_{P101_{wf,t,s}} = \eta_{P101} \dot{m}_{P01_{wf}} \left(H_{P01_{wf,t,s}} - H_{P04_{wf,t,s}}\right) \quad (30)$$

Propiedades termodinámicas de los fluidos de trabajo: Con el fin de incorporar funciones robustas al modelo de optimización para calcular tanto las propiedades de transporte

como las termodinámicas, se desarrolló un conjunto de correlaciones aproximadas dependientes de la temperatura y la presión para cada fluido de trabajo para líquido subenfriado y vapor sobrecalentado. Los datos obtenidos de CoolProp, una biblioteca de propiedades termofísicas de código abierto desarrollada por Bell *et al.* [35], se ajustaron con precisión y éxito con curvas minimizando la suma de los cuadrados de las desviaciones de los datos dados (método de mínimos cuadrados, véase ecuación (32)).

Las funciones tienen la forma:

$$\Gamma(T,P)_{wf,t,s} = C_1 + C_2 T_{wf,t,s} + C_3 P_{wf,t,s} \tag{31}$$

$$SSE = \sum_{i_1}^{n} (\Gamma_i^* - \Gamma_i)^2 \tag{32}$$

Γ^* representa la propiedad dada por la librería de CoolProp, mientras Γ, es la propiedad calculada por la función aproximada.

Para garantizar que las condiciones de operación correspondan a la región requerida (subenfriada o sobrecalentada), se formuló una correlación de presión dependiente de la temperatura de saturación.

$$P_{wf}^{Sat}(T) = \sum_{i=1}^{3} C_{i_{wf}} T_{wf}^{Sat^{i-1}} \tag{33}$$

Por lo tanto,

$$P_{wf,t,s} \begin{cases} < P_{wf}^{Sat} & región\ subenfriada \\ > P_{wf}^{Sat} & región\ sobrecalentada \end{cases} \tag{34}$$

Función económica objetivo: El objetivo económico se determinó por el costo anual total (TAC) que es la suma del costo del capital, el costo de operación y mantenimiento para cada uno de los fluidos de trabajo. En la ausencia de las ventas de energía externa y el hecho que los ingresos son constantes, dada la naturaleza determinística del modelo y que la demanda de energía eléctrica se cubre es la misma en todos los casos, la inclusión de los ingresos por venta de energía se omite ya que será constantes en todos los casos.

$$TAC_{wf} = \omega \cdot CCost_{wf} + OMCost_{wf} \tag{35}$$

$$CCost_{wf} = 1.015 \cdot 1.15 \cdot \frac{CEPCI_{2022}}{CEPCI_{2001}} \sum_{i=1}^{4} C_{BM_{i,wf}} + C_{BM_{C100}} + Costwf_{wf} \tag{36}$$

$$OMCost_{wf} = OMCost_{C100_{wf}} \sum_{t}^{\tau} \sum_{s}^{\sigma} \dot{W}_{C100_{wf,t,s}} \tag{37}$$

ω es el factor de anualización [36] definido por la tasa de interés (10 % para inversión en proyectos de energía en México) y el tiempo de vida del equipo (15 años en promedio). El factor 1.15 que se incluye es para tomar en cuenta un 15 % debido a contingencias o costos imprevistos [37]. Por otro lado, para el costo de operación y mantenimiento de los intercambiadores de calor, bomba y batería se consideró un 1.5 % del costo del módulo. Los valores son calculados con base en Guthrie [38, 39].

Los costos de capital de cada equipo se calcularon teniendo en cuenta la inflación entre los años 2001 y 2022 (enero) utilizando el Índice de Costos de Plantas de Ingeniería Química $CEPCI$ [40], que tienen un valor de es de 397 y 806.3 para 2001 y 2022, respectivamente. Los costos del módulo desnudo se basan en los costos de adquisición de cada equipo (intercambiadores de calor y bomba) i de un tamaño o capacidad específicos A_{wf} y se calculan mediante la correlación proporcionada por Turton *et al.* [31]. Los coeficientes para su evaluación se muestran en la Tabla 1.

$$C_{BM_{i,wf}} = C_{P_{i,wf}}^{0} F_{BM_i} \tag{38}$$

$$C_{BM_{C100,wf}} = Ccost_{C100} \dot{W}_{C100_{max,wf}} \tag{39}$$

$$C_{BM_{BS,wf}} = Ccost_{BS} E_{BS_{max,wf}} + Fcost_{BS} \tag{40}$$

$$log\ C_{P_{i,wf}}^{0} = K_{1,i} + K_{2,i}\ log\ A_{wf} + K_{3,i}(log\ A_{wf})^2 \tag{41}$$

$$F_{BM_i} = B_{1,i} + B_{2,i} F_{M_i} F_{P_i} \tag{42}$$

TABLA 1. Coeficientes para evaluar el costo de modulo desnudo.

Equipo	K_1	K_2	K_3	B_1	B_2	F_M
Evaporador	3.3444	0.2745	-0.0472	1.74	1.50	2.80
Condensador	3.3444	0.2745	-0.0472	1.74	1.50	2.80
Bomba	3.8696	0.3161	0.1220	1.89	1.35	1.00

Para este estudio en particular F_{P_i} es igual a 1.00. El costo del fluido de trabajo también fue tomado encuenta.

$$Costwf_{wf} = Price_{wf} \dot{m_{P01}}_{wf} \quad (43)$$

La Tabla 2 y Tabla 2Tabla 3 muestran los datostecnoeconómicos y el precio de los fluidos de trabajo, respectivamente.

TABLA 2. Datos económicos de las tecnologías. Unidad monetaria USD.

Equipo	F_{cost} [$]	C_{cost} [$·kW^{-1}]	OM_{cost} [$·kW^{-1}]
Batería	170	236	
Turbina		3800	0.0028

TABLA 3. Precio de los fluidos de trabajo [41].

Fluido de trabajo	Precio [$·kg^{-1}]
R134a	3.68
R245fa	9.50
R1234yf	9.00
R1234ze(E)	6.63

Eficiencia energética: La eficiencia energética es la relación entre la demanda de energía y la energía suministrada por la fuente geotérmica; viene dada por:

$$\bar{\eta}_{Sis_{wf,t,s}} = \frac{\sum_t^\tau \sum_s^\sigma \dot{W}_{ED_{t,s}}}{\sum_t^\tau \sum_s^\sigma Q_{HE100_{wf,t,s}}} \quad (44)$$

2.4 Estrategia multiobjetivo

El método de Utopia-Tracking es usado para obtener las soluciones óptimas Pareto para obtener una solución compromiso entre los objetivos de diseño. El método es discutido a detalle en el trabajo de Zavala y Flores-Tlacuahuac [42]. El método se basa en la normalización de las funciones objetivo. Una adaptación para abordar problemas multiobjetivos que involucran minimización y maximización se discute en [43].

Los resultados obtenidos al optimizar las funciones objetivos individualmente dan como resultados dos conjuntos de valores: por una parte, valores deseados para cada uno de los valores objetivo, que son denominados soluciones utópicas, US; por otra parte, los valores no deseados conocidas como soluciones Nadir, NS. En ambos conjuntos de valores tienen valores límites: LB (límite inferior) y UB (límite superior).

$$US_{\mathrm{wf}} = \left\{\bar{\eta}_{sis_{wf}}^{UB}, TAC_{wf}^{LB}\right\} \quad (45)$$

$$NS_{wf} = \left\{TAC_{wf}^{UB}, \bar{\eta}_{sis_{wf}}^{LB}\right\} \quad (46)$$

Las funciones objetivos son normalizadas como sigue:

$$\phi_{TAC_{wf}} = \frac{TAC_{wf} - TAC_{wf}^{LB}}{TAC_{wf}^{UB} - TAC_{wf}^{LB}} \quad (47)$$

$$\varphi_{\eta_{wf}} = 1 - \frac{\bar{\eta}_{Sis_{wf}} - \bar{\eta}_{Sis_{wf}}^{LB}}{\bar{\eta}_{Sis_{wf}}^{UB} - \bar{\eta}_{Sis_{wf}}^{LB}} \quad (48)$$

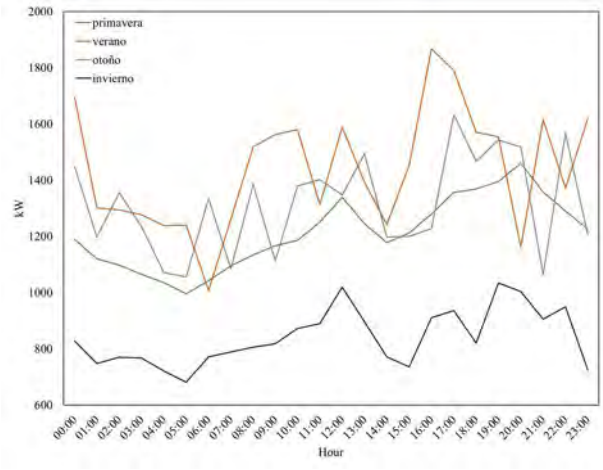
Debido a la normalización de las funciones objetivos $0 \leq \phi, \varphi \leq 1$. La solución compromiso se puede obtener minimizando Φ_{CS}.

$$\Phi_{CS_{wf}} = \phi_{TAC_{wf}} + \varphi_{\eta_{wf}} \quad (49)$$

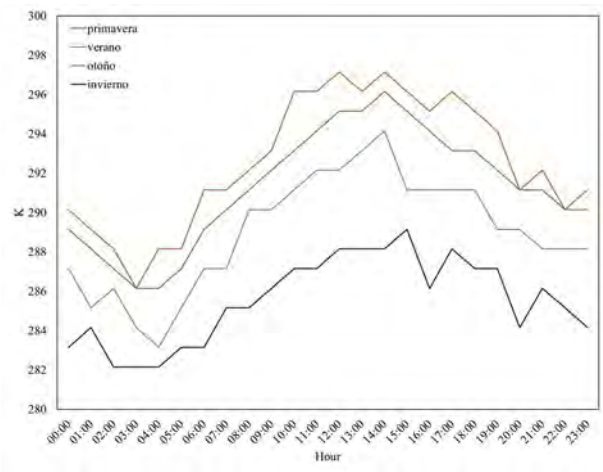
Φ_{CS} es solución Pareto óptima más cercano a UP y es la solución compromiso que alcanza el equilibrio entre min TAC y $\max \bar{\eta}_{sis}$. El comportamiento de las propiedades termodinámicas de cada fluido de trabajo es evaluado secuencialmente. Esto evita la omision del comportamiento del sistema en las etapas intermedias y permite la evaluación de la estructura del ORC inherente a cada fluido de trabajo evaluado.

2.5 Caso de estudio

Los datos utilizados para el análisis de este estudio se recogieron en un complejo ecoturístico situado en una zona montañosa de la costa del Pacífico central de México (Los Azufres, Michoacán). La Figura 4 muestra los perfiles horarios de temperatura y la demanda de electricidad para las cuatro estaciones del año. Estos perfiles representan días típicos de consumo de energía y condiciones ambientales utilizando una resolución horaria. El sistema es off-grid. Con respecto al consumo de energía, se observa que existe una demanda alta durante el verano y en invierno es drásticamente reducida. Lo anterior se puede explicar debido a que durante el verano el periodo de vacaciones se prolonga y durante el invierno las condiciones climáticas en la región no son tan atractivas como el resto del año. Los datos fueron recolectados a través de medidas directas.



a) Demanda de energía eléctrica



b) Temperatura ambiente

FIGURA 4. Datos del caso de estudio.

3. RESULTADOS

En esta sección se organiza como sigue: primero se presenta y se discuten los resultados del proceso de optimización considerando la operación del sistema acoplada directamente con la demanda de electricidad del usuario. Después se analiza los resultados usando un sistema de almacenamiento de energía.

3.1 Configuraciones sin almacenamiento de energía

La Tabla 4 muestra los resultados del proceso de optimización multiobjetivo para cada uno de los fluidos de trabajo propuestos. En términos económicos, no hay una diferencia significativa. El mejor comportamiento económico corresponde a la minimización del TAC para el R1234yf ($1,838,079 USD) y el peor a la maximización de $\bar{\eta}_{sis}$ para el R1234ze(E)($ 1,850,358 USD), el cual implica una diferencia de tan solo 0.66 % ($12,279 USD). Aunque esta diferencia puede ser significativa, dado que el TAC promedio de todas las soluciones tiene una magnitud de 1,841,219 USD dicha diferencia puede ser despreciable. Lo anterior permite deducir que, considerando un diseño adecuado del ciclo Rankine, desde un punto de vista estrictamente económico, no existe una diferencia significativa entre diferentes fluidos. Con respecto a las magnitudes de las eficiencias ($\bar{\eta}_{sis}$) las diferencias son significativas. El mejor resultado se alcanzó al maximizar $\bar{\eta}_{sis}$ para el R1234yf (6.20 %) y el peor caso resulta al minimizar TAC para R245fa (4.12 %). A pesar de que estos valores pueden llegar a ser bajos y la diferencia es de solo 2.08 %, dadas las magnitudes de $\bar{\eta}_{sis}$, la diferencia implica una reducción del 33 % con respecto al mejor resultado (6.20 %).

La Tabla 4 muestra las relaciones que causa este cambio. Al incrementar la cantidad de fluido de trabajo en el ciclo ($\dot{m}_{P01}$), tanto los servicios de calentamiento requerido en el intercambiador de calor usado como generador de vapor ($HE-100$) como los servicios de enfriamiento requerido en el intercambiador de calor usado como condensador ($HE-101$), también incrementa. Esto se ve reflejado en el aumento de las áreas y, por lo tanto, se puede intuir que el calor consumido y liberado del sistema incrementa reduciendo la eficiencia operativa del sistema.

Ya que, en todos los casos, el sistema de bombeo ($\dot{W}_{P101}$)es pequeño con respecto al resto de los componentes del ciclo y el dimensionamiento de la turbina ($\dot{W}_{C100}$)es el mismo para todas las configuraciones, es posible considerar que es despreciable. En ese sentido, puede ser considerado que $\bar{Q}_{HE100} = \bar{Q}_{HE101} + \bar{W}_{C100}$ y, por lo tanto: $\bar{\eta}_{sis} = 1 - \frac{\bar{Q}_{HE100}}{\bar{Q}_{HE101}}$. Aunque estas definiciones son básicas y son abordados en textos de termodinámica básica como Cengel [44], de acuerdo con la tasa de calor, así como los flujos de calor $\bar{Q}_{HE100}$ y $\bar{Q}_{HE101}$ incrementen, se reduce la eficiencia del sistema, considerablemente. Sin embargo, la tasa de calor, el

dimensionamiento de equipos y la cantidad de fluido de trabajo no son las únicas consideraciones para el análisis del sistema.

Tal y como se mencionó en la sección 2.3, el diseño de los intercambiadores de calor considera los cambios de fases del fluido de trabajo. El dimensionamiento de cada una de las etapas del intercambiador de calor se muestra en la Tabla 5. Para el evaporador (HE-100), la sección I trata con el líquido subenfriado, la sección II corresponde a la mezcla de líquido-vapor y la sección III es usado para el vapor sobre calentado.

Se puede observar en las configuraciones que, en la ausencia de la evaluación de eficiencia energética (soluciones para min TAC), la sección de líquido-vapor es significativamente predominante. Esto se puede observar en las soluciones de min TAC en todos los fluidos de trabajo. Mantener la mezcla líquido-vapor genera una mayor cantidad de entropía y requiere una mayor cantidad de calor, el cual causa una caída de eficiencia en el sistema [45]. En las soluciones óptimas enfocadas en la eficiencia, las secciones tienen la tendencia de balancear y tener un dimensionamiento similar entre cada uno de ellos (véase las soluciones para max $\bar{\eta}_{sis}$ en Tabla 5.

TABLA 4. Resultados del proceso de optimización sin almacenamiento de energía.

Fluido de trabajo	Función objetivo	m_{P01} [kg/s]	TAC [USD]	$\bar{\eta}_{sis}$ [%]	W_{C100} [KW]	A_{HE100} [m²]	A_{HE101} [m²]	W_{P101} [KW]
	max $\bar{\eta}_{sis}$	107.23	1,843,325	6.20	1966.32	144.33	256.11	1.00
R1234yf	min TAC	107.23	1,838,079	6.09	1966.32	135.86	245.15	0.05
	min Φ_{CS}	107.50	1,838,679	6.20	1966.32	138.75	203.53	0.01
	max $\bar{\eta}_{sis}$	113.29	1,850,358	5.39	1966.32	172.12	284.18	2.95
R1234ze(E)	min TAC	113.29	1,838,323	5.30	1966.32	160.62	272.21	0.05
	min Φ_{CS}	113.29	1,838,323	5.39	1966.32	160.62	272.21	0.05
	max $\bar{\eta}_{sis}$	137.24	1,847,997	4.31	1966.32	236.23	309.97	2.09
R134a	min TAC	137.30	1,838,674	4.21	1966.32	220.04	298.85	0.05
	min Φ_{CS}	134.98	1,839,132	4.31	1966.32	218.62	290.20	0.02
	max $\bar{\eta}_{sis}$	138.05	1,843,824	4.19	1966.32	259.63	316.89	0.92
R245fa	min TAC	137.99	1,838,955	4.12	1966.32	237.84	304.50	0.05
	min Φ_{CS}	137.99	1,838,955	4.19	1966.32	237.84	304.50	0.05

TABLA 5. Configuración de los intercambiadores de calor sin almacenamiento de energía [=] m².

Fluido de trabajo	Función objetivo	A_{HE100_I}	A_{HE100_II}	A_{HE100_III}	A_{HE100}	A_{HE101_I}	A_{HE101_II}	A_{HE101}
R1234yf	max $\bar{\eta}_{sis}$	48.71	46.56	49.05	144.33	125.54	130.57	256.11
	min TAC	1.00	133.86	1.00	135.86	244.15	1.00	245.15
	min Φ_{CS}	45.60	48.06	45.08	138.75	107.75	95.78	203.53
R1234ze(E)	max $\bar{\eta}_{sis}$	58.08	55.58	58.47	172.12	139.53	144.65	284.18
	min TAC	1.00	158.62	1.00	160.62	271.21	1.00	272.21
	min Φ_{CS}	1.00	158.62	1.00	160.62	271.21	1.00	272.21
R134a	max $\bar{\eta}_{sis}$	79.43	76.64	80.15	236.23	147.42	162.55	309.97
	min TAC	1.00	218.04	1.00	220.04	297.85	1.00	298.85
	min Φ_{CS}	69.53	81.48	67.62	218.62	163.32	126.88	290.20
R245fa	max $\bar{\eta}_{sis}$	88.17	84.15	87.31	259.63	174.54	142.35	316.89
	min TAC	1.00	235.84	1.00	237.84	303.50	1.00	304.50
	min Φ_{CS}	1.00	235.84	1.00	237.84	303.50	1.00	304.50

En el caso del condensador, se diseñó considerando las secciones I mezcla líquido-vapor y II fase líquida. Como se muestra en Tabla 5, el comportamiento es similar que el obtenido en el generador de vapor: en la ausencia del criterio de eficiencia, la sección líquido-vapor llega a ser predominante. Y de la misma manera, cuando se introduce el criterio de eficiencia, ambas secciones tienden a balancear y mantener un dimensionamiento similar.

Como se muestra en las configuraciones del sistema, para cada solución óptima Pareto corresponde a cada fluido de trabajo, la variación de la cantidad de fluido ($\dot{m}_{P01}$) no es significativo. En ese sentido, se puede establecer los siguientes promedios: R1234yf-107.32 kg/s, R1234ze(E)-113.29 kg/s, R134a-136.50 kg/s y R245fa-138.01 kg/s. A pesar de que, la información en Tabla 3 puede guiar a una conclusión (desde la perspectiva económica) que es más conveniente el uso del fluido R134a debido a su bajo costo y disponibilidad [46]. Su uso produce un incremento significativo en la transferencia de calor del equipo en comparación con los otros fluidos de trabajo, tal como, R1234yf y R1234ze(E). Esto resulta en un equilibrio entre los costos del refrigerante y los costos de la infraestructura de operación del ORC. En la literatura, el comportamiento de los sistemas basado en el uso del R134a es normalmente atribuido a propiedades, tales como, el punto crítico o una temperatura de evaporación baja con respecto a otros fluidos. Estas propiedades hacen que sea más factible para sistemas operados a altas temperaturas. Sin embargo, en este caso se puede observar que, teniendo un bajo flujo de temperatura, se mantiene la mezcla líquida-vapor antes de alcanzar las condiciones de vapor sobrecalentado requeridas para que la turbina opere de manera óptima. Estas limitaciones termofísicas para el R134a comparado con las de los refrigerantes tal como, R1234yf, han sido abordadas previamente por Liu *et al.* [47].

La Figura 5 muestra el modo operativo de la turbina. Cuando la operación es en isla, se ajusta al comportamiento de la demanda del usuario final. Como puede anticiparse, esto causa las operaciones a carga parcial afectando la eficiencia de la unidad y de todo el sistema. Dado los puntos previamente mencionados, en todas las soluciones óptimas, la turbina tiene el mismo dimensionamiento debido a que deber coincidir con el pico de la demanda eléctrica (ver Tabla 4) , el cuál ocurre en verano a las 16:00 h (compare Figura 5 y Figura 4a).

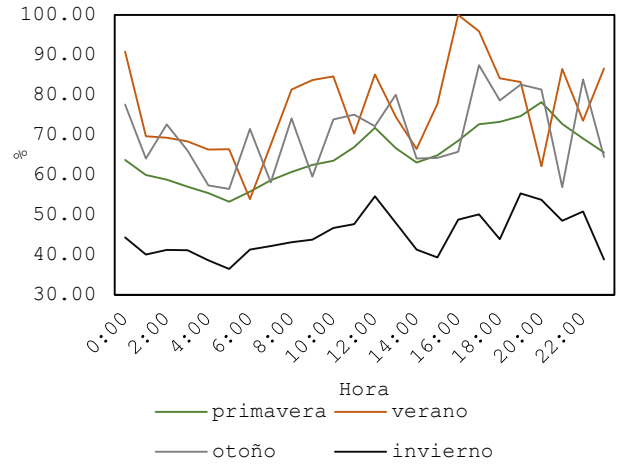


FIGURA 5. Política operacional de la turbina.

Sin embargo, incluso si todas las configuraciones usan el mismo tamaño de la turbina y el mismo régimen operativo, no implica que el resto de los equipos del ciclo operen de la misma manera. Esto puede ser observado en la Tabla 6 que muestra las condiciones de operación (valores promedio) para cada solución óptima determinada.

Como se mencionó anteriormente, el equipo de transferencia de calor requiere un enfoque por separado para cada fluido de trabajo. Esto fuerza a no considerar estructuras con operación fija para la selección de fluidos de trabajo, sino considerar un equipo adaptado a las propiedades termofísicas del fluido.

Las consideraciones de dimensionamiento y adecuada operación con base en las propiedades de los fluidos de trabajo permiten lograr un equilibrio significativo entre las funciones objetivo TAC y $\bar{\eta}_{sis}$. Esto es observado en la Tabla 4 y Figura 6, donde la solución compromiso (CS) es una solución óptima Pareto cercana a la definición US (véase expresión (45). Además, a las condiciones de diseño del intercambiador de calor, el cual se discutirá más adelante, hay tres factores que permite un equilibrio casi perfecto. Primero, la diferencia en el comportamiento económico entre $min\ TAC$ y $max\ \bar{\eta}_{sis}$ es pequeña incluso entre los fluidos de trabajo. Figura 4

TABLA 6. **Condiciones de operación promedio del sistema para cada solución óptima P [=] kPa y T [=] K.**

Fluido de trabajo	Función objetivo	P_{P01}	P_{P02}	P_{P03}	P_{P04}	T_{P01}	T_{P02}	T_{P03}	T_{P04}
R1234yf	max $\bar{\eta}_{sis}$	1277.33	1273.66	1004.84	1004.37	297.86	331.22	312.90	300.74
	min *TAC*	1146.16	1141.24	908.98	904.21	297.58	334.11	315.40	300.13
	min Φ_{CS}	1419.13	1414.16	994.77	990.03	299.06	333.86	316.69	303.59
R1234ze(E)	max $\bar{\eta}_{sis}$	1064.93	1060.66	763.80	762.75	299.11	331.40	313.55	301.83
	min *TAC*	940.17	935.24	700.33	695.58	298.65	334.10	315.84	300.84
	min Φ_{CS}	994.74	988.69	753.92	753.92	299.40	331.54	313.35	301.56
R134a	max $\bar{\eta}_{sis}$	1282.31	1278.17	1052.56	1051.73	303.77	331.21	315.34	305.84
	min *TAC*	1167.15	1162.27	970.98	966.27	302.36	334.04	317.92	304.16
	min Φ_{CS}	1307.61	1302.65	1007.30	1002.54	302.30	333.83	317.97	305.03
R245fa	max $\bar{\eta}_{sis}$	435.31	430.31	243.71	243.25	304.49	333.16	315.51	306.08
	min *TAC*	399.24	394.04	247.69	243.39	303.39	335.53	318.21	304.68
	min Φ_{CS}	245.18	239.57	238.10	238.10	305.77	331.19	315.02	305.83

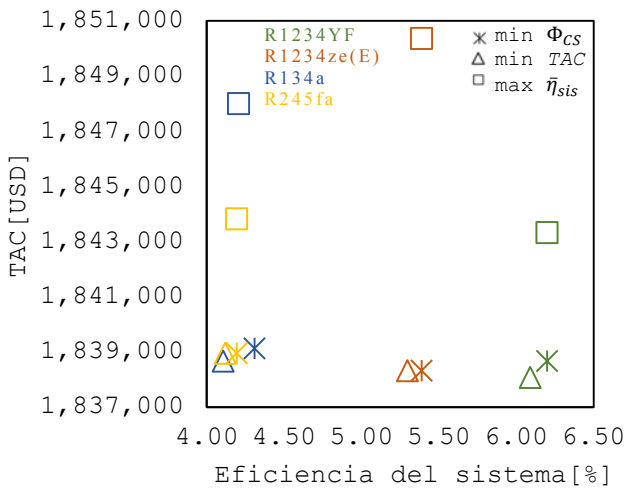


FIGURA 6. Frente de Pareto.

Segundo, las variaciones en la eficiencia, en las soluciones específicas de los fluidos de trabajo, también son despreciables. Finalmente, como se apuntó previamente, el tamaño de la turbina, debido al despacho de la energía requerida, permanece fija en todas las configuraciones. Con respecto a los primeros dos puntos, permita considerar un par de casos mostrado en Tabla 4. El fluido de trabajo R1234ze(E), en términos económicos, presenta la diferencia más grande entre las soluciones para $min\ TAC$ ($1,838,323 USD) y $max\ \bar{\eta}_{sis}$ ($1,850,358 USD) el cual representa una diferencia de 0.65 %. La solución compromiso ($min\ \Phi_{CS}$) logra el mismo valor como en $min\ TAC$ ($1,838,323 USD). Con respecto al mismo fluido, la variación en la eficiencia en ambas soluciones extremas tampoco es significativa, siendo esta de 0.09 %. Esto significa que el margen de la diferencia entre soluciones intermedias no es significativo y que la configuración de operación de los intercambiadores puede ser modificado para alcanzar el nivel de eficiencia similar al de $max\ \bar{\eta}_{sis}$ (5.39 %). Aunque, aparentemente, se logra el mismo nivel de eficiencia y comportamiento económico, existe diferencias marginales de céntimos y milésimas por ciento, el cual, dada las magnitudes, no son mostradas en los resultados.

Un segundo caso, es para el fluido R1234yf. En este, la diferencia, en términos económicos es incluso más cercano que el de R1234ze(E)($min\ TAC$-$1,838,079 y $max\ \bar{\eta}_{sis}$-$1,843,325), el cual representa solo 0.28 %. Este fluido es el único que representa la diferencia más significativa en términos de eficiencia (0.11 %), el cual, como en el caso anterior, se puede alcanzar una eficiencia similar a $max\ \bar{\eta}_{sis}$

haciendo el comportamiento de los intercambiadores de calor más flexibles.

En términos generales, para lograr el equilibrio entre $min\ TAC$ y $max\ \bar{\eta}_{sis}$, el objetivo es compensar o reducir, en algunos casos, las áreas de los intercambiadores (ver Tabla 4). Este se puede lograr reduciendo las secciones de los intercambiadores destinado para la mezcla líquido-vapor (sección II para HE-100 y sección I para HE-101). Regresando a los casos previos, para el R1234yf, el alcance de un equilibrio involucra compensar las dimensiones de HE-100, reduciendo las de HE-101 y ligeramente incrementando la cantidad de fluido de trabajo. En el caso del evaporador (HE-100), se observa un equilibrio entre las áreas muy similar a $max\ \bar{\eta}_{sis}$.

En la Figura 7 se pueden cómo están distribuidas las áreas para el intercambiador de calor HE-100 en términos de porcentaje.

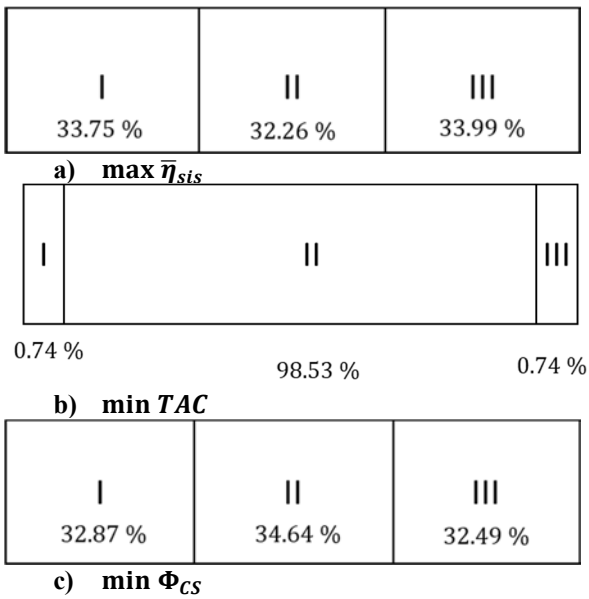


FIGURA 7. Distribución de área del evaporador HE-100 para cada óptimo Pareto [=] %.

Hay otro elemento que llega a ser relevante para este fluido en particular: el dimensionamiento de la bomba (P-101). $max\ \bar{\eta}_{sis}$ requiere uno de los sistemas de bombeo más robusto (1 kW) debido al comportamiento de las caídas de presión en los procesos de cambio de fase en el sistema. Al reducir el área de operación de los intercambiadores de calor, como en la solución $min\ \Phi_{CS}$, el efecto de la caída de presión se minimiza. Estos efectos se extienden hasta el condensador donde se reduce el área total del intercambiador y las secciones son distribuidas de manera similar que en el evaporador. Esto es consistente con los resultados presentados es trabajos previos como en Anwar *et al.* [48].

3.2 Configuraciones sin almacenamiento de energía en la

Tabla 7 se muestran los resultados del proceso de optimización. En este caso, al diseño se incorporó un sistema de almacenamiento de energía: batería. En comparación con las configuraciones sin almacenamiento, aquí sí existe diferencias significativas, desde la perspectiva económica. El mejor comportamiento, corresponde nuevamente al fluido R1234yf con un valor de \$1,642,158 USD ($min\ TAC$); mientras que el peor valor, \$3,496,462 USD ($max\ \bar{\eta}_{sis}$), resulta para R1234ze(E), esto implica una diferencia de \$1,854,304 (53%) que ya no es un valor que pueda considerarse despreciable. Lo anterior sugiere que, desde la perspectiva estrictamente económica, el diseño adecuado del ORC, sí reduce considerablemente los costos de capital. Aunque, los resultados explicados en la sección 3.1 invitan a pensar que no se puede atribuir solamente al diseño del ORC dicha reducción, sino que la incorporación del almacenamiento tiene un impacto, que, para este caso, resulta en una diferencia significativa en el TAC. En cuanto a las magnitudes de la eficiencia, el peor valor resulta en $min\ TAC$ para R1234ze(E) (4.57 %), mientras que la mejor eficiencia lo mantiene el R1234yf con un valor de 7.95 % ($max\ \bar{\eta}_{sis}$) con una diferencia de 3.38 %. Si se compara el valor más bajo de eficiencia con el mostrado en Tabla 4 se puede observar incluso un mejor resultado cuando se incorpora el almacenamiento de energía. Lo anterior es producido a que, en los sistemas distribuidos, la opción primaria para costo-beneficio es la integración de un sistema de batería, en donde se busca garantizar el despacho a todas horas al usuario final. Dicho análisis ha sido abordado anteriormente por Coppez *et al.* [49].

POR OTRA PARTE, PODRÍA SER CONTRAINTUITIVO EL HECHO QUE SE REDUZCA LOS COSTOS DE CAPITAL AL INTRODUCIR UN COSTO ADICIONAL (BATERÍA). NO OBSTANTE, ES IMPORTANTE MENCIONAR QUE DICHOS COSTOS ESTÁN EN FUNCIÓN DEL DIMENSIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS. POR LO QUE, AL REALIZAR EL PROCESO DE OPTIMIZACIÓN, INCLUSO EN DONDE EL COSTO ES EL PEOR VALOR (MAX $\bar{H}_{SIS}$), LAS CONFIGURACIONES MODIFICAN SUS CONDICIONES DE OPERACIÓN Y TAMBIÉN EL TAMAÑO DE LOS EQUIPOS. POR EJEMPLO, SI COMPARAMOS EL TAC DEL

R1234YF-$1,843,325 (TABLA 4 $max\ \bar{\eta}_{sis}$) CON EL TAC AL INCORPORAR LA BATERÍA R1234YF-$1,785,694 ($max\ \bar{\eta}_{sis}$) SE PUEDE OBSERVAR QUE ESTE ES REDUCIDO EN UN 3.13 %, INCLUSO CON LA ADICIÓN DEL ALMACENAMIENTO. ESTO COMO CONSECUENCIA DE QUE LA CANTIDAD DE FLUIDO DE TRABAJO ($\dot{m}_{P01}$) ES MENOR, EN COMPARACIÓN CON EL CASO SIN ALMACENAMIENTO. ESTO A SU VEZ ES REFLEJADO EN LA DISMINUCIÓN DE LAS ÁREAS DE AMBOS INTERCAMBIADORES (VÉASE

TABLA 7) OTRO PUNTO PARA TOMAR EN CUENTA ES QUE, LOS RESULTADOS DE LA SECCIÓN 3.1 SUGIEREN QUE, SI SE DISMINUYE EL ÁREA DE TRANSFERENCIA, TAMBIÉN DISMINUYE LOS FLUJOS DE CALOR $\bar{Q}_{HE100}$ Y $\bar{Q}_{HE101}$, PRODUCIENDO A SU VEZ UN INCREMENTO EN LA EFICIENCIA DEL SISTEMA. ESTO ES, DE 6.20 % (EL MEJOR VALOR DE LAS CONFIGURACIONES SIN ALMACENAMIENTO) HASTA 7.95 % (EL MEJOR VALOR AL INCORPORAR EL SISTEMA DE ALMACENAMIENTO, VÉASE

Tabla 7).

TABLA 7. Resultados del proceso de optimización con almacenamiento de energía.

Fluido de trabajo	Función objetivo	m_{P01} [kg/s]	TAC [USD]	$\bar{\eta}_{sis}$ [%]	W_{C100} [KW]	A_{HE100} [m²]	A_{HE101} [m²]	BS [kW]	W_{P101} [KW
	max $\bar{\eta}_{sis}$	82.15	1,785,694	7.95	1609.95	112.34	201.91	2011.91	0.53
R1234yf	min TAC	97.77	1,642,158	6.67	1613.00	125.30	227.56	940.81	0.03
	min Φ_{CS}	81.57	1,677,389	7.95	1604.10	106.69	179.93	1046.35	10.40
	max $\bar{\eta}_{sis}$	103.92	3,496,462	5.81	1934.80	164.97	224.71	10059.23	215.72
R1234ze(E)	min TAC	102.83	1,642,409	5.80	1613.02	147.08	252.11	940.67	0.03
	min Φ_{CS}	104.24	2,405,846	5.81	1733.55	160.72	213.64	4049.35	145.13
	max $\bar{\eta}_{sis}$	95.39	1,888,365	6.03	1684.56	160.55	231.70	2253.29	0.88
R134a	min TAC	121.00	1,642,717	4.74	1613.02	191.42	271.56	940.66	0.03
	min Φ_{CS}	107.42	1,669,296	5.40	1604.39	186.89	252.03	1183.07	0.01
	max $\bar{\eta}_{sis}$	98.06	2,018,835	5.82	1670.98	181.95	221.97	3311.86	0.98
R245fa	min TAC	124.07	1,643,037	4.57	1613.04	214.03	281.65	940.52	0.03
	min Φ_{CS}	104.32	1,729,427	5.43	1597.16	192.53	246.96	1615.63	2.50

TABLA 8. Configuración de los intercambiadores de calor con almacenamiento de energía [=] m².

Fluido de trabajo	Función objetivo	A_{HE100_I}	A_{HE100_II}	A_{HE100_III}	A_{HE100}	A_{HE101_I}	A_{HE101_II}	A_{HE101}
R1234yf	max $\bar{\eta}_{sis}$	38.04	35.95	38.34	112.34	90.93	110.98	201.91
	min TAC	1.00	123.30	1.00	125.30	226.56	1.00	227.56
	min Φ_{CS}	36.11	34.22	36.36	106.69	86.61	93.32	179.93
R1234ze(E)	max $\bar{\eta}_{sis}$	55.76	53.16	56.05	164.97	109.66	115.05	224.71
	min TAC	1.00	145.08	1.00	147.08	251.11	1.00	252.11
	min Φ_{CS}	54.26	51.82	54.64	160.72	104.37	109.26	213.64
R134a	max $\bar{\eta}_{sis}$	54.17	51.54	54.84	160.55	88.31	143.39	231.70
	min TAC	1.00	189.42	1.00	191.42	270.56	1.00	271.56
	min Φ_{CS}	62.85	60.54	63.50	186.89	103.23	148.80	252.03
R245fa	max $\bar{\eta}_{sis}$	62.35	58.22	61.38	181.95	126.00	95.98	221.97
	min TAC	1.00	212.03	1.00	214.03	280.65	1.00	281.65
	min Φ_{CS}	65.63	62.01	64.90	192.53	121.60	125.36	246.96

Con respecto a las áreas de cada sección, se puede observar el mismo comportamiento que los resultados de las configuraciones sin almacenamiento. Esto es, en la ausencia de la evaluación de eficiencia energética (soluciones para min TAC), la sección de líquido-vapor es predominante (aumento de entropía). En ese sentido, para los resultados de $max\ \bar{\eta}_{sis}$, las soluciones tienen la tendencia de balancear y tener un dimensionamiento similar entre cada uno de ellos (véase Tabla 8).

EN LA

Tabla 7, también se puede apreciar la cantidad de fluido de trabajo para cada solución óptima Pareto, misma que al establecer un promedio aritmético resultan en: R1234yf-87.16 kg/s, R1234ze(E)-103.66 kg/s, R134a-107.94 kg/s y R245fa-108.82 kg/s. Con lo anterior, se sugiere el uso del R1234yf puesto que muestra el mejor equilibrio entre los costos del refrigerante y los costos de la infraestructura de operación del ORC.

POR OTRA PARTE, EL ÁREA DE LOS INTERCAMBIADORES NO ES LO ÚNICO QUE SE DISMINUYÓ CON LA IMPLEMENTACIÓN DE LA BATERÍA. COMO SE PUEDE OBSERVAR EN

Tabla 7, el dimensionamiento de la turbina se reduce significativamente (R1234yf-$min\ \Phi_{CS}$) en un 18.42 % en comparación con la mostrada en Tabla 4. Esto se debe a que, en operación en isla, la demanda del usuario final ya no es acoplada directamente a la turbina, sino al almacenamiento de energía. Lo anterior produce que el dimensionamiento de la turbina ya no esté definido directamente con el pico de la demanda eléctrica, por lo que, para las configuraciones, el tamaño es diferente para cada solución óptima Pareto.

La Figura 8 muestra la política operativa de la turbina. En ella, se puede observar que la incorporación del sistema de almacenamiento mitiga el desfase entre la generación y la demanda. Por ejemplo, la demanda eléctrica más baja ocurre en invierno (véase Figura 4a), en ese periodo, la turbina mantiene su operación entre el 50 % y 70 % de su capacidad. Mientras que en la temporada de mayor demanda (verano) mantiene su operación entre el 90 % y 100 % de su capacidad. Lo anterior produce que la operación de la turbina sea más estable sin cambios bruscos de operación como la mostrada en la Figura 5. Es importante mencionar, que a pesar de que solo se muestra la política de operación para una sola solución óptima Pareto, el resto tienen un comportamiento similar.

Con respecto a la batería, la política de operación se muestra en la Figura 9. Durante verano existe la mayor demanda eléctrica de todo el año, el pico de menor demanda de ese mismo periodo ocurre a las 07:00 h mientras que la mayor demanda (que corresponde a la mayor de todo el año) es a las 16:00 h. Lo anterior, también puede ser observado en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, el SOC al 100 % (única vez) ocurre a las 07:00 h de verano, de ahí mantiene un estado de carga entre 88 % y 98 % antes de ser descargado hasta 32 % (verano,19:00 h). Como puede anticiparse, el periodo de descarga empieza a partir de las 15:00 h de verano, justo antes de cumplir con la mayor demanda eléctrica del usuario. Por otra parte, en invierno es donde ocurre la menor demanda de electricidad, y el comportamiento del estado de carga se mantiene semiestable entre 66 % y 71 %. Para primavera y otoño, el SOC tiene un rango de operación entre 32 % y 67 %.

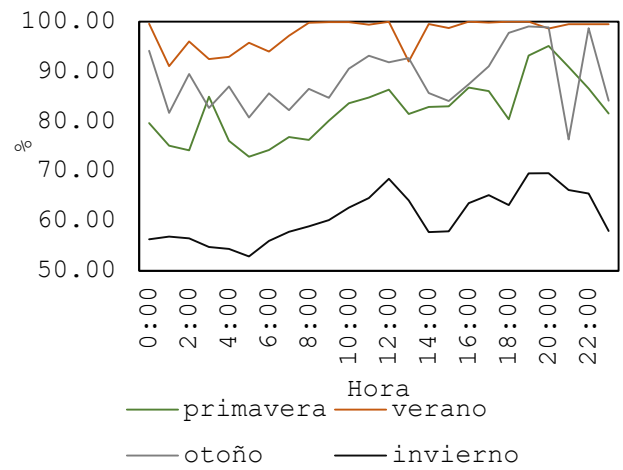


FIGURA 8. Política operacional de la turbina para el R1234yf-$min\ \Phi_{CS}$.

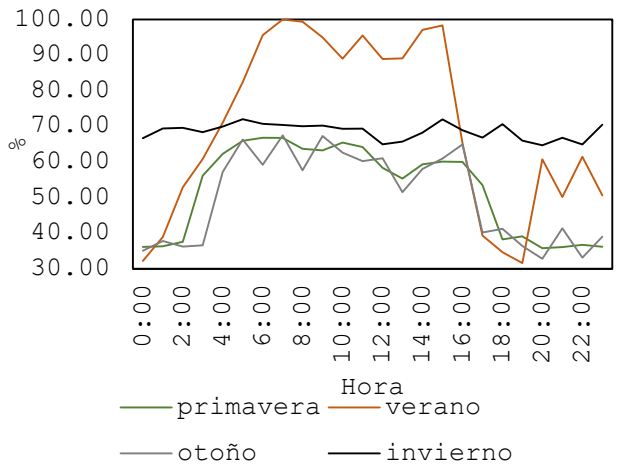


FIGURA 9. Política operacional de la batería para el R1234yf-$min\ \Phi_{CS}$

Es vital mencionar que, en toda lo operación de la batería, el estado de carga no rompe la barrera del 30 % y a excepción de verano tampoco la de 70 %. Lo cual es consistente con los resultados encontrados por Bashir *et al.* [50]; ellos mencionan que al evitar malas recargas (< 30 %) y cargas completas (100 %), la vida útil de la batería incrementa en un 85 %, por lo que, se puede sugerir, es el rango de operación óptimo de la batería.

Finalmente, las consideraciones de dimensionamiento y adecuada operación del ORC, modificando las propiedades de los fluidos de trabajo, esto es, las condiciones de operación (véase Tabla 9); permiten lograr un equilibrio entre las funciones objetivo TAC y $\bar{\eta}_{sis}$, y esto se logró mediante la solución compromiso (CS).

La Figura 10 muestra las soluciones óptimas Pareto. En términos económicos, la diferencia más significativa entre $min\ TAC$ y $min\ \Phi_{CS}$ fue para R1234ze(E) con un valor de $763,437 USD. El resto de los fluidos tienen una diferencia de $86,390 USD para el R245fa, para R1234yf fue de $35,231 USD y R134a con un valor de $26,578 USD. Mientras que en términos de eficiencia R1234yf y R1234ze(E) lograron obtener la misma eficiencia que en $max\ \bar{\eta}_{sis}$. R134a tiene una diferencia de eficiencia entre $max\ \bar{\eta}_{sis}$ y $min\ \Phi_{CS}$ de 0.65 % y para el R245fa fue de 0.86 %.

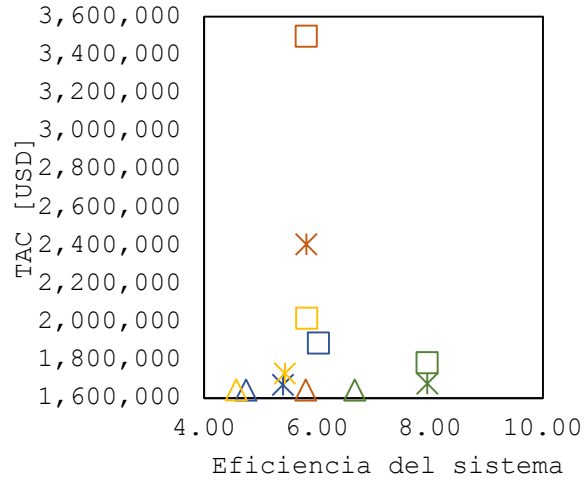


FIGURA 10. Frente de Pareto.

TABLA 9. Condiciones de operación promedio del sistema(con almacenamiento) para cada solución óptima P [=] kPa y T [=] K.

Fluido de trabajo	Función objetivo	P_{P01}	P_{P02}	P_{P03}	P_{P04}	T_{P01}	T_{P02}	T_{P03}	T_{P04}
R1234yf	max $\bar{\eta}_{sis}$	1257.51	1254.89	901.43	901.05	296.40	332.97	308.90	300.17
	min TAC	1148.17	1143.28	903.15	898.54	297.49	334.25	312.58	300.12
	min Φ_{CS}	1505.75	1500.83	917.89	913.44	295.35	335.52	312.08	301.69
R1234ze(E)	max $\bar{\eta}_{sis}$	962.75	957.79	696.90	692.29	300.34	335.51	312.87	303.65
	min TAC	950.92	946.00	677.72	673.02	298.05	334.89	313.88	300.54
	min Φ_{CS}	1231.71	1226.70	729.61	724.94	299.29	335.55	314.49	304.55
R134a	max $\bar{\eta}_{sis}$	1356.00	1352.64	917.73	917.03	300.21	334.20	311.64	304.14
	min TAC	1244.87	1240.00	948.33	943.66	301.04	335.04	315.86	303.74
	min Φ_{CS}	1205.80	1202.21	949.69	948.30	302.54	334.06	313.15	304.85

R245fa	max $\bar{\eta}_{sis}$	386.40	381.16	212.25	211.88	304.34	335.40	311.17	305.79
	min TAC	390.91	385.69	229.83	225.89	303.15	335.71	315.64	304.52
	min Φ_{CS}	370.99	366.17	217.19	214.78	303.62	335.92	312.78	304.92

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se abordó el diseño óptimo de un sistema ORC que permitió dimensionar a los equipos de dicho sistema definiendo el diseño con base en las propiedades termodinámicas usando cuatro fluidos de trabajo de manera secuencial: R134a, R245fa, R1234yf y R1234ze(E); acoplando el comportamiento de la demanda eléctrica del usuario final para el sistema aislado de la red. Para ello, se implementó un modelo de programación no lineal multiobjetivo para definir el tamaño de los equipos y la política de operación del sistema en el que se incluyen simultáneamente aspectos de eficiencia y económicos buscando un equilibrio a través de la estrategia Utopia-Tracking. Así mismo se exploró la importancia de la incorporación de almacenamiento para gestionar los excedentes de energía.

Con base en el análisis expuesto, se puede establecer que considerando un diseño adecuado del ORC el costo anual total puede ser reducido hasta casi su punto utópico. Para ello es fundamental el dimensionamiento adecuado. Así mismo, los resultados sugieren que al incrementar la cantidad de fluido de trabajo, los flujos de calor en los intercambiadores se incrementan, siendo un factor importante para la reducción de eficiencia en el sistema.

Otro punto a tomar en cuenta es que en la minimización del TAC los resultados obtenidos indican que en la ausencia de la evaluación de eficiencia energética la mezcla líquido-vapor tiende a ser predominante en el intercambiador de calor. Sin embargo, al modificar las condiciones de operación se logra obtener un balance entre la eficiecia y los costos, lo anterior produce áreas similares tanto en las secciones del evaporador como en el condensador. Por lo que se puede deducir la importancia de incorporar las ecuaciones de estado para los cambios de fases que se llevan a cabo en el interior de los intercambiadores.

Por otra parte, la integración de un almacenamiento de energía para garantizar el despacho al usuario final tiene un impacto económico, que para este estudio, fue favorable. Los resultados indican que cuando se incorpora la batería existe una reducción de cantidad de fluido de trabajo, disminuyendo los flujos de calor, aumentando la eficienca del sistema a un bajo costo. Esto como consecuencia del dimensionamiento de los equipos, ya que al no estar acoplado la demanda eléctrica directamente a la turbina permite el adecuado dimensionamieto no solo de la turbina sino del resto de los equipos del ciclo. Además, se pudo observar que la batería mitiga los cambios bruscos por generación y abastecimientos de energía produciendo una adecuada operación de la turbina.

Con respecto al estado de carga de la batería, se encontró que el rango de operación se encuentra entre 30 % y 70 % y solo cuando la demanda eléctrica es alta, el rango cambia a 70 %– 100 %.

Finalmente, dentro del análisis de los fluidos de trabajo, el R1234yf demosotró el mejor equilibrio entre los costos de la infraestructura de operación del ORC y mejor eficiencia energética en comparación con el resto.

REFERENCIAS

[1] A. Benato, A. Stoppato, A. Mirandola y M. Del Medico, «Design and Off-Design Analysis of an ORC Coupled with a Micro-Gas Turbine,» *Energy Procedia,* vol. 129, pp. 1876-6102, 2017.

[2] IEA, «Global Energy Review: CO2 Emissions in 2021,» París, 2022.

[3] M. Günther y T. Hellmann, «International environmental agreements for local and global pollution,» *Journal of Environmental Economics and Management,* vol. 81, pp. 38-58, 2017.

[4] Y. Wang, Y. Liu, J. Dou, M. Li y M. Zeng, «Geothermal energy in China: Status, challenges, and policy recommendations,» *Utilities Policy,* vol. 64, p. 101020, 2020.

[5] R. M. Prol-Ledesma, J. Cruz, M. A. Torres-Vera, A. Membrillo-Abad y O. Espinoza-Ojeda, «Heat flow map and geothermal resources in Mexico,» *Terra Digitali,* vol. 2, pp. 1-15, 2018.

[6] SENER, «Programa de Desarrollo del Sistema Eléctrico Nacional 2020 - 2034,» SENER, Ciudad de México, 2021.

[7] A. Ahmadi, M. El Haj Assad, D. Jamali, R. Kumar, Z. Li, T. Salameh, M. Al-Shabi y M. Ehyaei, «Applications of geothermal organic Rankine Cycle for electricity production,» *Journal of Cleaner Production,* vol. 274, p. 122950, 2020.

[8] L. Gutiérrez-Negrín, «Current status of geothermal-electric production in Mexico,» *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science,* vol. 249, nº 1, p. 012017, 2019.

[9] J. Wang, Z. Yan, M. Wang, S. Ma y Y. Dai, «Thermodynamic analysis and optimization of an (organic Rankine cycle) ORC using low grade heat source,» *Energy,* vol. 49, pp. 356-365, 2013.

[10] H. Herath, M. Wijewardane, R. Ranasinghe y J. Jayasekera, «Working fluid selection of organic Rankine cycles,» *Energy Reports,* vol. 6, pp. 680-686, 2020.

[11] H. Chen, D. Y. Goswami y E. K. Stefanakos, «A review of thermodynamic cycles and working fluids for the conversion of low-grade heat,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 14, nº 9, pp. 3059-3067, 2010.

[12] F. V. Hackstein y R. Madlener, «Sustainable operation of geothermal power plants: why economics matters,» *Geothermal Energy,* vol. 9, pp. 1-30, 2021.

[13] M. Kaczmarczyk, B. Tomaszewska y A. Operacz, «Sustainable utilization of low enthalpy geothermal resources to electricity generation through a cascade system,» *Energies,* vol. 13, nº 10, p. 2495, 2020.

[14] M. P. F. Bahrami y A. Kasaeian, «Low global warming potential (GWP) working fluids (WFs) for Organic Rankine Cycle (ORC) applications,» *Energy Reports,* vol. 8, pp. 2976-2988, 2022.

[15] K. Thurairaja, A. Wijewardane, S. Jayasekara y C. Ranasinghe, «Working Fluid Selection and Performance Evaluation of ORC,» *Energy Procedia,* vol. 156, pp. 244-248, 2019.

[16] S. Eyerer, F. Dawo, J. Kaindl, C. Wieland y H. Spliethoff, «Experimental investigation of modern ORC working fluids R1224yd(Z) and R1233zd(E) as replacements for R245fa,» *Applied Energy,* vol. 240, pp. 946-963, 2019.

[17] J. Hsieh, B. R. Fu, T. W. Wang, Y. Cheng, R. Lee y J. C. Chang, «Design and preliminary results of a 20-kW transcritical organic Rankine cycle with a screw expander for low-grade waste heat recovery,» *Applied Thermal Engineering,* vol. 110, pp. 1120-1127, 2017.

[18] A. Landelle, N. Tauveron, P. Haberschill, R. Revellin y S. Colasson, «Organic Rankine cycle design and performance comparison based on experimental database,» *Applied Energy,* vol. 204, pp. 1172-1187, 2017.

[19] Z. Kai, Z. Mi, W. Yabo, S. Zhili, L. Shengchun y N. Jinghong, «Parametric Optimization of Low Temperature ORC System,» *Energy Procedia,* vol. 75, pp. 1596-1602, 2015.

[20] M. T. Nasir y K. C. Kim, «Working fluids selection and parametric optimization of an Organic Rankine Cycle coupled Vapor Compression Cycle (ORC-VCC) for air conditioning using low grade heat,» *Energy and Buildings,* vol. 129, pp. 378-395, 2016.

[21] H. Wang, H. Li, L. Wang y X. Bu, «Thermodynamic Analysis of Organic Rankine Cycle with

Hydrofluoroethers as Working Fluids,» *Energy Procedia,* vol. 105, pp. 1876-6102, 2017.

[22] J. Martínez-Gomez, J. Peña-Lamas, M. Martín y J. M. Ponce-Ortega, «Economic and environmental objectives,Geothermal facilities,Multi-objective optimization,Optimal selection,Safety,» *Journal of Environmental Management,* vol. 203, pp. 962-972, 2017.

[23] H. E. Bekiloğlu, H. Bedir y G. Anlaş, «Multi-objective optimization of ORC parameters and selection of working fluid using preliminary radial inflow turbine design,» *Energy Conversion and Management,* vol. 183, pp. 833-847, 2019.

[24] L. Wang, X. Bu y H. Li, «Multi-objective optimization and off-design evaluation of organic rankine cycle (ORC) for low-grade waste heat recovery,» *Energy,* vol. 203, p. 117809, 2020.

[25] N. Chitgar, A. Hemmati y M. Sadrzadeh, «A comparative performance analysis, working fluid selection, and machine learning optimization of ORC systems driven by geothermal energy.,» *Energy Conversion and Management,* vol. 286, p. 117072, 2023.

[26] T. Boukelia, O. Arslan, S. Djimli y Y. Kabar, «ORC fluids selection for a bottoming binary geothermal power plant integrated with a CSP plant,» *Energy,* vol. 265, p. 126186, 2023.

[27] S. B. Mousavi, P. Ahmadi, A. Pourahmadiyan y P. Hanafizadeh, «A comprehensive techno-economic assessment of a novel compressed air energy storage (CAES) integrated with geothermal and solar energy,» *Sustainable Energy Technologies and Assessments,* vol. 47, p. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2021.

[28] M. Lubin, O. Dowson, J. Garcia, J. Huchette, B. Legat y J. P. Vielma, «JuMP 1.0: Recent improvements to a modeling language for mathematical optimization,» *Mathematical Programming Computation,* pp. 1-9, 2023.

[29] J. Bezanson, A. Edelman, S. Karpinski y V. B. Shah, «Julia: A fresh approach to numerical computing,» *SIAM review,* vol. 59, nº 1, pp. 65-98, 2017.

[30] A. Wächter y L. T. Biegler, «Barrier method,Filter method,Interior-point method,Line search,Nonconvex constrained optimization,Nonlinear programming,» *Mathematical Programming,* vol. 106, nº 1, pp. 25-57, 2006.

[31] R. Turton, R. Bailie, W. Whiting y J. A. Shaeiwitz, Analysis, synthesis and design of chemical processes, Pearson Education, 2018.

[32] J. Chen y W. Paterson, «Comments on improvements on a replacement for the logarithmic mean,» *Chemical Engineering Science,* vol. 42, nº 10, pp. 2488-2491, 1987.

[33] D. Jung, M. McLinden, R. Radermacher y D. Didion, «Horizontal flow boiling heat transfer experiments with a mixture of R22/R114,» *International Journal of Heat and Mass Transfer,* vol. 32, pp. 131-145, 1989.

[34] K. Sun, T. Zhao, S. Wu y S. Yang, «Comprehensive evaluation of concentrated solar collector and Organic Rankine cycle hybrid energy process with considering the effects of different heat transfer fluids,» *Energy Reports,* vol. 7, pp. 362-384, 2021.

[35] I. H. Bell, J. Wronski, S. Quoilin y V. Lemort, «Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp,» *Industrial & Engineering Chemistry Research,* vol. 53, nº 6, pp. 2498-2508, 2014.

[36] P. P. Singh y S. Singh, «Realistic generation cost of solar photovoltaic electricity,» *Renewable Energy,* vol. 35, nº 3, pp. 563-569, 2010.

[37] L. Cremades, A. Mulet y B. Koehret, «A file oriented information system for the cost estimation of equipment and the economic evaluation of chemical processes,» *Computers & Chemical Engineering,* vol. 13, nº 4-5, pp. 451-458, 1989.

[38] K. M. Guthrie, «Data and techniques for preliminary capital cost estimating,» *Chemical Engineering,* vol. 76, p. 114–142, 1969.

[39] K. M. Guthrie, Process plant estimating, evaluation, and control, Craftsman Book Company of America, 1974.

[40] O. Konur, O. Yuksel, S. Korkmaz, C. Colpan, O. Saatcioglu y I. Muslu, «Thermal design and analysis of an organic rankine cycle system utilizing the main engine and cargo oil pump turbine based waste heats in a large tanker ship,» *Journal of Cleaner Production,* vol. 368, p. 133230, 2022.

[41] MIC, «Made-inChina,» MIC, 1998. [En línea]. Available: http://www.made-in-china.com. [Último acceso: 2023].

[42] V. M. F.-T. A. Zavala, «Stability of multiobjective predictive control: A utopia-tracking approach,» *Automatica,* vol. 48, nº 10, pp. 2627-2632, 2012.

[43] J. E. Rodríguez-Gutiérrez, A. Castillo-Molar y L. F. Fuentes-Cortés, «A multi-objective assessment for the water-energy-food nexus for rural distributed energy systems,» *Sustainable Energy Technologies and Assessments,* vol. 51, p. 101956, 2022.

[44] M. Boles y Y. Cengel, Thermodynamics: An Engineering Approach, McGraw-Hill Education, 2014.

[45] Y. Cao, M. A. Abdous, S. G. Holagh, M. Shafiee y M. Hashemian, «Entropy generation and sensitivity analysis of R134a flow condensation inside a helically coiled tube-in-tube heat exchanger,» *International Journal of Refrigeration,* vol. 130, pp. 104-116, 2021.

[46] M. A. Qyyum, A. Khan, S. Ali, M. S. Khurram, N. Mao, A. Naquash, A. A. Noon, T. He y M. Lee, «Assessment of working fluids, thermal resources and cooling utilities for Organic Rankine Cycles: State-of-the-art comparison, challenges, commercial status, and future prospects,» *Energy Conversion and Management,* vol. 252, p. 115055, 2022.

[47] W. Liu, D. Meinel, C. Wieland y H. Spliethoff, «Investigation of hydrofluoroolefins as potential working fluids in organic Rankine cycle for geothermal power generation,» *Energy,* vol. 67, pp. 106-116, 2014.

[48] Z. Anwar, B. Palm y R. Khodabandeh, «Flow boiling heat transfer, pressure drop and dryout characteristics of R1234yf: Experimental results and predictions,» *Experimental Thermal and Fluid Science,* vol. 66, pp. 137-149, 2015.

[49] G. Coppez, S. Chowdhury y S. P. Chowdhury, «Impacts of energy storage in distributed power generation: A review.,» *International Conference on Power System Technology. IEEE,* pp. 1-7, 2010.

[50] N. Bashir, H. S. Sardar, M. Nasir, N. U. Hassan y H. A. Khan, «Lifetime maximization of lead-acid batteries in small scale UPS and distributed generation systems,» *IEEE,* pp. 1-6, 2017.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-095

Caracterización e Hidrólisis de Bagazo de Agave para la Producción de Biocombusibles

R. GUARDADO SANTIBÁÑEZ[1], A. N. MUBARQUI GUEVARA[1], DURÓN TORRES[2], V. AGUIRRE ARMENTA[1], M. S. OSEGUEDA ROBLES[1], N. J. PÉREZ VIRAMONTES[1], A. R CALZADA HERNÁNDEZ[1*]

[1]Departamentos de Formación Básica y Formación Profesional Genérica, Unidad Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Guanajuato- Instituto Politécnico Nacional, Av. Mineral de Valenciana No. 200 Fracc. Industrial Puerto Interior, Silao de la Victoria, Guanajuato, C.P. 36275, MÉXICO;

[2]Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus UAZ Siglo XXI, Carr. a Guadalajara km 6, Ejido La Escondida, Zacatecas, Zac, CP 98160, MÉXICO;

*arcalzadah@ipn.mx

"Este trabajo es financiado por el Instituto Politécnico Nacional con número de registro 20231715"

RESUMEN Los biocombustibles actualmente son buenos sustitutos de los combustibles fósiles tradicionales. En particular el bioetanol puede emplearse de forma directa en motores de combustión interna, combinado con gasolina convencional empleando porcentajes de 10% bioetanol y 90% gasolina, reduciendo así los gases de efecto invernadero. El bioetanol puede ser producido por medio de fermentación de residuos de biomasa. El bagazo de Agave es uno de los subproductos generados de la industria del tequila y del mezcal, del cual solo un bajo porcentaje es aprovechado y el resto se desperdicia, por lo cual es una fuente potencial de biomasa que puede ser tratada por medio de hidrólisis química convencional (ácida o alcalina) para la producción de monosacáridos para la producción de bioetanol. En este trabajo se realizó la recolecta de residuo de agave de la industria del mezcal, el cual se secó y se llevó a molienda, obteniendo como resultado un polvo fino. Inicialmente, se cuantificó la cantidad de cenizas totales del bagazo de agave seco obteniendo 4.17 ± 1.01 % p/p y el contenido de calcio por volumetría con un valor obtenido 50% (n=3). Posteriormente se realizó la hidrólisis de la biomasa tanto en medio ácido como básico a temperatura de 80°C con un tiempo 1 hora, empleando el método Miller, el cual por medio de ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) reacciona únicamente con los azucares reductores presentes en la muestra. La cuantificación de los azucares reductores se determinó, por medio de espectrofotometría UV-Vis, midiendo la absorbancia a 540 nm de cada muestra. Los valores de concentraciones de obtenidos fueron de 121 a 181 mg/ml. Estos resultados se emplearán como parámetros iniciales para realizar la hidrólisis ácida asistida por microondas, la cual tendrá el efecto de aumentar la concentración de azucares reductores en un menor tiempo.

PALABRAS CLAVE: Hidrólisis, bagazo de agave, biocombustibles.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente existe una alta demanda de energía a nivel mundial y 80% de la energía que se produce es generada a partir de combustibles fósiles [1]. Sin embargo, de manera directa también ha aumentado la preocupación por el impacto ambiental que generan los combustibles fósiles y la seguridad energética que busca cada país. Por lo cual se busca un mayor uso de fuentes de energía alternativas, entre estas se encuentra la biomasa la cual es reconocida como una fuente prometedora de energía térmica, eléctrica y química [2].

En particular, la producción de biocombustibles ha incrementado el interés para remplazar combustibles convencionales como la gasolina y el diesel en el sector del transporte. Los biocombustibles tienen diversas ventajas como reducción en las emisiones y bajo impacto de los gases en el ambiente, son biodegradables, generan un mayor desarrollo de la industria agrícola [3].

En este sentido, el bioetanol de segunda generación presentado un gran interés, debido a que este puede ser producido a partir de residuos de agave, generados en la industria del tequila. El consejo regulador de Tequila en México reporta una producción de 2 610.8 miles de toneladas de consumo de agave para tequila, de las cuales el 40% pertenece al bagazo de agave en base seca (1044.32 mil toneladas). Por lo que representa una fuente de producción de biocombustible factible [4].

En este sentido los pretratamientos ácidos y alcalinos de los productos del agave son muy comunes, en esta etapa, las fibras se someten a un proceso de extracción por hidrólisis de la lignina y la hemicelulosa. La hidrólisis ácida despolimeriza el material lignocelulósico, aumentando la celulosa amorfa, lo que favorece la liberación de azucares y mejora su digestibilidad y fermentabilidad [5, 6]. Además, el uso de microondas ha sido considerado un método ambientalmente amigable [7]. Pretratamientos ácidos asistidos por microondas permiten un aumento en la selectividad de la celulosa, mientras que se disminuye el contenido de la hemicelulosa y la lignina, además de mejorar la sacarificación de las hojas [2].

Por lo tanto, en este trabajo se propuso el uso de bagazo de agave, residuo de la industria local de Guanajuato del mezcal y tequila, para su acondicionamiento, caracterización y evaluación de la hidrólisis ácida y básica en diferentes condiciones. Con la finalidad emplear estos resultados como parámetros iniciales para realizar la hidrólisis ácida asistida por microondas, para incrementar la concentración de azucares reductores en un menor tiempo y en un sistema con mayor control [8].

2. MATERIAL Y METÓDO

La biomasa recolectada fueron residuos de *Agave tequilana*, se lavó con abundante agua a temperatura ambiente hasta que el agua resultó incolora libre de azúcares, posteriormente se secó en un horno a 60°C por 48 horas y se sometió a una reducción de tamaño, por medio de una molienda hasta obtener un polvo fino homogéneo (alcanzar un tamaño aproximado de 0.2 mm de diámetro). Las muestras se almacenaron a temperatura ambiente para su posterior uso.

2.1. Cuantificación de cenizas

2.2.

Para la cuantificación de las cenizas en la biomasa, se pesaron muestras de 2 g aproximadamente en crisoles de porcelana, que previamente se pusieron a peso constante. El conjunto de muestras de biomasa y crisoles se secaron en un horno a 110°C. Posteriormente, las muestras se incineraron en una mufla FE 363 con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta llegar a la temperatura de 550 °C la cual se mantuvo por 2 horas [9].

Se determino el contenido de ceniza de biomasa, después de la incineración, de acuerdo con la ecuación (1):

$$Contenido\ de\ ceniza\ (\%\ p/p) = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1}\ x\ 100, \qquad (1)$$

donde: m_1 es la masa del crisol de porcelana seco (g); m_2 es la masa del crisol de porcelana con la más muestra de biomasa después del secado (g); m_3 es la masa del crisol de porcelana más la ceniza después de la incineración (g).

2.3. Hidrólisis ácida y básica

El polvo fino de la biomasa seca se disolvió en dos diferentes para el ácido se empleó H_2SO_4 y para el básico NaOH. Para ambos medios se emplearon concentraciones 1.5, 3 y 4.5 % v/v. Se utilizó una relación de 1:10 masa de biomasa con respecto al volumen del medio. La reacción de hidrólisis se realizó a una temperatura de 80 °C en un baño de agua, por un periodo de tiempo de 20 min.

La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, para después filtrar la disolución y cuantificar el rendimiento global de la hidrólisis con la fase sólida. Finalmente, la fase líquida filtrada se neutralizó para la posterior cuantificación de azucares totales.

2.4. Determinación de azúcares reductores

La reacción de sacarificación se monitoreó tomando muestras de los diferentes ensayos de hidrólisis después de 15 min de reacción. De las diferentes muestras recolectadas se midieron los azúcares reductores mediante el ensayo con ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) [10], en un espectrofotómetro UV-Vis Rayleigh 2601, midiendo la absorbancia a 540 nm. Se usaron soluciones de D-glucosa como estándares de calibración. Todos los ensayos se hicieron por triplicado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El contenido de cenizas y el porcentaje de calcio presente en las diferentes muestras de biomasa, se reporta en la Tabla 1:

TABLA 1. Contenido de cenizas y calcio en bagazo de agave.

Muestra	Cenizas (% p/p)	Calcio (% p/p)
1	4.68	6.15
2	4.84	5.84
3	3	9.22
Promedio	4.17 ± 1.01	7.07 ± 1.8

Estos resultados son comparables con los reportados en la literatura [11], donde se presenta un porcentaje de ceniza de 4.4 % p/p para bagazo de agave sin ningún tratamiento térmico. De igual forma con respecto al calcio cuantificado, se obtuvo un valor promedio de 7.07 % p/p, el cual está en el orden de magnitud reportado en la literatura para el agave [12].

En relación con la hidrólisis, la Tabla 2 muestra los resultados obtenidos de los azúcares totales reductores generados mediante la hidrólisis en medio ácido para las diferentes concentraciones.

TABLA 2. Concentración de azúcares reductores obtenidos por hidrólisis ácida.

Muestra	H_2SO_4 (% v/v)	Azúcares (mg/ml)
1	1.5	0.121
2	1.5	0.105
3	1.5	0.181
Promedio		0.135
1	3	0.534
2	3	0.480
3	3	0.447
Promedio		0.487
1	4.5	0.422
2	4.5	0.500
3	4.5	0.487
Promedio		0.469

Los resultados obtenidos para la hidrólisis en medio ácido muestran un aumento en la concentración de azúcares reductores a medida que se incrementa el porcentaje de H_2SO_4 de 1.5 % v/v a 3 % v/v. Sin embargo, al aumentar la concentración de ácido al 4.5 % v/v, se observa prácticamente la misma cantidad de azúcares reductores que en la concentración anterior.

Para la hidrólisis básica, la Tabla 3 presenta los resultados obtenidos de azucares totales reductores.

TABLA 3. Concentración de azúcares reductores obtenidos por hidrólisis básica.

Muestra	NaOH (% p/v)	Azúcares (mg/ml)
1	1.5	1.196
2	1.5	1.188
3	1.5	1.215
Promedio		1.199
1	3	0.692
2	3	0.696
3	3	0.552
Promedio		0.646
1	4.5	0.593
2	4.5	0.611
3	4.5	0.767
Promedio		0.657

En el caso de la hidrólisis básica, se puede observar que a la menor concentración 1.5 % v/v de NaOH se produce una cantidad mayor de azucares reductores totales. En contraste, se observa que para las concentraciones de 3 y 4.5 % v/v se obtuvo una concentración de azucares muy similar.

Comparando ambos medios de hidrólisis ácida y básica, la concentración de azucares reductores máxima obtenido por el medio ácido fue 0.469 mg/ml, mientras que para el caso del medio básico se obtuvo un máximo de 1.199 mg/ml. Para todos los casos la hidrólisis básica obtuvo una mayor concentración de azucares en comparativa con el medio ácido.

Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura, donde se resalta que, en el caso de biomasas con porcentajes altos de lignina, la hidrólisis alcalina con NaOH o CaOH se obtienen mayores rendimientos que con la hidrólisis ácida. La principal función en este caso del NaOH es la solubilización de la lignina en la fracción líquida (deslignificación) [13]. Por otro lado, la hidrólisis en medio ácido, el H_2SO_4 se enfoca mayormente en la degradación de carbohidratos y en menor medida de la lignina [13, 14].

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se hidrolizó el bagazo de agave en medio ácido y alcalino con la finalidad de acceder a los azucares reductores para mejorar la producción de bioetanol. En el caso de la hidrólisis acida se incrementa la producción de azucares reductores con el incremento de la concentración de H_2SO_4 (3-4.5 % v/v). Para la hidrólisis básica, se obtiene mayor cantidad de azucares reductores a menores concentraciones. Finalmente, la hidrólisis alcalina permitió obtener una mayor concentración de azucares reductores en

comparación con la hidrólisis ácida. Lo cual indica un mayor efecto del NaOH en la solubilización de la lignina presente en el bagazo de agave. Estos resultados serán la base, para mejorar el proceso con un pretratamiento con un sistema microondas y de la consecutiva producción de bioetanol después de la fermentación.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó en las instalaciones de UPIIG-IPN en el laboratorio de Tecnología Farmacéutica del Departamento de Formación Básica Disciplinaria a cargo de la Ing. Alejandra Hernández Hernández.

REFERENCIAS

[1]. L. Ascenso, F. d'Amore, A. Carvalho, F. Bezzo, *Assessing multiple biomass-feedstock in the optimization of power and fuel supply chains for sustainable mobility*, Chem. Eng. Res. Des. 131 (2018) 127–143. 10.1016/j.cherd.2017.12.023.

[2]. M. Mottaghi, S. Bairamzadeh, M.S. Pishvaee, *A taxonomic review and analysis on biomass supply chain design and planning: New trends, methodologies and applications*, Ind. Crops Prod. 180 (2022) 114747. 10.1016/j.indcrop.2022.114747.

[3]. M. Simionescu, L.-L. Albu, M.R. Szeles, Y. Bilan, *The impact of biofuels utilisation in transport on the sustainable development in the European Union*, Technol. Econ. Dev. Econ. 23 (2017) 667–686. 10.3846/20294913.2017.1323318.

[4]. CRT, (n.d.). https://www.crt.org.mx/EstadisticasCRTweb/ (accessed July 18, 2023).

[5]. I. Valdez-Vazquez, F. Alatriste-Mondragón, J. Arreola-Vargas, G. Buitrón, J. Carrillo-Reyes, E. León-Becerril, H.O. Mendez-Acosta, I. Ortíz, B. *Weber, A comparison of biological, enzymatic, chemical and hydrothermal pretreatments for producing biomethane from Agave bagasse*, Ind. Crops Prod. 145 (2020) 112160. 10.1016/j.indcrop.2020.112160.

[6]. J.M. Hernández-Salas, M.S. Villa-Ramírez, J.S. Veloz-Rendón, K.N. Rivera-Hernández, R.A. González-César, M.A. Plascencia-Espinosa, S.R. Trejo-Estrada, *Comparative hydrolysis and fermentation of sugarcane and agave bagasse*, Bioresour. Technol. 100 (2009) 1238–1245. 10.1016/j.biortech.2006.09.062.

[7]. D.A. Jones, T.P. Lelyveld, S.D. Mavrofidis, S.W. Kingman, N.J. Miles, *Microwave heating applications in environmental engineering—a review*, Resour. Conserv. Recycl. 34 (2002) 75–90. 10.1016/S0921-3449(01)00088-X.

[8]. M. Mottaghi, S. Bairamzadeh, M.S. Pishvaee, A taxonomic review and analysis on biomass supply chain design and planning: New trends, methodologies and applications, Ind. Crops Prod. 180 (2022) 114747. 10.1016/j.indcrop.2022.114747.

[9]. CEN, DD. "TS 14775: Solid biofuels. Method for the determination of ash content." British Standards (2004): 12.

[10]. G.L. Miller, Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar, Anal. Chem. 31 (1959) 426–428. 10.1021/ac60147a030.

[11]. J.A. Perez-Pimienta, M.G. Lopez-Ortega, P. Varanasi, V. Stavila, G. Cheng, S. Singh, B.A. Simmons, Comparison of the impact of ionic liquid pretreatment on recalcitrance of agave bagasse and switchgrass, Bioresour. Technol. 127 (2013) 18–24. 10.1016/j.biortech.2012.09.124.

[12]. L. Delgadillo Ruíz, R. Bañuelos Valenzuela, E.L. Esparza Ibarra, H. Gutiérrez Bañuelos, F.J. Cabral Arellano, A. Muro Reyes, L. Delgadillo Ruíz, R. Bañuelos Valenzuela, E.L. Esparza Ibarra, H. Gutiérrez Bañuelos, F.J. Cabral Arellano, A. Muro Reyes, Nutrient profile evaluation of agave bagasse as alternative feedstuffs for ruminants, Rev. Mex. Cienc. Agríc. 6 (2015) 2099–2103. 10.29312/remexca.v0i11.778.

[13]. S.C. Rabelo, L.B. Brenelli, T.C. Pin, E. Scopel, A.C. da Costa, Chapter 5 - Pretreatments as a key for enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass, in: R. Goldbeck, P. Poletto (Eds.), Polysacch.-Degrading Biocatal., Academic Press, 2023: pp. 109–137. 10.1016/B978-0-323-99986-1.00003-X.

[14]. S.C. Rabelo, L.B. Brenelli, T.C. Pin, E. Scopel, A.C. da Costa, Chapter 5 - Pretreatments as a key for enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass, in: R. Goldbeck, P. Poletto (Eds.), Polysacch.-Degrading Biocatal., Academic Press, 2023: pp. 109–137. 10.1016/B978-0-323-99986-1.00003-X.

Septiembre, 2023
ID: CIE2023-098

The prospective of the market of electric vehicles in Mexico: update 2023

G. RAMOS

[1]**Instituto Politécnico Nacional CICATA Unidad Querétaro, 76090 Querétaro, México**
[*]**Corresponding author: G. Ramos (e-mail: gramos@ipn.mx)**

ABSTRACT It is considered, that the transport sector is responsible for 18% of CO_2 emissions to the atmosphere. One of the strategies to mitigate greenhouse gas emissions are zero-emission transport alternatives like Battery-powered electric vehicles (BEV). This article analyzes the evolution of the BEV market in Mexico, the projections for 2050 and the implications for the electricity system and CO_2 emission reductions. To absorb the demand derived from BEVs, the Mexican electricity system should grow between 11% and 24% by 2050.

KEYWORDS Electrical vehicles, BEV, HEV.

1. INTRODUCTION

The transport sector is estimated to contribute with about 25% of all CO_2 emissions into the atmosphere. The ground transportation accounts for the main contribution approximately 18% of the total [1]. Many countries, Mexico included, have established goals of greenhouse gases (GHG) reductions for 2030, developing strategies like the introduction of vehicles with zero emissions. This initiative promoted the development and introduction of fully electric vehicles (BEV Battery Electric Vehicle) and hybrid vehicles (HEV Hybrid Electric Vehicle) in the European market [2].

Similar arguments have supported the promotion of the electric vehicle (EV) in Asia and in the rest of the world. In many countries here is a subsidy for the purchase of zero emission personal vehicles. In Mexico there is no governmental subsidy for electric or hybrid vehicles, [3], however, many manufacturers are offering them in the market. For energy prospecting purposes, mainly the increase in demand for electricity, it is useful to evaluate the impact of the introduction of electric vehicles in the country, specially BEVs. This study continues with the effort started in 2021 [4].

2. METHODS

The statistical information used to monitor the evolution of the electrical car market in Mexico was obtained form the INEGI databases (National Institute of Geography and Information Statistics) [5]. Different databases provide global information for electric vehicles sold per month and geographical location (state) from 2016 to date. It includes details for BEV, HEV and Plug-in HEV (PHEV). In our study we include HEV and PHEV in the same category (HEV). Additionally, another database provides detailed information on the vehicles sold by Make, Model, month and State. This database lacks important information, as international manufacturers as Tesla [6] or local manufacturers as Zacua [7] are absent. Population information and other relevant information is obtained from the different databases of INEGI and of the World Bank [8]. Information on vehicles available in the Mexican market, as well as information on sale prices, are obtained from web pages of the representatives of the brands in Mexico [9] and from magazines of automobile associations [10, 11].

As in the previous study [4], in the absence of academic studies on the purchase intention of electric vehicles in Mexico, similar studies for other countries will be used [12].

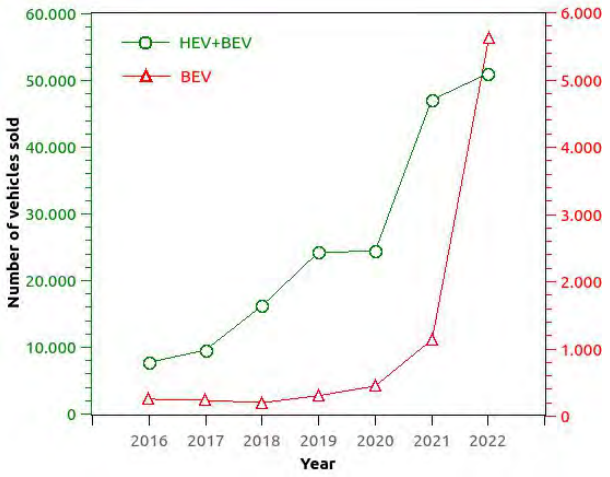


Figure 1: Electric vehicles sold in Mexico during the period 2016-2020

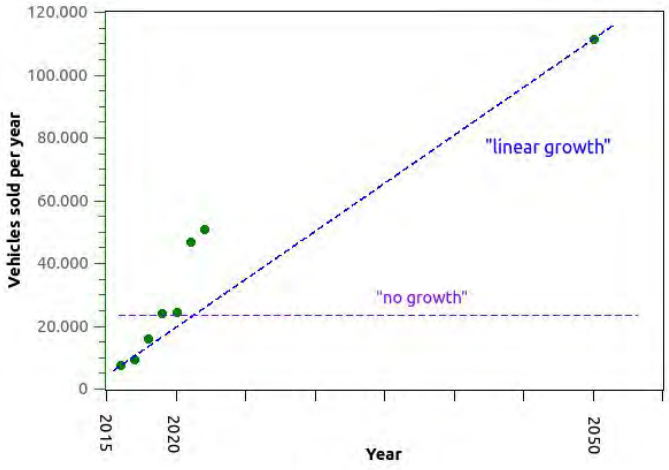


Figure 2: Projections to 2050 of annual sales for the scenarios "no growth" and "linear growth"

3. RESULTS

3.1 Electric Vehicle Fleet

Fig. 1 shows, in two separated curves, the evolution of the vehicle yearly sales of BEV and BEV + HEV in Mexico from 2016 to 2022. The total electric vehicle sales reached in 2016 roughly 8000 vehicles. The tendency increased steadily up to 2020, when it stagnated at 24000 vehicles per year. For the following years the sales increase again, reaching its highest level in 2022 with 51000 vehicles per year. The behaviour observed in 2020 can be attributed to the mobility restrictions introduced this year due to the Covid-19 pandemic [13]. The red curve shows data for BEV vehicles only. Here the picture is different: sales starting in 2016 with a low volume, show a decrease in the following two years. Following 2019, and despite the Pandemic, the sales increase almost exponentially, reaching above 5500 vehicles in 2022, a factor of 5 compared to the previous year. This implies roughly 10% of all electric vehicles in 2022. As stated earlier, the actual electric vehicle sales per year are higher as some manufacturers are not part of the INEGI statistics, and many of their cars are easily met in large mexican cities.

To make sales projections for the future, criteria were established in the previous study [5]: a "no growth" scenario was adopted considering constant annual sales at approximately 24,000 electric vehicles until 2050, and, a "linear growth" scenario was adopted considering a linear fit of the growth tendency between 2016 and 2020. These two trends are displayed in Fig. 2. The yearly sales of 2021 and 2022 clearly surpass the linear growth tendency previously established. We recall, that the "linear growth" was calculated to be [5]:

$$EV\ Anual\ sales = 7744 + 2969 * (Year - 2015) \quad (1)$$

Using this formula, the predicted sales for the year 2022 would be 2853 electric vehicles, roughly half the actual yearly sales. In the previous study it was also argued, that the use of this formula was to estimate the yearly sales in 2050 was very risky, since it was established with data for only a few years, and would overestimate the sales.

Figure 3 shows the annual sales rate of all light vehicles in Mexico (ICV+HEV+BEV) between 2005 and 2022. The decreasing tendency observed between 2016 and 2019, which cannot be attributed to the pandemic, is further followed during the pandemic. In 2021 a recovery starts, but without reaching the levels of 2016.

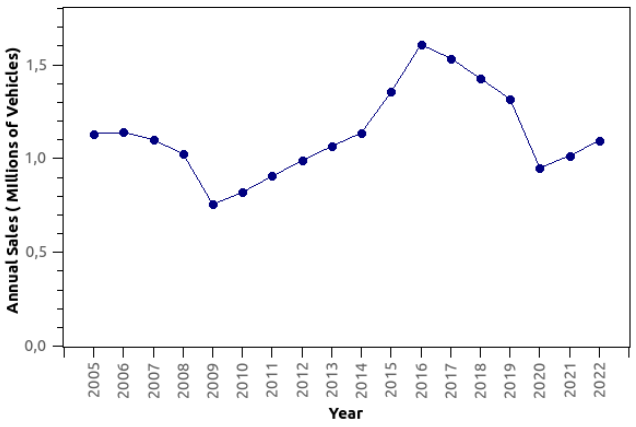


Figure 3: Total annual vehicles sales in Mexico (ICV+HEV+BEV) during the period 2005-2022

It is notorious that total sales exhibit a cyclic behaviour. Some aspects like the shortage of automotive integrated circuits, also part of the pandemic, could have influenced in the recovery rate [13]. The electric vehicle market in 2022 in Mexico had only a 4.6% share.

Another important aspect to take into account for a good prediction towards 2050 is the understanding of the consumers and their purchase intention. While a survey in Great Britain [12] established a higher purchase intention in people with higher education putting the income level in a second place, other studies regarding the acceptance of EV over ICV, public or personal, put travel time, access to public transport (EV or ICV) and congestion avoidance over other factors [14]. A recent study of the mexican consumer interest in EVs [15] establishes, that 75% of the mexicans understand that EV are the future of motor transportation, just behind Indonesia. This study also establishes a lack of interest in luxury electric vehicles, as in Indonesia. Another interesting result is, that in both countries, the reduction in maintenance costs, purchase price, among other factors, would favour the purchase of luxury EVs over luxury ICVs.

Table 1 shows the sales of electric vehicles sorted by categories, according to the classification found in [16]. Since 2021 the number of different vehicles has increased and new vehicles are offered in the smaller categories. Here, again, sport and luxury vehicles are included in this last category.

Now the best selling categories are shifted towards the smaller categories, sub-compact and mini-compact. The ”mini-compact” category shows an important growth in 2021 and an even more important growth in 2022. The trend of the sub-compact category had a decrease in 2021 but an important recovery in 2022. In 2022 these two categories are responsible for the huge increase in annual sales shown in fig 1. This supports the sales intention observed in the United Kingdom [12], which suggests that in the Mexican market the level of income plays an important role in the purchase of EVs. A similar behaviour is observed in the ”compact” category with an important recovery in 2022. It is interesting to note, that the full-size class, which includes luxury electric vehicles, has a steady growth. The majority of EV buyers in Mexico prefer minicompact or subcompact vehicles.

There is an apparent contradiction in the INEGI databases, as the sum of vehicles sold in 2022 in table 1 is different from the total shown in Fig. 1. We cannot further investigate the discrepancy as INEGI does not give any details of the data used for the global statistics. This is the reason why we use this information only to establish qualitative differences.

In Table 2 the sales of BEV are classified according to vehicle price in USD. The official mexican market prices [9] have been converted to USD using the parity of 20 MXN = 1 USD. While in 2020 there were more vehicles in the first category (<20,000) due to the global increase in car prices, in 2021 only one vehicle is offered in this category The lowest price category has fewer customers than all other categories.

Table 1: Vehicles per Category

Category	***A* *Mini-compact***	***B* *Sub-compact***	***C* *Compact***	***E-F* *Full-Size***
Vehicles offered	4	4	5	7
Sales in 2016	20	79	130	0
2017	39	99	102	0
2018	37	85	71	0
2019	53	131	67	19
2020	9	193	85	69
2021	101	106	39	230
2022	882	581	287	345
Totals	1141	1263	781	663

As in the previous study [4], the category between USD 20,000.- and USD 40,000.- is best-selling and also the category with a broader offer. Vehicles of more than USD 40,000.- but less than USD 60,000.- are less attractive for the market. Interestingly , there is a growing market for electric luxury vehicles (> USD 60,000.-). This segment is for a select circle of clients. The increase of sales in this last category supports the point of view of the Indonesian study, in the sense, that if the price gap between BEV and ICV narrows, customer would favour BEVs over ICVs.

The analysis of table 1 would lead us to believe, that mexican buyers prefer minicompact and subcompact electric vehicles. The analysis of table 2 clearly shows that the sales price determines the buyers choice. Another aspect is, that the majority of the compact ICVs already fall in the 20,000 to 40,000 category, and again if price gap closes BEVs are favoured.

Another important aspect in the purchase intention is the range of BEVs. Initially BEVs had ranges of 120 - 240 km. In many studies regarding the acceptance of electric vehicles range plays a big role. Recently in a study in Germany, the range anxiety perceived by Germans, specially in the country, is questioned, as their daily travelling distances are typically of less than 60 km, far below the ranges of actual BEVs. typically. In the case of Mexico, range can play an important role, due to long daily travelling distances in the large cities. On the other hand, having already made a great investment in mobility you would like to use the car to travel on holidays, for which range is important. The majority of minicompacts sold in 2022, had, according to the manufacturer, a range of 360 km.

Table 2: Vehicles per Price (USD)

Price Category	low *< 20,000*	medium *20000-40000*	high *40000-60000*	luxury *> 60000*
Vehicles	1	7	5	6
Sales 2016	20	130	79	0
2017	39	121	80	0
2018	37	91	63	0
2019	53	94	94	19
2020	33	163	81	69
2021	37	170	39	230
2022	0	1463	302	345
Totals	119	2232	438	663

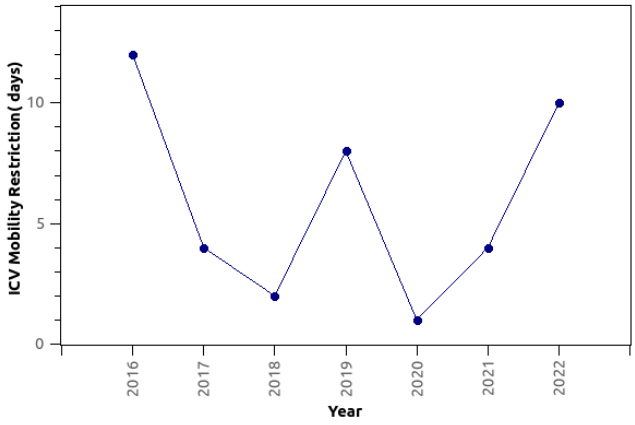


Figure 4: Number of days with ICV travel restrictions in Mexico City in the period 2016-2022 [17]

Another purchase intention consideration is pollution and travel restrictions to ICVs in Mexico City. ICV travel restrictions are present all the time in Mexico City. Only ICVs with al label ”0” (zero) can travel everyday, all others have to stay at home between one and three days a week. The ”0” label can only be obtained by new ICVs during the first two years or by ICVs not older than 2006 that have low emissions. Fig. 4 shows the number of days with pollution travel restrictions in Mexico City in the period of 2016 to 2022. Travel restrictions are imposed due to high pollution levels. This affects all ICVs regardless of label ”0” but no BEVs or HEVs. This is an important argument to purchase an HEV or BEV in Mexico City [7].

We earlier predicted annual sales of 111,000 EVs in 2050, but our prediction of 2853 vehicles in 2022 was 50% short. Assuming a linear increase of the sales rate and an annual sale of 222000 EVs in 2050, integrated over the years, the amount of EVs in 2050 would be 4’000,000 vehicles (a share of 8% of the total vehicle fleet). If, as many specialists say, electric vehicles will have an explosive growth after 2030-2040, the total vehicle fleet could reach 8’000,000 in 2050, a share of roughly 16% of all passenger cars.

3.2 Impact on the energy market

A study in Mexico places the total yearly average distance travelled in 12,500 km for passenger cars [18]. Other sources place this value between 15,000 and 27,000 [19].

According to the European database of electric vehicles [20] the efficiencies of EVs range from 3.9 km/kWh to 6.5 km/kWh.

Most EVs have efficiencies of 5.5 km/kWh, while many factors like weather and traffic, can drop the the efficiency to 3 km/kWh. Considering a low efficiency of 3 km/kWh, a fleet of 4 Million vehicles would need between 16 TWh and 36 TWh of energy. The total electrical power generated in Mexico in 2019 was 150 TWh [20]. So, EVs would eventually require an increase in capacity of the Mexican power grid of between 11% and 24% by 2050.

From the above discussion, the savings in fossil fuels can be estimated using the average consumption per kilometre for Mexico, which is around 11 km/l (2008 data) [21]. A fleet of 4 million EVs would produce savings between 4,600 million litres per year and 10,000 million litres per year.

Considering the average CO_2 generation in Mexico of 202 gCO_2/km [21] a reduction in the emission between 10 and 21 million tons of CO_2 can be expected.

4. CONCLUSIONS

The EV market in Mexico has a continuous growth since 2016, reaching a maximum of 51,000 vehicles sold in 2022 (HEV + BEV). The sales of battery electric vehicles (BEV) accounts for around 5600 units in 2022. Adopting the linear growth scenario wit data fro 2020 116,600 BEV would be sold in 2050. Analysing the Mexican market, the preferences of the buyers and the motivations for the purchase, it is estimated that the volume of sales will increase significantly after 2040. Depending on the scenarios, the volume of electric vehicles in 2050 would range between 4'000,000 and 8'000,000 units.

The impact on the electrical network would be between 16 - 36 TWh in 2050, which would eventually require an increase of 11% to 24 % in the capacity of the power grid. The adoption of EVs would allow fuel savings of between 4600 millon and 10000 million litres per year in 2050. The reduction of CO_2 emissions for this concept would be 10 -21 million tons of CO_2.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

G. Ramos wants to acknowledge the kind support of IPN with grant SIP20230449.

References

[1] International Energy Agency (2009), " Transport, energy and CO_2, Moving Toward Sustainability" , © IEA/OECD,Paris, France, ISBN: 978-92-64-07316-6.

[2] European Commission (2007). Climate action plan: 20-20-20 targets (2007). 2007.

[3] Forbes Mexico (2021), https://www.forbes.com.mx/autos-electricos-y-beneficios-fiscales-pendientes-del-gobierno-con-las-armadoras-eduardosolis/

[4] G. Ramos et al, "The market of electric vehicles in Mexico and its impact on the energy market: a prospective to 2050",Proceedings of the International Energy Congress 2021, Querétaro Mexico 2021.

[5] Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, Base de Datos RAIAVL, https://www.inegi.org.mx/app/tabulados/pxwebv2/pxweb/es/RAIAVL/.

[6] Tesla Inc., 1 Tesla Road, Austin, TX 78725, USA, https://www.tesla.com, retrieved on 2023-08-15.

[7] Zacua CDMX Showroom, Alfredo de Musset #336, Col. Polanco, C.P. 11550, https://zacua.com/?lang=en, retrieved on 2023-08-15.

[8] The World Bank (2021), https://databank.worldbank.org/source/population-estimates-and-projections#

[9] Audi Mexico: www.audi.com.mx, BMW Mexico: wwwww.bmw.com.mx, Chevrolet Mexico: www.chevrolet.com.mx, Ford: wwwww.ford.mx, JAC: jac.mx, Mercedes-Benz: www.mercedes-benz.com.mx, Nissan Mexico: www.nissan.com.mx, Porsche: www.porsche.com/mexico/ Renault Mexico: www.renault.com.mx,

[10] Motorpasion, https://www.motorpasion.com.mx/

[11] Autocosmos, https://www.autocosmos.com.mx/autos/hibridos

[12] Mandys, F., "Electric vehicles and consumer choices", Renewable and Sustainable Energy Reviews 142 (2021)110874, doi = 10.1016/j.rser.2021.110874

[13] Secretaria de Gobernación, Diario Oficial de la Federacion , March 24, 2020, Mexico, https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5590339&fecha=24/03/2020.

[14] Eko Agus Prasetio, Prawira Fajarindra Belgiawan, Dita Novizayanti, Lely Trianti Anggarini, Safrani Nurfatiasari, "Acceptance of Electric Vehicle in Indonesia: Case Study in Bandung", 2019 6th International Conference on Electric Vehicular Technology (ICEVT), November 18-21, 2019, Bali, Indonesia

[15] Alejandro Chavez, ”Measuring consumer interest in EVs in Mexico”, in YouGov November 22, 2022, https://business.yougov.com/content/44458-mexicans-interest-electric-vehicles

[16] Wikipedia (2021), https://en.wikipedia.org/wiki/Car_classification.

[17] Gobierno de la Ciudad de México, Calidad del Aire, http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/ultima-hora/calidad-aire/pcaa/pcaa-historico-contingencias.pdf, retrieved on 2023-08-15.

[18] Solís Ávila, J. C., & Sheinbaum Pardo, C. (2016). CONSUMO DE ENERGÍA Y EMISIONES DE CO2 DEL AUTRANSPORTE EN MÉXICO Y ESCENARIOS DE MITIGACIÓN. Revista Internacional De Contaminación Ambiental, 32(1), 7–23. Recuperado a partir de https://www.revistascca.unam.mx/rica/index.php/rica/article/view/46111.

[19] https://www.autofact.com.mx/blog/comprar-carro/antecedentes/kilometraje-promedio-por-ano, retrieved on 2023-08-15.

[20] Electric Vehicle Database (2021), https://ev-database.de/

[21] Sheinbaum-Pardo C., Chávez-Baeza C.,Fuel economy of new passenger cars in Mexico: Trends from 1988 to 2008 and prospects,Energy Policy 39 (2011) 8153–8162.

G. Ramos. received the M.S. degree in physics from the Research and Advanced Studies Center, IPN (CINVESTAV-IPN), Mexico City, Mexico, and the Doctorate (Dr. rer. nat.) degree from the Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, through Bayreuth University, Bayreuth, Germany.

He has been a Researcher–Professor with the National Polytechnic Institute at CICATA Querétaro, Mexico, since 1996. He does research in several areas of knowledge, particularly solar energy and nuclear fusion reactors.

Septiembre, 2023
ID: CIE2023-099

Un sistema de calidad para la innovación en el area de energías

G. E. RAMOS-MARTINEZ[1], G. LUQUE-ZUÑIGA[2], AND G. RAMOS[2,*]

[1]Universidad del Golfo de México Norte, Campus Querétaro, El Pueblito, 76900 Corregidora, QRO, MÉXICO
[2]Instituto Politécnico Nacional CICATA Unidad Querétaro, 76090 Querétaro, México
[*]Corresponding author: G. Ramos (e-mail: gramos@ipn.mx)

ABSTRACT Los sistemas de calidad están bien establecidos en industrias como la aeronáutica o automotriz, principalmente en la cadena de producción [1]. En México en los 90's muchas instituciones que daban servicios desarrollaron sistemas de calidad. En las instituciones de investigación científica públicas no se hizo este esfuerzo, entre otras cosas, por considerar que la innovación no puede ser constreñida a un sistema de calidad más bien desarrollado para controlar una producción en serie. Sin embargo, la carencia de un sistema de calidad en estas instituciones ocasiona, en muchos casos, que no haya documentación de los desarrollos y por lo tanto que muchos desarrollos se repitan varias veces a lo largo de los años. En el presente trabajo se describe la metodología de un sistema de calidad desarrollado para un laboratorio de innovación en el área de Energía [2]. La metodología se probó con el desarrollo de un prototipo para la determinación de la Irradiancia empleada en desarrollos de Energía Solar [3].

PALABRAS CLAVE Energías, Innovación, Sistema de Calidad. .

1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas de calidad, también llamados Sistemas de aseguramiento de la calidad (QA por sus siglas en inglés) están bien establecidos en muchas ramas de la industria como la aeronáutica o la automotriz, principalmente en la cadena de producción [1]. Los Sistemas de Calidad también están presentes en el ámbito educativo nacional e internacional [4, 5]. A nivel internacional los sistemas de calidad también han penetrado la investigación médica que tiene que ver con el manejo de pacientes [6, 7]. En esta rama el control de calidad básicamente se concentra en el proceso de obtención y manejo de muestras clínicas. En las ramas de investigación científica la penetración de los sistemas de calidad se circunscribe a los procesos de toma de muestras [8], sin embargo no ha penetrado en los procesos en sí de innovación o de investigación científica.

Un problema habitual al que se enfrentan los equipos de Investigación, Desarrollo e Innovación, es que tardan mucho tiempo en hacer una implementación o esta requiere destinar más recursos a los inicialmente planteados. Esto se debe en parte a que no se establecen compromisos de tiempo para la investigación, ya que se considera que esto interfiere con el proceso creativo y no se debe acelerar para tener buenos resultados. Un contra-ejemplo claro, que requirió de mucha investigación científica, desarrollo tecnológico e innovación fue el "Proyecto Manhattan" [9]. El objetivo de este trabajo es el de desarrollar un sistema de calidad aplicado al proceso de innovación en el área de Energías.

2. METODOLOGÍA

Para poder establecer un sistema de calidad es primero necesario establecer la situación de la organización o departamento. Esto se hace habitualmente por medio de una auditoría de diagnóstico. En el caso de una industria el diagnóstico permite establecer cómo está la organización con relación a la norma o "estandard", de lo cual se desprenden las mejoras o modificaciones que deberán hacerse. En esta etapa es importante hacer un análisis del contexto de la organización, así como establecer las necesidades y expectativas de las partes interesadas. El diagnóstico puede realizar con personal interno, si cuenta con la experiencia y conocimiento

necesario, o mediante la ayuda de consultores externos.

Después de definir el alcance se establecen la política y los objetivos de calidad de la organización. Estos deben estar de acuerdo con al contexto y la dirección estratégica de la organización y, en el caso de una industria, deben estar forzosamente orientados a aumentar la satisfacción de los clientes. En instituciones en las que no se tiene un cliente como tal, es necesario identificar un ”cliente” o usuario final del desarrollo, para poder establecer los criterios de calidad que se tienen que satisfacer.

A continuación, se procede con la identificación de las actividades de la organización y la descripción de cada proceso, a este paso se le suele denominar la creación del mapa de procesos. Esta identificación en el caso de una industria puede resultar sencilla. En instituciones de investigación y desarrollo este proceso puede resultar complicado ya que se tienen que encontrar los símiles a un proceso industrial típico.

En una industria se establece en este paso como están los procesos actuales y cuáles son los necesarios para el que el sistema de gestión de la calidad describa adecuadamente las características de los procesos. En instituciones de otra índole se tienen que identificar los procesos actuales (así no estén descritos o la gente no sea consciente de ellos), identificar al ”dueño” del proceso (o su símil) a los participantes en el proceso y quién es el ”cliente” o receptor final del producto del proceso. Para cada proceso se identifican el propósito, alcance, indicadores (que miden el desempeño del proceso) y sus metas. Para cada proceso se identifican las entradas (equivalentes a los insumos en una industria), las salidas (equivalente a los productos), las actividades que forman el proceso, los recursos necesarios, los riesgos y oportunidades asociadas, mecanismos de control, así como las necesidades de documentación y sus interacciones con otros procesos, tal como si se tratara de un proceso de producción industrial.

Una vez desarrollado el mapa de procesos, se procede a la implementación de un sistema de gestión de calidad. Se estructura típicamente un manual de procedimientos y los elementos que lo compondrán. A continuación se realiza el seguimiento, medición, análisis y evaluación de cada uno de los procesos identificados. Es importante conservar toda la información documental generada, ya que es la evidencia necesaria para el caso de una auditoría de certificación. De la misma manera, para productos que tengan que cumplir con alguna norma, es recomendable elaborar un plan de implementación donde se detallen, las actividades requeridas, fechas y responsables para cada requisito de la norma.

Durante la implementación es conveniente ”correr” procesos piloto, es decir crear un proyecto ficticio o real que pueda ser escrutinado a fin de establecer si el sistema de calidad que se está implementando cumple con las expectativas.

Una vez finalizada la etapa de implementación, se deben realizar periódicamente auditorías internas, para evaluar el funcionamiento del sistema y detectar posibles fallas y oportunidades. Los resultados de las auditorías internas deben ser conservados y, por ejemplo en una empresa, evaluados por la alta dirección. En otro tipo de instituciones esta labor la tiene que asumir quien esté a cargo del desarrollo o proceso. El propósito de las auditorías internas es el de establecer las acciones correctivas para resolver los desvíos detectados [2].

3. RESULTADOS

3.1 Desarrollo del Sistema de Calidad

Se tomó como modelo el sistema APQP [10] y se evaluó cada una de las actividades que se llevan a cabo en el área usando el enfoque de procesos. Este enfoque consiste en definir cada una de las actividades como una ”entrada”, definir el proceso que se le aplica a la actividad y la ”salida” que se espera obtener. Se analizaron diferentes desarrollos de prototipos y de arreglos de medición en laboratorio del pasado. Con esta información se estableció la metodología habitual para estos procesos, notándose primeramente una falta de documentación detallada, y también una falta de esquema de decisión a cada paso de los desarrollos. Se tomaba solo una alternativa a parecer del ”líder” y esta se desarrollaba sin un análisis previo y sin establecer metas tanto de especificaciones técnicas como ”precision” ni acotamientos de precio.

Con esta información se creó el así llamado ”Mapa de Procesos”, que es la colección de los procesos, los pasos necesarios para el que el sistema de gestión los describa adecuadamente, y además las siguientes características: quién es el ”dueño”, quiénes participan, quién es el ”cliente”, propósito del proceso, alcances, indicadores y metas.

Sobre el Mapa de Procesos se implementa sistema de gestión de calidad, el que mediante un manual de procedimientos describe

los elementos que lo componen y cómo se realiza el seguimiento, medición, análisis y evaluación de cada uno de los procesos identificados. Es importante conservar toda la información documental generada, ya que es la evidencia para mostrar en caso de que se decida revisar algún experimento en particular. De la misma forma es recomendable elaborar un plan de implementación donde se detallen, las actividades requeridas, fechas y responsables.

Del análisis de los procesos se pudo determinar que no es posible adoptar directamente el sistema de calidad desarrollado para otra industria (heredarlo), como por ejemplo, la industria automotriz.

El sistema de gestión desarrollado contiene:

a) Un diagrama de flujo 1 que detalla los procesos que se realizan en el área, la secuencia entre ellos y describe las retroalimentaciones que son necesarias cuando se llega a un punto de decisión en donde no se puede continuar con la alternativa seleccionada

b) Formatos a manera de ”Checklist” donde se establecen en un inicio las características objetivo y las restricciones a las que estará sujeta la investigación para que no se desvíe de los objetivos iniciales y se tomen las mejores decisiones durante el proceso cuando se detecte que no se cumple con algunas de las restricciones.

c) Un esquema donde se reporta la documentación que se definió que es necesario resguardar para retener los resultados de la investigación realizada durante el proyecto y en su defecto el registro de las retroalimentaciones sugeridas.

3.2 Prueba de Concepto

Para el sistema de calidad propuesto se realizó una ”Prueba de Concepto”, el equivalente a una prueba piloto. Se tomó una Investigación en proceso [3]. De este trabajo se tomó el desarrollo de una mesa posicionadora XY para mediciones ópticas, se aplicó el método. Se definieron los objetivos y las restricciones que se requerían para realizar el mapeo de propiedades ópticas y radiométricas de lentes o sistemas de captación solares, para lo cual era necesario contar con resolución espacial en X y en Y para realizar la medición.

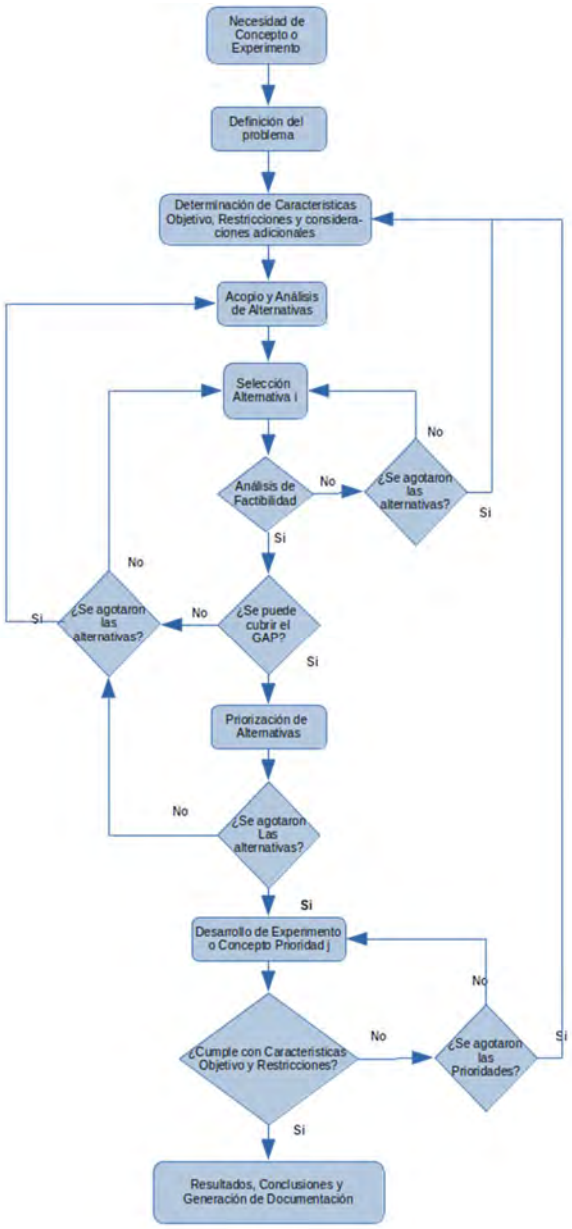


Figura 1: Diagrama de Flujo del Sistema de Calidad

3.2.1 Identificación de la Necesidad

Contar con un sistema de desplazamiento en X y en Y para desplazar un fotodiodo de silicio con dimensiones 3 mm x 3 mm y masa 3 g. Se definieron las especificaciones mínimas que debía tener el diseño:

Carrera en X y en Y de 75 mm
Precisión en x, y, z: ±1 mm, ±1 mm, ±0.5 mm
Control electrónico automatizable
Precio: 2500 MXN máximo

Para cada proceso de toma de decisión se requirió que se analizaran por lo menos tres alternativas. Siguiendo el diagrama de flujo se hizo el seguimiento de la propuesta, evaluación y selección de las alternativas, y finalmente, el método llevó al diseño de una mesa XY que cumplió satisfactoriamente con las especificaciones y las restricciones propuestas inicialmente. Para la descripción detallada del desarrollo se refiere al lector a la referencia [3]. Aquí únicamente se mostrarán algunos de los pasos.

	Alternativas 1	Alternativas 2	Alternativas 3
Carrera	No cumple	Si cumple	No cumple
Precisión	Si cumple	Si cumple	Si cumple
Control	No cumple	No cumple	No cumple
Precio	No cumple	Si cumple	Si cumple

Tabla 1: Análisis de las alternativas iniciales.

3.2.2 Análisis Inicial

Con la identificación inicial y la especificaciones mínimas se procedió a buscar en el mercado alternativas que prometieran cumplir con los requisitos. La alternativa 1 es una mesa XY típica de laboratorio óptico, la que tiene una precision muy elevada, la Alternativa 2 es una mesa XY para taller mecánico o taladro vertical y la Alternativa 3 se tenía ya en el laboratorio de un desarrollo anterior.

Como se puede observar del análisis de la Tabla 1 ninguna de las alternativas cumple con todos los criterios.

Por esta razón se desglosó el sistema en los diferentes componentes necesarios: mesa deslizante X, mesa deslizante Y, actuador lineal eléctrico X, actuador lineal eléctrico Y, controlador y software. Para cada uno de estos componentes se establecieron nuevamente requisitos mínimos, se buscaron en el mercado y en su defecto la alternativa ganadora fue adquirida.

3.2.3 Desarrollo Final

Finalmente, después de varias iteraciones según el Diagrama de Flujo, se consiguieron todos los elementos para la Mesa XY, misma que se construyó, verificó. Hay que resaltar que al software se le impusieron posteriormente requisitos, como almacenar los datos en una memoria no-volátil y que el sistema contara con ”memoria”, de tal manera que cuando se interrumpiera la alimentación eléctrica, al regresar ésta pudiera retomar las mediciones en el último punto. Con este sistema de adquisición de datos se realizó parte del trabajo de la tesis [3].

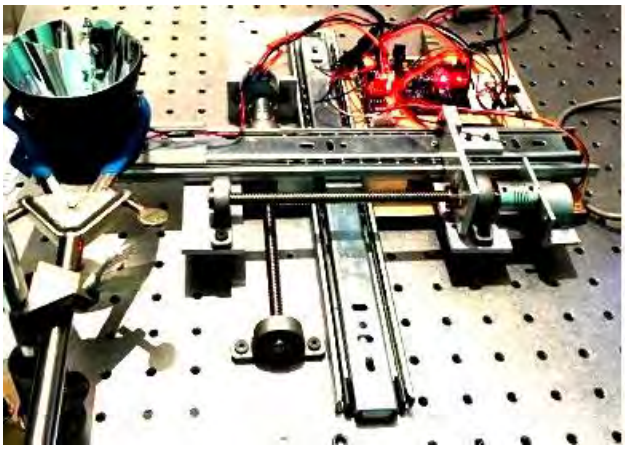


Figura 2: Mesa XY en su version final, el sensor Fotodiodo se encuentra debajo del cono del lado izquierdo. Arriba a la derecha se pueden apreciar los diodos de control del controlador

4. CONCLUSIONES

Se hizo un análisis de los diferentes procesos del área de Energías.
Se establecieron varias de las deficiencias de los procesos.
Se desarrolló en base al esquema APQP un Sistema de Calidad para la Innovación en el área de Energías.
Se probó el sistema de Calidad usando un ejemplo concreto, el

desarrollo de una Mesa XY con especificaciones ad-hoc.
Se obtuvieron siguiendo el Sistema de Calidad resultados satisfactorios.

5. AGRADECIMIENTOS

G. Ramos quiere agradecer al Instituto Politécnico Nacional el financiamiento de este trabajo mediante el Proyecto SIP20230449.

References

[1] Goicoechea, I[tziar] & Fenollera, M[aria], Quality Management in the Automotive Industry, Chapter 51 in DAAAM International Scientific Book 2012, pp. 619-632, B. Katalinic (Ed.), (2012). Published by DAAAM International, ISBN 978-3-901509-86-5, ISSN 1726-9687, Vienna, Austria, DOI:10.2507/daaam.scibook. 2012.51.

[2] Ramos-Martinez, G.E, Propuesta de un sistema de calidad para el desarrollo de prototipos en el área de energías alternativas, Universidad del Golfo de México Norte, Campus Querétaro, Tesis de Licenciatura, 2023, México.

[3] Luque, G. Diseño y construcción de un sistema estático de doble concentración refractivo-reflectivo para aumentar la captación de energía solar., Instituto Politécnico Nacional, CICATA Unidad Querétaro, Tesis Doctoral,2023 México.

[4] L. Moldovan, "Integration of Strategic Management and Quality Assurance in the Romanian Higher Education", Procedia - Social and Behavioral Sciences 58 (2012) 1458-1465.

[5] Noha Elassy, "The concepts of quality, quality assurance and quality enhancement", Quality Assurance in Education Vol. 23 No. 3, 2015 pp. 250-261.

[6] Koschnitzke L, McCracken SC, Pranulis MF. Issues in Clinical Nursing Research: Ethical Considerations for Quality Assurance versus Scientific Research. Western Journal of Nursing Research. 1992;14(3):392-396. doi:10.1177/019394599201400311

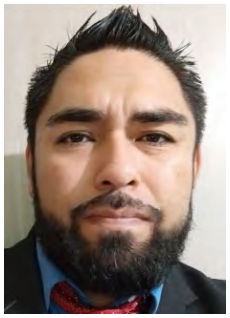
[7] Reynolds et al. "Quality assurance of qualitative research: a review of the discourse", Health Research Policy and Systems 2011, 9:43.

[8] John K. Taylor, "Quality Assurance of Chemical Measurements", Taylor and Francis, New York USA 2020, https://doi.org/10.1201/9780203741610.

[9] Tom Metcalfe , "What Was the Manhattan Project?", Scientific American July 2023 , USA

[10] M. Bobrek and M. Sokovic,"Implementation of APQP-concept in design of QMS",Journal of Materials Processing Technology Volumes 162–163, 15 May 2005, Pages 718-724, https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.225

G.E. Ramos-Martínez es Ingeniero Industrial con más de 15 años de experiencia en el área de calidad. Ha participado en numerosos proyectos de introducción de nuevos productos, tanto en los sectores aeronáutico como automotriz. Posee amplios conocimientos técnicos en materia de lean manufacturing, gestión de calidad y normativa vigente. Además, cuenta con un buen nivel de inglés y alemán técnicos, lo que le permite desenvolverse con soltura en entornos internacionales.



G. Luque-Zuñiga. es originario de Michoacán, egresado de Ingeniería en Energía de la Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo, cursó la Maestría en Ciencias en Producción agrícola Sustentable en el Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Michoacán (CIIDIR-IPN Unidad Michoacán) y el Doctorado en Energía en el CICATA-IPN Unidad Querétaro.

Ha realizado investigaciones relacionadas a las energías renovables, específicamente en la energía solar. Sus áreas de interés son los sistemas de concentración estáticos, purificación de agua, generación de hidrógeno verde, aplicaciones de la energía solar y otras energías renovables.

G. Ramos. obtuvo su grado de Maestría en Física en el Cinvestav-IPN y su grado de doctor (Dr.rer.nat.) en la Universidad Bayreuth, Alemania Federal y el Instituto Max-Planck para Física de Plasmas en Garching, Alemania. Desde 1996 es profesor titular en el CICATA Unidad Querétaro del IPN. Realiza investigación particularmente en energía solar y reactores de fusión nuclear.

September, 2023

ID: IEC2023-101

External Reactivity with Two-Phase Flow Effects in Molten Salt Reactors

JORGE DOMINGUEZ ALFARO[1], ERICK.-G. ESPINOSA-MARTINEZ[2], A. VAZQUEZ-RODRIGUEZ[1] AND GILBERTO ESPINOSA-PAREDES[1]

[1] Área de Ingeniería en Recursos Energéticos, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, CDMX 09340, MEXICO
[2] Engineering Department, CIIDETEC-Coyoacán, Universidad del Valle de México, Coyoacán 04910, MEXICO

Corresponding author: G. Espinosa-Paredes (e-mail: gepe@xanum.uam.mx).

ABSTRACT Molten salt nuclear reactors (MSRs) are high-efficiency reactors that belong to the IV generation of reactors, which are currently under research and development. This technology utilizes thorium or uranium fuel, providing a technological advantage as they can function as breeder reactors or burn waste from existing reactors. In this technology, the fuel salt can be composed of uranium tetrafluoride (UF4) or thorium tetrafluoride (ThF4) dissolved in a mixture of salts, such as lithium fluoride with beryllium fluoride (LiF-BeF). The dynamics of MSR exhibit unique characteristics compared to conventional reactors due to the presence of circulating fuel. However, the migration of delayed-neutron precursors in the circulating fuel is caused by delayed temperature feedback effects, posing a challenging difference in power control compared to conventional reactors. In this work, we present a reduced-order model to analyze the MSR dynamics with feedback effects, considering the presence of helium bubbles. The present study is an important development for the knowledge of MSRs regarding its behavior and operation control, its main objective is to contribute in the development of this technology.

INDEX TERMS Molten Salt Reactor, IV generation, Heat transfer, Heterogeneous system, Two-phase flow.

NOMENCLATURE

Capital letters

A_{x-s}	Tansversal area	$[\,m^2\,]$
Cp	Specific Heat	$[\,kJ/kg\,K\,]$
$\dot{C}_S$	Core rate formation	$[\,s^{-1}\,]$
$\dot{C}_D$	Core rate decay	$[\,s^{-1}\,]$
$\dot{C}_O$	Core rate exit	$[\,s^{-1}\,]$
$\dot{C}_I$	Core rate inlet	$[\,s^{-1}\,]$
P	Pressure	$[\,k\,Pa\,]$
P_T	Power	$[\,GW\,]$
K	Thermal conductivity	$[\,W/m\,K\,]$
T	Temperature	$[\,K\,]$
V_c	Core reactor volume	$[\,m^3\,]$

Small letters

c	Precursors concentration	$[\,cm^{-3}\,]$
g	Gravity	$[\,m/s\,]$
h	Enthalpy	$[\,kJ/kg\,]$
j	Superficial velocity	$[\,ms^{-1}\,]$
k	Control gain	[-]
m	Mass	$[\,kg\,]$
t	Time	$[\,s\,]$
v	Velocity	$[\,ms^{-1}\,]$
w	Mass flow	$[\,kg/s\,]$

Greek letters

α	Reactivity coefficient	$[\,K^{-1}\,]$

β	Delayed neutrons fraction	Adimensional
γ	Generation fraction	[-]
σ	Superficial tension	[N/m]
ε	Void fraction	Adimensional
ρ	Density	[kg/m^3]
ρ_{ext}	External reactivity	[pcm]
ρ_{net}	Net reactivity	[pcm]
ρ_{th}	Thermal reactivity	[pcm]
λ	Decay constant	[s^{-1}]
Λ	Mean generation time	[s]
φ	Neutron flux	[neutrons / cm^3]

Subindexes

ext	External
f	Fuel
g	Gas
gr	Graphite
h	Heat exchanger
in	Inlet
l	Liquid fuel

I. INTRODUCTION

Molten salt nuclear reactors (MSR) are designed both in fast and thermal spectrum and use a fluid mixture of molten salts as fuel and coolant [1]. These types of reactors are usually used with Thorium or Uranium fuel, which represents a technological advantage, due to the large reserves of thorium existing in nature, it can also be used as a breeder reactor or to burn existing reactor waste as that would reduce the production of nuclear waste. The combustible salt enters the core with a temperature of about 650 C and recirculates in approximately 5 seconds, while a chain fission reaction is carried out that reaches temperatures of up to 750 C and is moderated with graphite. The salt mixtures used vary according to the reactor design [2]. There are designs of this technology in which the reactor core is coated with a salt of fertile material to produce fuel [3]. In the MSR cycle, molten salts are generally used as a fuel or as a coolant. This technology is considered one of the safest, because the salts (fuel/coolant) have high melting temperatures, if a leak of molten salt occurs, it will freeze, and no radioactive materials will be released [4].

The dynamics of the MSR have unique characteristics compared to conventional reactors, this is because it is a circulating fuel reactor, i.e., there are migration of delayed neutron precursors in the circulating fuel [5].

II. MOLTEN SALT REACTOR DESCRIPTION

The molten salt reactors the salt mixture simultaneously acts as coolant and fuel. The molten salt circulates through the core, in this case graphite, where the flow at the outlet of the core has a higher temperature compared to the inlet. Then it circulates in an external circuit where the power generated by the fission is removed by heat exchangers. Two fast spectrum MSR concepts can be observed in Fig. 1, MSFR (Molten Salt Fast Reactor) on the left and MOSART (Molten Salt Actinide Recycler & Transmuter) on the right. Because geometric buckling, among other aspects, fissions are not generated in the heat exchanger, however, concentration of the fission fragments and those of neutron precursors decay in the external circuit. In general, it is found that the movement of delayed neutron precursors through the primary loop has significant impact on transients at low reactor power or those with change in the primary loop mass flow rate [6].

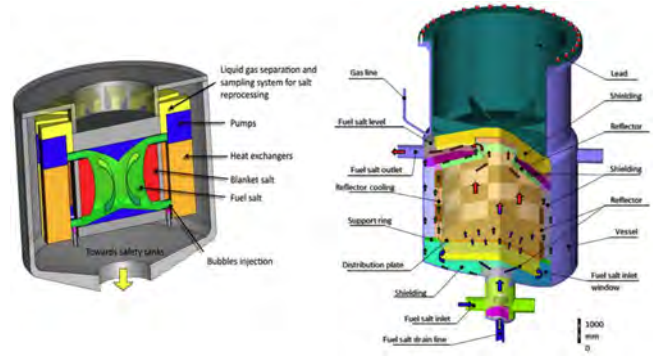


FIGURE 1. MSFR (left) and MOSART (right) reactor concepts [7].

III. MATHEMATICAL MODEL

The thermal power in a nuclear reactor is given by:

$$\frac{dP_T}{dt} = \frac{r_{net}(t) - b}{\mathrm{L}} P_T(t) + l\, c(t) \qquad 1$$

The delayed neutron precursors concentration is given by:

$$\frac{dc(t)}{dt} = \underbrace{\dot{C}_S}_{\substack{\text{Core rate}\\ \text{formation}}} - \underbrace{\dot{C}_D}_{\substack{\text{Core rate}\\ \text{decay}}} - \underbrace{\dot{C}_O}_{\substack{\text{Core rate}\\ \text{exit}}} + \underbrace{\dot{C}_I}_{\substack{\text{Core rate}\\ \text{inlet}}} \qquad 2$$

where net reactivity, is given by:

$$r_{net}(t) = r_{ext}(t) + r_{th}(t) \qquad 3$$

The graphite temperature and heat exchanger, are given by:

$$\frac{dT_{gr}(t)}{dt} = \frac{K_{fgr}}{m_{gr} Cp_{gr}} \left(\langle T_l \rangle - T_{gr}(t) \right) + \frac{\gamma_g}{m_{gr} Cp_{gr}} P_T(t) \qquad 4$$

$$\frac{dT_{in}(t)}{dt}=\frac{w_l}{m_h}\left(\langle T_l\rangle-T_{in}(t)\right)+\frac{K_{hs}}{m_h Cp_l}\left(T_s-T_{in}(t)\right) \quad 5$$

Non-equilibrium two-phase flow heat transfer is given by upscaled model [8]:

Liquid fuel

$$(\rho Cp)_l\left[\varepsilon_l\frac{\partial\langle T_l\rangle^l}{\partial t}+\langle T_l\rangle^l\frac{\partial\varepsilon_g}{\partial t}+\frac{\partial\left(j_{lz}\langle T_l\rangle^l\right)}{\partial z}\right]=K_{ll_{zz}}\frac{\partial^2\langle T_l\rangle^l}{\partial z^2} \quad 6$$

$$+K_{lg_{zz}}\frac{\partial^2\langle T_g\rangle^g}{\partial z^2}+u_{ll_{zz}}\frac{\partial\langle T_l\rangle^l}{\partial z}+u_{lg_{zz}}\frac{\partial\langle T_g\rangle^g}{\partial z}-a_v h\left(\langle T_l\rangle^l-\langle T_g\rangle^g\right)+\varepsilon_l\langle q'''\rangle^l$$

Helium bubbles

$$(\rho Cp)_g\left[\varepsilon_g\frac{\partial\langle T_g\rangle^g}{\partial t}-\langle T_g\rangle^g\frac{\partial\varepsilon_g}{\partial t}+\frac{\partial\left(j_{g_z}\langle T_g\rangle^g\right)}{\partial z}\right]=K_{gg_{zz}}\frac{\partial^2\langle T_g\rangle^g}{\partial z^2} \quad 7$$

$$+K_{gl_{zz}}\frac{\partial^2\langle T_l\rangle^l}{\partial z^2}+u_{gg_{zz}}\left(\frac{\partial\langle T_g\rangle^g}{\partial z}\right)+u_{gl_{zz}}\left(\frac{\partial\langle T_l\rangle^l}{\partial z}\right)-a_v h(\langle T_g\rangle^g-\langle T_l\rangle^l)$$

where $\langle q'''\rangle^l=P_T(t)\varphi(z)/\varepsilon_l V$. The superficial velocities are obtained with drift flux method [9]:

$$j_g=\varepsilon_g(C_0 j+v_{gj}) \quad 8$$

where $C_0=1.2-0.2\sqrt{\rho_g/\rho_l}$ and $v_{gj}=\sqrt{2}\left(g\sigma\Delta\rho\,\rho_l^{-2}\right)^{0.25}$.

The superficial gas and liquid velocity are defined as:

$$j_g=v_g\varepsilon_g \quad 9$$

$$j_l=v_l(1-\varepsilon_g) \quad 10$$

Then, the volumetric flux is the sum of the latter velocities:

$$j=j_g+j_l=\frac{w_g}{A_{x-s}\rho_g}+\frac{w_l}{A_{x-s}\rho_l} \quad 11$$

IV. EXTERNAL REACTIVITY

The control signal, output power and desired output trajectory, is illustrated in Fig. 2.

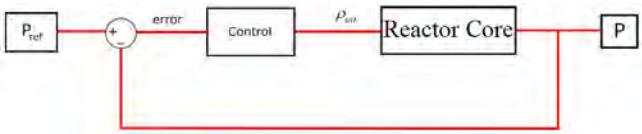


FIGURE 2. The closed loop in MSR

The control signal is given by [10]:

$$\rho_{ext}(t)=\frac{\Lambda}{P(t)}\left[-\left(\lambda c+\frac{P}{\Lambda}\left(\rho_{th}(t)+\rho_0-\beta\right)\right)+u_b\right] \quad 12$$

where $\rho_{th}(t)$ and u_b, are given by

$$\rho_{th}(t)=\alpha_f(\langle T_l\rangle^l-\langle T_l\rangle_0^l)+\alpha_g(T_g-T_{g0}) \quad 13$$

$$u_b=\dot{P}_{T,ref}+k\left(P_{T,ref}-P_T(t)\right) \quad 14$$

V. RESULTS AND DISCUSSIONS

The development of the mathematical model and its subsequent solution were meticulously executed using the versatile MATLAB platform. The parameters used in this work are presented in Table 1.

TABLE I. MSR parameters

Parameter	Value
Thermal power P_T [GW]	3.0
Core inlet temperature T [K]	923.15
Core outlet temperature T [K]	1023.15
Core reactor volume V_c [m^3]	18
Pressure P [kPa]	200
Gas superficial velocity j_g [m/s]	0.02607
Fraction of delayed neutrons β [-]	240x10^{-5}
Prompt neutron generation time Λ [s]	3.6x10^{-4}
Decay constant λ [s]	5.0x10^{-2}
Void fraction ε_g [-]	0.0067

A summary of the simulations results are shown in Table 2, three cases were simulated, for three different setpoints: an upper value of $P=4.5GW$; a reference value of $P=3.5GW$ with which it fits the fuel T_l and graphite T_g temperatures; and a bottom value of $P=2.5GW$.

Figs. 3-7 show the behavior of some important variables through the nodes and as a function of time.

Fig. 3 shows the void fraction with a maximum value of 0.007604 for $P=4.5GW$ and a minimum of 0.007255 for $P=2.5GW$.

TABLE 2. Summary of simulation results

Variable	Initial Value	4.5GW	3.5GW	2.5GW
$\varepsilon_g[-]$	0.006712	0.007604	0.007433	0.007255
$T_g[K]$	923.5713	1046.747	1023.127	998.6553
$T_l[K]$	923.6576	1046.806	1023.157	998.6685
v_r[m/s]	0.823902	0.826182	0.825743	0.825289
v_{gj}[m/s]	0.208302	0.209682	0.209413	0.209137
$C_0[-]$	1.198999	1.199048	1.199039	1.199030
j_g[m/s]	0.026070	0.029547	0.028879	0.028188
j_l[m/s]	3.039610	3.036132	3.036800	3.037491
c[cm^{-3}]	58.07431	67.42261	54.17419	40.92577
P[GW]	3.000000	3.789848	3.005821	2.221793
$T_{gr}[K]$	543.8573	993.4346	979.7049	965.6095
$T_{hex}[K]$	530.0000	988.4439	975.6718	962.5353

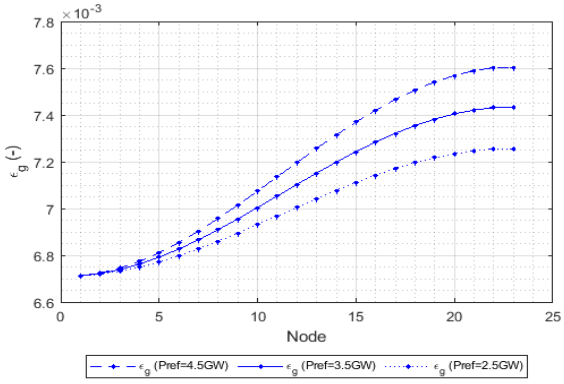


FIGURE 3. Axial void fraction.

In Fig. 4 the maximum power output of 3.789848 GW is obtained for $P = 4.5GW$ and a minimum power output of 2.221793 GW for $P = 2.5GW$. Fig. 5 shows the superficial gas velocity, with the same trend, the maximum value of 0.029547 m/s is reached for $P = 4.5GW$, and a minimum value of 0.028188 m/s for $P = 2.5GW$. In Fig. 6 fuel and helium gas temperature behavior are shown, for three thermal powers. In this figure the non-equilibrium effects can be observed (on the y-axis on the right-hand side), presenting a difference between liquid fuel and helium gas of about 1.75K.

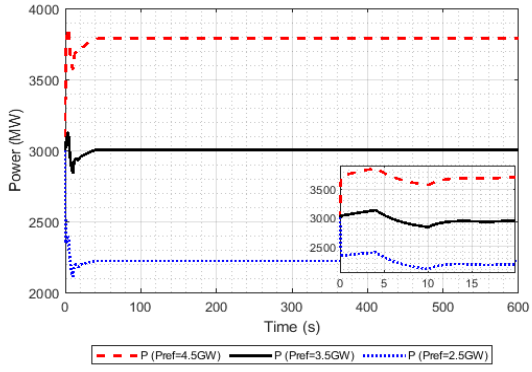


FIGURE 4. Power thermal.

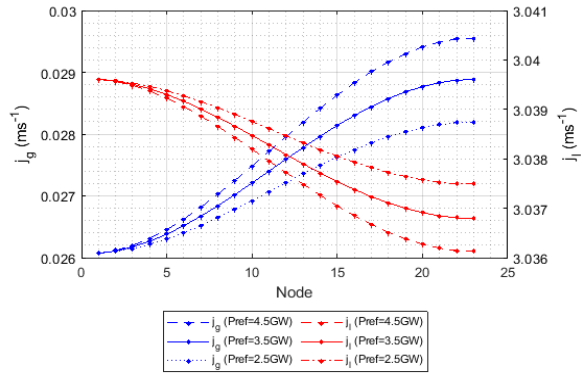


FIGURE 5. Axial superficial velocities.

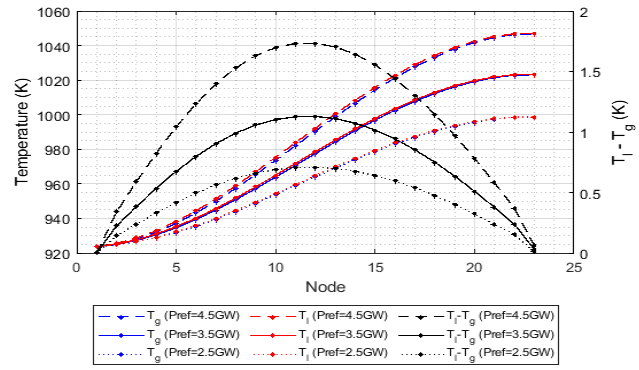


FIGURE 6. Axial temperatures of liquid fuel and helium bubbles.

Finally, Fig. 7 shows the temperatures for graphite and heat exchanger, likewise, a higher value of graphite temperature of 993.4346 K is obtained for $P = 4.5GW$ and a lower value of 965.6095 K for $P = 2.5GW$.

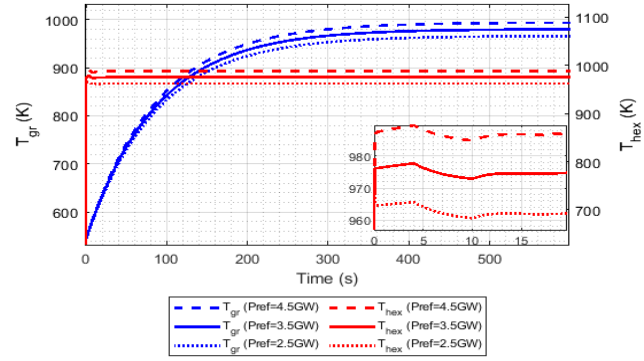


FIGURE 7. Graphite and heat exchanger temperatures.

VII. CONCLUSION

When $P = 4.5GW$ an increase in gas and fuel temperatures, void fraction and superficial velocity of 2.3% is obtained with respect to reference values, and a decrease of 2.3% when $P = 2.5GW$, while the power increases 26% and decreases 26%, respectively, regarding the setpoint reference value. Graphite temperature increases 1.4% with $P = 4.5W$ and decreases 1.4% with $P = 2.5GW$. A remarkable difference is observed when comparing the setpoint value with the output power of the MSR, of 11.1% for $P = 2.5W$ and 15.7% for $P = 4.5GW$, with respect to the reference value. To improve the reactivity equation is necessary besides the action proportional, is necessary to consider the action integration and derivative. Furthermore, between the inlet and outlet of the liquid fuel of the reactor core, i.e., in the heat exchangers, delayed neutrons are generated that do not contribute to the reactor power (Fig. 8) which must be considered in the control strategy in future work.

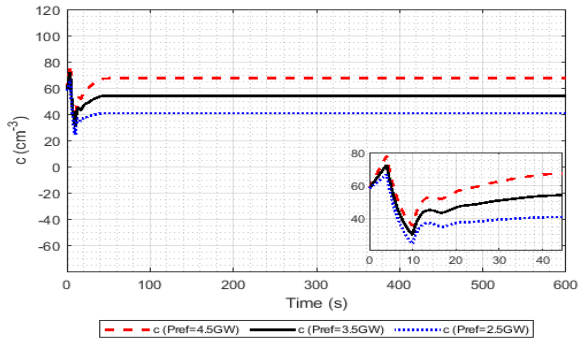


FIGURE 8. Concentration of delayed neutron precursors.

ACKNOWLEDGMENTS

Jorge Domínguez Alfaro express his gratitude to CONAHCYT for financing this work through his graduate studies.

REFERENCES

[1]. Dolan T. *Molten Salt Reactors and Thorium Energy*. Woodhead Publishing (2017).

[2]. Muránsky O., Yang C., Zhu H., Karatchevtseva I., Sláma P., Nový Z. and Edwards L., *Molten salt corrosion of Ni-Mo-Cr candidate structural materials for Molten Salt Reactor (MSR) systems*. Corrosion Science 108087 (2019).

[3]. Pioro L. *Handbook of Generation IV Nuclear Reactors*. Woodhead Publishing (2016).

[4]. Yoshiok R., Kinoshita M. and Scott I. Materials. *In: T. olan (Ed.) Molten Salt Reactors and Thorium Energy*. Woodhead Publishing (2017).

[5]. Singh V., Wheeler A. M., Upadhyaya B. R., Chvála O. and Greenwood M. S., *Plant-level dynamic modeling of a commercial-scale molten salt reactor system*. Nuclear Engineering and Design. 360, 110457 (2020).

[6]. Wooten D. and Powers J. J., *A review of molten salt reactor kinetics models*. Nuclear Science and Engineering. 191(3): 203-230 (2018).

[7]. Serp, J., Allibert, M., Bene, O., et al. *The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives*. Progress in Nuclear Energy 77, 308–319 (2014).

[8]. Jiménez Balbuena, Z.I. *Transferencia de calor en un reactor nuclear de sales fundidas con efectos de inyección de burbujas de helio*. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (2021).

[9]. Zuber, N., & Findlay, J. A., *Average volumetric concentration in two-phase flow systems*. Journal of Heat Transfer 453-468 (1965).

[10]. Zarei M., *Nonlinear dynamics and control in molten salt reactors*. Nuclear Engineering and Design 332, 289-296 (2018).

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-102

Comparación de modelos de turbulencia para el cálculo del k_La en un biorreactor airlift mediante CFD

JORGE RAMÍREZ-MUÑOZ[1], JOSÉ J. VALENCIA-LÓPEZ[2], VALAUR E. MÁRQUEZ-BAÑOS[2], JAVIER ÁLVAREZ-VEGA[3] y ROMÁN GUADARRAMA-PÉREZ[4]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Cuajimalpa, Departamento de Procesos y Tecnología, Ciudad de México, C.P. 05348, México.
[3] Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Posgrado en Ingeniería de Procesos, Ciudad de México, C.P. 02128, México.
[4]TecNM: Instituto Tecnológico Superior de El Mante, Academia de Ingeniería Química, Tamaulipas, C.P. 89930, México.

Autor de Correspondencia: ROMÁN GUADARRAMA-PÉREZ (e-mail: rguadarrama@itsmante.edu.mx).

Este trabajo fue financiado por **CONACYT** mediante la beca **705141**.

RESUMEN En bioprocesos aerobios el oxígeno disuelto puede convertirse en el sustrato limitante, por lo tanto, la presencia de oxígeno puede determinar la eficiencia del biorreactor. En este sentido, un parámetro asociado a la disponibilidad de oxígeno en el medio es el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno, el cual es considerado clave para el diseño, escalamiento y/o puesta en la marcha de biorreactores. Al considerar que el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno depende de las condiciones hidrodinámicas del biorreactor, en este trabajo se simuló el flujo tridimensional en estado transitorio de un biorreactor airlift gas-líquido con recirculación interna con diferentes modelos de turbulencia. Los modelos de turbulencia a evaluar fueron: κ-ε estándar, κ-ε RNG y κ-ε realizable. El arrastre entre las fases fue calculado por el modelo Grace. La discretización espacial y temporal se realizó, mediante formulación implícita, con el esquema QUICK y Upwind de primer orden, respectivamente. Los resultados numéricos fueron comparados con mediciones experimentales del coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno obtenidas por el método dinámico. De acuerdo con los resultados obtenidos el modelo κ-ε realizable describió con mayor exactitud los valores del coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno, en comparación de los modelos κ-ε estándar y κ-ε RNG, con una diferencia relativa menor a 7% respecto a los valores obtenidos experimentalmente.

PALABRAS CLAVE: Biorreactor airlift, CFD, Coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno, Flujo turbulento, Modelos RANS.

1. INTRODUCCIÓN

Los biorreactores airlift (BALs) son ampliamente utilizados procesos industriales químicos y bioquímicos. Este tipo de reactor, es un dispositivo agitado mediante la expansión isotérmica de una fase gaseosa [1]. Los BALs pueden ser clasificados en reactores de loop interno y loop externo en función de su geometría y el patrón de flujo que inducen. Ambas configuraciones tienen dos zonas bien definidas: la zona de ascenso, caracterizada por valores bajos de densidad global promedio, y una zona de descenso.

En particular, los BALs utilizados para estudiar la degradación aerobia de hidrocarburos son sistemas multifásicos (Gas-Líquido-Sólido), con una fase gas; usualmente aire, una fase sólida; generada por el microorganismo (llamado biocatalizador), el cual regularmente está presente sobre un soporte inerte, y dos fases líquidas: 1. Fase acuosa; donde se lleva a cabo la reacción y, 2. Fase orgánica; compuesta por el hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos. Al considerar que el consumo de hidrocarburos se lleva a cabo principalmente por solubilización, el proceso de biodegradación tiene tres etapas críticas: 1. El transporte de los hidrocarburos de la fase orgánica a la fase acuosa, 2. El transporte de oxígeno de la fase gas a la fase acuosa, y 3. La tasa de consumo de los hidrocarburos que residen en la fase acuosa. Por lo tanto, las tasas de transferencia de masa y de consumo, son parámetros fundamentales para el diseño, operación y puesta en marcha de biorreactores [2].

Para el análisis de este proceso de biodegradación, dos fenómenos son considerados de interés; uno biológico, el cual depende de la habilidad de los microorganismos para consumir hidrocarburos, y otro físico, que esta´ relacionado con la agitación y el nivel de mezclado, debido a que la interacción entre el microorganismo y los sustratos (oxígeno e hidrocarburo) depende de las condiciones hidrodinámicas en el interior del biorreactor.

La caracterización hidrodinámica de BALs ha demostrado ser clave para su diseño, análisis, optimización y escalamiento. Tradicionalmente, la obtención de parámetros relacionados con la hidrodinámica se basa en modelos y correlaciones empíricas [3]. Aunque este enfoque ha demostrado ser satisfactorio para muchas aplicaciones, es más bien limitado, debido a que usualmente solo considera el macromezclado y deja de lado la complejidad local del flujo. Por otra parte, las ecuaciones empíricas suelen ser muy específicas y basadas en la experiencia, por lo que rara vez contribuyen al desarrollo de la teoría.

En la actualidad, la dinámica de fluidos computacional, mejor conocida como CFD (siglas del inglés Computational Fluids Dynamics) y técnicas avanzadas de experimentación como la velocimetría láser (limitada por el uso de fluidos transparentes) son cada vez más utilizadas para obtener una mejor comprensión del flujo y el mezclado dentro de los biorreactores [4]. Tal comprensión del proceso es esencial para un mejor diseño y selección de equipo. Así, los avances en los códigos de CFD y en el poder de cálculo de las computadoras plantean la posibilidad de determinar la hidrodinámica, global y local, en diferentes tipos de biorreactores por simulación más que por experimentación [5].

Por lo anterior, en este trabajo se realizó la simulación en tres dimensiones de un biorreactor airlift de loop-interno mediante CFD, se evaluaron diferentes modelos de turbulencia, tipo RANS sobre el coeficiente volumétrico de transferencia de masa (k_La) y los resultados fueron comparados con mediciones experimentales.

2. METODOLOGÍA

La metodología se plantea al considerar los enfoques experimental y numérico. En la parte numérica se establecen los modelos de flujo y los esquemas de solución. Por otro lado, en la parte experimental, se propone una estrategia para determinar el k_La que permita validar los resultados numéricos. A continuación, se da una descripción detallada de la metodología de cada uno de estos enfoques.

2.1. Experimental.

En la Figura 1, se muestra la configuración experimental, la cual consiste en un biorreactor airlift constituido por una columna y un tubo concéntrico, ambos de vidrio, con diámetro interno de 7.2cm y 4.2cm, respectivamente. El tubo concéntrico tiene espesor de 0.3cm y longitud de 20cm, acoplado a este, se encuentra un difusor en forma de L ubicado a 1.2cm desde el fondo de la columna. En la parte inferior del difusor se encuentran seis orificios equidistantes de diámetro igual a 0.1cm. La temperatura fuera del biorreactor se mantuvo en 23°C.

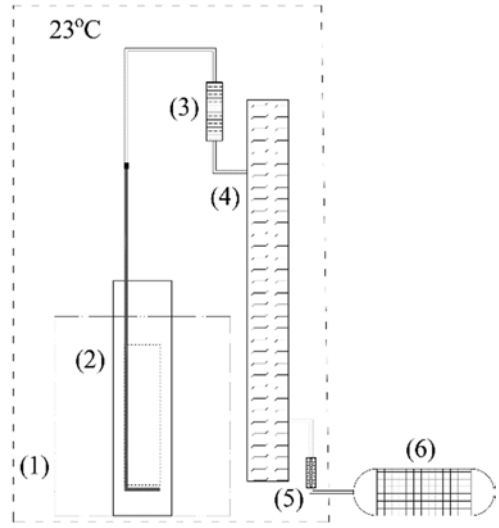


FIGURA 1. Configuración experimental. (1) Cubo de vidrio, (2) BAL, (3) Medidor de flujo, (4) Amortiguador de presión, (5) Filtro, (6) Compresor de aire.

Se trabajó con 1.0L de fase líquida. Por lo tanto, la altura del fluido en la columna fue de 26.0cm. La hidrodinámica del biorreactor se evaluó como función de la velocidad superficial de la fase gas y la reología del medio. Las velocidades superficiales de la fase gas fueron, en $cm \cdot s^{-1}$, 0.20, 0.31, 0.41, 0,51 y 0.61. Para evaluar la reología del medio se utilizó un fluido newtoniano, compuesto por agua destilada, y dos fluidos no-newtonianos, los cuales fueron generados con soluciones acuosas de carboximetilcelulosa (CMC) al 0.25%p/v y 0.50%p/v. La densidad (ρ) de estos fluidos se calculó con base en la masa retenida en una probeta de 50.0mL. La reología se determinó por medio de un reómetro Anton-Paar MCR502 mediante geometría de cilindros concéntricos. De tal modo, que los datos obtenidos se ajustaron al modelo ley de potencia [Ec. (1)] en el rango $0.01s^{-1} < \dot{\gamma} < 1000s^{-1}$.

$$\tau = k(\dot{\gamma})^n \quad (1)$$

donde τ y $\dot{\gamma}$ representan el esfuerzo y tasa de corte, respectivamente. k es el índice de consistencia del fluido y n el índice de flujo. La Tabla 1 muestra los valores obtenidos para las propiedades de los fluidos utilizados.

TABLA 1. Propiedades reológicas de los fluidos de trabajo.

CMC, %p/v	ρ, kg·m^{-3}	k, Pa·s^n	n, -
0 (agua)	997.0	0.0001	1.0000
0.25	1001.5	0.2477	0.7488
0.50	1004.0	1.1532	0.4981

Determinación de k_La

El valor de k_La se estimó empleando el método dinámico [6], en el que se midió la concentración de oxígeno disuelto en el fluido mediante un electrodo YSI® Pro20. El sensor se ubicó en la región ascendente del biorreactor y se calibró en condiciones de saturación de oxígeno. Para ello, primero, se eliminó el oxígeno disuelto en el sistema burbujeando N_2, luego se suministró aire (a las diferentes velocidades superficiales de gas evaluadas) al biorreactor con mediciones simultáneas y continuas de la concentración de oxígeno disuelto registrada por el electrodo, hasta alcanzar la condición de saturación.

2.1. Numérica.

La geometría del biorreactor y el mallado fueron realizados en DesignModeler® y Meshing®. respectivamente. Ambos son módulos del software Ansys®. Se definieron diferentes regiones en el dominio computacional (ver Figura 2) nombradas como: (1) aire, (2) espacio de cabeza, (3) zona de ascenso, (4) zona de descenso y (5) fondo. La construcción de estas regiones no altera la continuidad de la malla, es decir, las fronteras entre las regiones de contacto se mantienen conformes. El número de elementos se estableció mediante un análisis de independencia de malla.

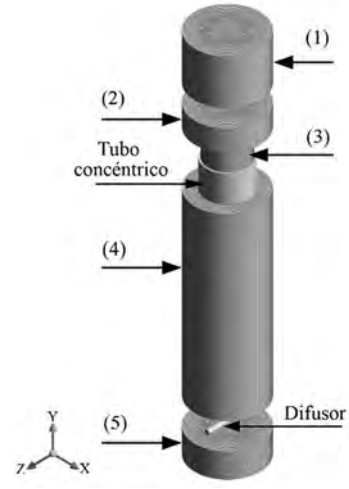


FIGURA 2. Dominio computacional. (1) aire, (2) espacio de cabeza, (3) zona de ascenso, (4) zona de descenso y (5) fondo.

Determinación de k_La

La resistencia a la transferencia de masa (k_L), multiplicada por el área superficial específica de la fase gaseosa (a), da como resultado el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno. En este trabajo, se utilizó el modelo de penetración de Higbie [7] para calcular los valores de k_L, es decir,

$$k_L = 2\left(\frac{D_{O_2}}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{\rho_L \varepsilon}{\mu_L}\right)^{1/4}. \qquad (2)$$

En la ecuación (2). el coeficiente de difusión de oxígeno en agua (D_{O2}) es $2\times10^{-}4cm^2\cdot s^{-1}$ [8]. Por otro lado, al asumir que las burbujas son esféricas, el área superficial específica está dada por la ecuación (3).

$$a = \frac{6\alpha_g}{d_b}. \qquad (3)$$

A partir de las ecuaciones (3) y (4) el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno puede ser calculado de acuerdo con la ecuación (4).

$$k_L a = 12\left(\frac{D_{O_2}}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{\rho_L \varepsilon}{\mu_L}\right)^{1/4}\left(\frac{\alpha_g}{d_b}\right). \qquad M(4)$$

Modelos de turbulencia

Los modelos de turbulencia evaluados fueron: el modelos: κ–ε Estándar, κ–ε RNG y κ–ε realizable. El arrastre entre las fases fue calculado por el modelo Grace [9].

Métodos de solución

El modelo multifásico fue resuelto por el método de volumen finito (MVF), el cual está implementado en el software Ansys-Fluent® 17.1. Las ecuaciones fueron acopladas bajo un esquema basado en presión por el método Phase-Coupled SIMPLE. La discretización espacial se realizó, mediante formulación implícita, con el esquema QUICK para la cantidad de movimiento y la fracción volumen. Por otro lado, la energía cinética turbulenta y la tasa de disipación turbulenta fueron resueltas por el esquema de primer orden tipo Upwind. La discretización temporal se llevó a cabo mediante la formulación implícita de primer orden. En todas las superficies sólidas se estableció condición de no deslizamiento. Sobre la superficie libre de líquido se definió presión atmosférica. El tamaño de paso fue de 10^{-3}s.

3. RESULTADOS

3.1. Análisis de independencia de malla.

Para estimar la influencia del número de elementos, en el dominio computacional, sobre los resultados de simulación, se realizó un análisis de independencia de malla. Para ello, se generaron seis mallas estructuradas hexagonales, con oblicuidad entre 0.6 y 0.7, donde se incrementó de manera progresiva el número de elementos, tal como se muestra la Tabla 2. Como criterio de evaluación, se utilizaron las velocidades promedio del líquido en la zona de ascenso (U_{LR}) y descenso (U_{LD}) del biorreactor, así como, los valores de retención de fase gas (α_g). Además, se utilizaron las propiedades del fluido newtoniano (ρ=997kg·m^{-3} y μ=10^{-4}Pa·s), y la máxima velocidad superficial de la fase gas, es decir, $U_S = 0.61\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

TABLA 2. Número de elementos en el dominio computacional.

Malla	Número de elementos
1	25,304
2	55,009
3	153,909
4	251,264
5	525,595
6	1,255,610

La Figura 3 muestra los resultados para cada malla definida. Estos fueron normalizados respecto a sus correspondientes valores obtenidos con la malla más densa, es decir, los obtenidos con la malla No. 6, los cuales son $U^*_{LR} = 13.5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, $U^*_{LD} = 7.5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ y $\alpha^*_g = 0.05$. Los resultados sugieren que U_{LR}, U_{LD} y α_g son independientes del número de elementos a partir de la malla No. 4. Por lo tanto, esta malla garantiza la precisión numérica y, a la vez, mantiene el tiempo de cálculo lo más bajo posible. Así, el resto de simulaciones de este estudio se realizaron utilizando la malla de 251264 elementos.

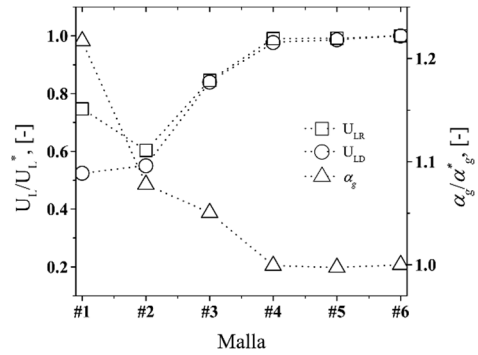


FIGURA 3. Análisis de independencia de malla.

3.2. Coeficiente volumétrico de transferencia de masa.

La Figura 4 muestra los valores experimentales y numéricos del coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno en función de la velocidad superficial de la fase gas y la concentración de CMC, los fenómenos de turbulencia fueron resueltos por el modelo κ–ε estándar. Se puede observar que el k_La aumenta al incrementar U_S independientemente del fluido en consideración. Sin embargo, el valor de k_La más alto para cada U_S se obtiene con agua y disminuye con el aumento en la concentración de CMC. Este efecto se puede atribuir a que el aumento de la viscosidad induce una reducción en la resistencia al transporte de masa [ver ecuación (2)]. Este resultado concuerdan con los valores experimentales de k_La reportados por Jiménez-González *et* al. [10].

Por otro lado, la máxima diferencia entre valores experimentales y numéricos de k_La, en este trabajo, es de 8.9%, el cual se obtuvo al utilizar la solución acuosa de CMC al 0.25%p/v. Esta diferencia es menor a los resultados obtenidos por Bach *et* al. [11], quienes proponen un método iterativo para el cálculo del diámetro de burbuja, y así determinar el k_La, este proceso implica un incremento en el número de simulaciones y en consecuencia el tiempo de cómputo.

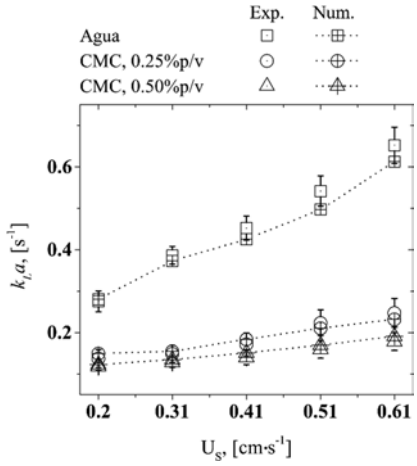


FIGURA 4. k_La como función de U_S y la concentración de CMC. La turbulencia fue representada por el modelo κ–ε estándar.

3.3.Efecto del modelo de turbulencia sobre el k_La.

Para evaluar el efecto de diferentes modelos de turbulencia, sobre el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno, se consideraron las propiedades del fluido no-newtoniano elaborado al 0.25%p/v de CMC en agua, esto debido a que fue el fluido que presento la mayor diferencia entre los valores experimentales y numéricos al utilizar el modelo κ–ε estándar.

En la Figura 5 se muestran los valores de k_La como una función de U_S obtenidos de las simulaciones realizadas con los modelos κ–ε Estándar, κ–ε RNG y κ–ε Realizable. De acuerdo con esta figura, el modelo que tiene una mejor aproximación con las mediciones experimentales es el modelo κ–ε Realizable, el cual presenta una diferencia máxima entre valores experimentales y numéricos del coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno menor al 7.0%.

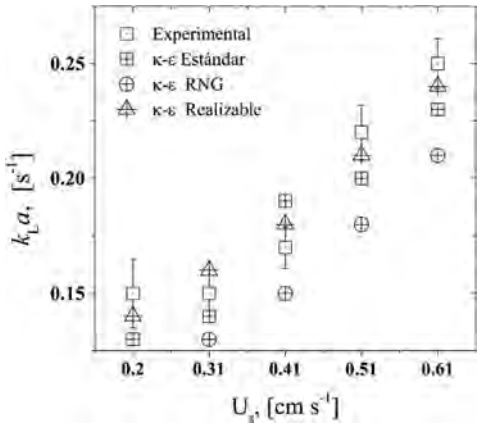


FIGURA 5. k_La como función de Us para los modelos κ-ε Estándar, κ-ε RNG y κ-ε Realizable. Los datos de esta figura fueron obtenidos con las propiedades reológicas de la solución acuosa de CMC al 0.25%p/v.

6. CONCLUSIONES

Se simuló el flujo tridimensional y transitorio de un reactor tipo airlift de loop interno. Con la finalidad de calcular el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno se evaluaron tres modelos de turbulencia: κ–ε Estándar, κ–ε RNG y κ–ε realizable. Los resultados numéricos fueron comparados con valores de k_La obtenidos de manera experimental. Los resultados mostraron tendencia similar entre valores experimentales y numéricos del coeficiente volumétrico de transferencia de masa. El modelo que mejor represento los valores experimentales del k_La fue κ–ε realizable, con una diferencia relativa máxima de 7.0%.

El uso de herramientas como la dinámica de fluidos computacional permite conocer el comportamiento local en el interior de biorreactores, lo cual es de gran ayuda para entender los fenómenos involucrados con la hidrodinámica y poder establecer criterios de diseño y operación de reactores y biorreactores en general.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo agradecen al Dr. Víctor Sánchez-Vázquez por su apoyo en las mediciones experimentales del coeficiente volumétrico de transferencia de masa.

REFERENCIAS

[1]. Lizardi-Jiménez M. A., Saucedo-Castañeda G., et al., *Simultaneous hexadecane and oxygen transfer rate on the production of an oil-degrading consortium in a three-phase airlift bioreactor*. Chemical Engineering Journal 187:160-165 (2012). 10.1016/j.cej.2012.01.114.

[2]. Bouaifi M., Hebrard G., Bastoul D., and Roustan M., *A comparative study of gas hold-up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in stirred gas–liquid reactors and bubble columns*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, vol. 40, no. 2, 97–111, 2001. 10.1016/S0255-2701(00)00129-X

[3]. Geankoplis C. J., *Transport processes and separation process principles*: *includes unit operations*. Prentice Hall Professional (2003). ISBN-13: 978-0131013674.

[4]. Marshall E. M. and Bakker A., *Computational fluid mixing*. Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice, vol. 1, p. 257, 2003. ISBN: 0-471-26919-0.

[5]. Moraveji M. K., Sajjadi B., Jafarkhani M. and Davarnejad R., *Experimental investigation and cfd simulation of turbulence effect on hydrodynamic and*

mass transfer in a packed bed airlift internal loop reactor, International Communications in Heat and Mass Transfer, vol. 38, no. 4, pp. 518–524, 2011. 10.1016/j.icheatmasstransfer.2010.12.033.

[6]. Bandyopadhyay, B., Humphrey, A.E. y Taguchi, H., *Dynamic measurement of the volumetric oxygen transfer coefficient in fermentation systems*. Biotechnol. Bioeng. 9, 533, 1967 10.1002/bit.260090408.

[7]. Higbie, R, *The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure*. Trans. AIChE 31, 365.

[8]. Bach C., Yang J., Larsson H., Stocks S. M., Gernaey K. V., Albaek M. O., and Kruhne U., *Evaluation of mixing and mass transfer in a stirred pilot scale bioreactor utilizing cfd*, Chemical Engineering Science, vol. 171, pp. 19–26, 2017. 10.1016/j.ces.2017.05.001.

[9]. Clift R., Grace J., and Weber M., *Bubbles, Drops, and Particles*. Dover Civil and Mechanical Engineering Series, Dover Publications, 2005.

[10]. Jiménez-González, A., Vargas-García, V., Lizardi-Jiménez, M.A. y Medina-Moreno, S.A, *Evaluación de coeficientes volumétricos de transferencia de hidrocarburos poliaromáticos y oxígeno en sistemas multifásicos (líquido-líquido y líquido-líquido-gas): Efecto de la carga volumétrica de solventes biocompatibles*. Revista Mexicana de Ingeniería Química. 14, 723, 2015.

[11]. Bach, C., Yang, J., Larsson, H., Stocks, S.M., Gernaey, K.V., Albaek, M.O. y Krühne, U, *Evaluation of mixing and mass transfer in a stirred pilot scale bioreactor utilizing cfd*. Chem. Eng. Sci. 171, 19. , 2017. 10.1016/j.ces.2017.05.001.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-103

Evaluación del impacto ambiental de la lixiviación in-situ en el ciclo del uranio

ADRIANA L. AGUILAR-DOMÍNGUEZ[1], FERNANDO DE LA TORRE AGUILAR[1], Y VERÓNICA ÁVILA-VÁZQUEZ[2]

[1]Unidad Académica de Estudios Nucleares, Universidad Autónoma de Zacatecas. Ciprés No. 10, Fracc. La Peñuela, Zacatecas, Zacatecas, C.P. 98060, México

[2]Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria De Ingeniería Campus Zacatecas. Blvd. del Bote 202 Cerro del Gato Ejido La Escondida, Col. Ciudad Administrativa, Zacatecas, Zacatecas, C.P. 98160, México

Autor de Correspondencia: Adriana Lizbeth Aguilar-Domínguez (e-mail: adyadom@gmail.com).

RESUMEN La generación de energía a través de la fisión nuclear ha sido considerada como una alternativa a la energía generada por los combustibles fósiles. Aunque no es considerada como energía renovable dado que su combustible, el uranio, no se regenera. Sin embargo, se ha establecido de forma general que la energía nuclear emite 4 veces menos CO_2 que la energía solar, 2 veces menos que la hidroeléctrica y la misma cantidad que la eólica. El Análisis de Ciclo de Vida (ACV) es una herramienta que permite evaluar los impactos de la minería del uranio mediante lixiviación in situ (ISL), el tipo de minería del uranio más usado en el mundo actualmente. Con este se puede identificar cuál de las etapas dentro de un proceso contribuye al deterioro ambiental y en la medida de lo posible proponer alternativas para reducir los impactos negativos. En este trabajo se realizó esta evaluación utilizando el software SimaPro 9.4.0.2 mediante el método ReCiPe 2016 v1.1 midpoint (H), considerando el inventario de ciclo de vida de un estudio realizado en las principales minas de ISL, obteniendo que el insumo que mayor impacto genera dentro de la lixiviación in situ del uranio es el diésel (usado en la operación de las bombas de inyección y para realizar la remediación del sitio) y, dentro de los 18 indicadores evaluados, los mayores impactos se encuentran dentro de la categoría de daños al ecosistema asociados a la eutrofización y ecotoxicidad marina y de agua dulce y en la categoría de daños a la salud humana son toxicidad cancerígena humana y la radioactividad los más representativos.

PALABRAS CLAVE: energía nuclear, impacto ambiental, ISL, SimaPro.

1. INTRODUCCIÓN

La energía nuclear proviene de la energía cinética de los núcleos, partículas y radiación que se generan a partir del proceso de la fisión nuclear, en el cual, partiendo de la absorción de un neutrón, se genera la división de un isótopo fisible (como el ^{235}U), partiéndose en núcleos más pequeños, neutrones y liberando radiación electromagnética. Los neutrones liberados permiten continuar causando más fisiones en una reacción en cadena controlada y sostenida dentro de un reactor nuclear. La alta energía cinética de los núcleos y de las partículas liberadas termina convirtiéndose en energía térmica en los materiales que componen al reactor.

El Uranio, de número atómico 92, forma parte de la serie de los actínidos. Se compone, principalmente, de dos isótopos: el ^{238}U, que tiene una abundancia natural del 99.27% y el ^{235}U con un 0.72%. Este último es el único isótopo natural del U que tiene alta probabilidad de fisionarse absorbiendo neutrones térmicos, haciéndolo el combustible nuclear por excelencia. Sin embargo, el ^{238}U es un isótopo fértil que puede utilizarse para generar ^{239}Pu que también es un isótopo físil (capaz de fisionarse) y puede ser usado como combustible nuclear. Ya que el U en su estado natural es un mineral que se encuentra en la corteza terrestre, es necesario llevar a cabo varias etapas hasta poder convertirlo en la forma en la que es más comúnmente usado como combustible: polvo comprimido de dióxido de uranio (UO_2). Además, como la abundancia natural del ^{235}U es muy baja, es necesario realizar un proceso de enriquecimiento que consiste en aumentar la fracción en masa del ^{235}U con respecto a la masa total de U hasta llegar a un intervalo del 3

al 5%. Una vez utilizado el combustible para generar energía, es importante considerar la posterior gestión de residuos nucleares en lo que se conoce como combustible gastado, que básicamente es combustible con una fracción en masa de ^{235}U disminuida, una variedad de radioisótopos generados por la fisión nuclear y elementos transuránicos como isotopos de Pu generados por la activación del ^{238}U. A los procesos involucrados en la preparación, uso, disposición y eventual reprocesamiento del combustible nuclear se les conoce como el ciclo de combustible nuclear. En particular, a las actividades involucradas en la preparación del combustible para su utilización en los reactores nucleares se le conoce como *Front End* y a las actividades que se realizan para el manejo y tratamiento del combustible nuclear después de su utilización se le conoce como *Back End* [1].

Dentro del *Front End* se encuentra la Minería y Molienda, que es de donde se obtiene el mineral de uranio de forma similar que otros recursos minerales, usando técnicas como: la minería subterránea, la minería a cielo abierto o la lixiviación in situ (ISL), esta última será explicada a continuación con mayor detalle.

La ISL es el método más usado mundialmente para la minería de uranio, con un 55% de producción [2] siendo Kazajistán el mayor productor de uranio en el mundo, seguido de Australia, Namibia y Canadá [3]. Este método consiste en la recirculación de agua oxigenada a través de pozos hasta alcanzar el depósito de uranio, en este intercambio se inyecta una solución de lixiviación (ácidos débiles o alcalinos como el ácido sulfúrico) para disolver el mineral y así poder bombear el óxido de uranio hacia afuera, produciendo directamente el concentrado de uranio (UCO) o "Yellowcake" (U_3O_8) [2].

El ISL ofrece diversas ventajas a la minería convencional como lo son la minimización en la alteración del suelo, una menor cantidad de residuos generados por el proceso de minería comparado con la minería convencional y la reducción de la exposición laboral a las operaciones peligrosas, tanto las mecánicas como la exposición a la radiación. Sin embargo, es importante considerar que entre los inconvenientes se encuentra el riesgo a la contaminación de acuíferos. Es importante subrayar que no todos los depósitos de uranio son adecuados para este método, se tiene que tomar en cuenta que sean arenas permeables o areniscas y es necesario que haya un lecho impermeable por arriba y debajo del depósito y por abajo del nivel freático, no deben existir fracturas en el lecho rocoso y se tiene que conocer el flujo del agua, asimismo, se tiene que tomar en cuenta que el depósito sea costo-efectivo [3, 4, 5].

Después de que la ISL ha sido completada, es importante realizar una remediación de los acuíferos para regresarlos a sus condiciones iniciales [3], con el objetivo de que el suelo y los acuíferos sean adecuados para los usos que se realizaban antes de la minería. Los procedimientos para realizarlo son descritos por el Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA, por sus siglas en inglés) [6].

Las etapas posteriores de preparación son la conversión (U_3O_8 a UF_6), el enriquecimiento, ya que la mayoría de los reactores nucleares necesitan una concentración de ^{235}U de entre 3-5% para mantener las reacciones nucleares de forma sostenida (criticidad) y, finalmente, la fabricación de combustible que en su mayoría son pellets de polvo de UO_2 comprimido que se insertan en barras con aleaciones de Zr o acero inoxidable, estas barras se disponen en arreglos geométricos diseñados para facilitar los procesos de fisión y control del reactor [1].

1.1. En búsqueda de la sustentabilidad en el ámbito nuclear: Análisis de Ciclo de Vida (ACV)

Es importante reconocer que las instituciones y organismos internacionales que regulan el uso de la energía nuclear están constantemente en la búsqueda de la sustentabilidad, competitividad económica, seguridad y fiabilidad, así como la resistencia a la proliferación, los cuales son objetivos principales del Foro Internacional de Generación IV [7].

Teniendo en cuenta el objetivo de sustentabilidad, se consideró importante realizar un ACV al ser una herramienta de gestión ambiental universalmente aceptada con una base sólida para poder analizar el desempeño ambiental en los sistemas energéticos nucleares [8]. La importancia de esta herramienta se debe a que existe una metodología estandarizada por la norma internacional ISO 14040:2016 para realizar la evaluación de impacto ambiental de cualquier proceso e identificar las oportunidades de mejora aportando información para la toma de decisiones en la planificación estratégica evadiendo la arbitrariedad [9].

En este trabajo se presenta un ACV de la minería por ISL que representa la primera parte de un ACV más profundo para evaluar el impacto ambiental de la fabricación del combustible nuclear en el *Front End* y estimar la competitividad del uranio sobre otras fuentes de energía

como las renovables y el torio, sobre el que ha regresado el interés para su uso como combustible nuclear.

3. METODOLOGÍA

El ACV de la etapa de lixiviación in-situ se realizó siguiendo la metodología establecida por la ISO 14040:2006 que se muestra en la Figura 1.

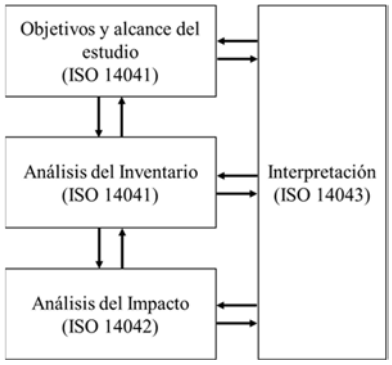


FIGURA 1. Metodología establecida por ISO 14040:2006 para realizar un ACV.

Como herramienta de cálculo se utilizó el software SimaPro versión 9.4.0.2 Analyst. Dentro de éste, se seleccionó Ecoinvent v3 al ser la base de datos más utilizada debido a su amplio conjunto de datos en diversos sectores que describen los inventarios de ciclo de vida de cada producto [10]. El método seleccionado fue ReCiPe v1.07 midpoint (H) 2016 [11, 12].

3.1. Objetivos y alcance del estudio

El objetivo del estudio fue calcular el impacto ambiental de la obtención de U_3O_8 o "yellowcake" a través de minería por ISL considerando como unidad funcional 1 kg de este material, con el fin de estimar la competitividad del uranio sobre otras fuentes de energía como las renovables y el torio.

Se consideraron las 18 categorías de impacto para punto medio que establece el método ReCiPe 2016: cambio climático, agotamiento del ozono estratosférico, radiación ionizante, aumento del ozono troposférico (salud humana y ecosistemas), generación de partículas finas (PM 2.5), acidificación terrestre, eutrofización marina y de agua dulce, ecotoxicidad terrestre, marina y de agua dulce, toxicidad carcinogénica y no carcinogénica, uso de suelo, escacez de recurso mineral y fósil y consumo de agua.

3.1.1 Delimitación del alcance

Las etapas comúnmente consideradas en *Front End* del ciclo del uranio se muestran en la Figura 2, donde se encuentra delimitado el sistema completo.

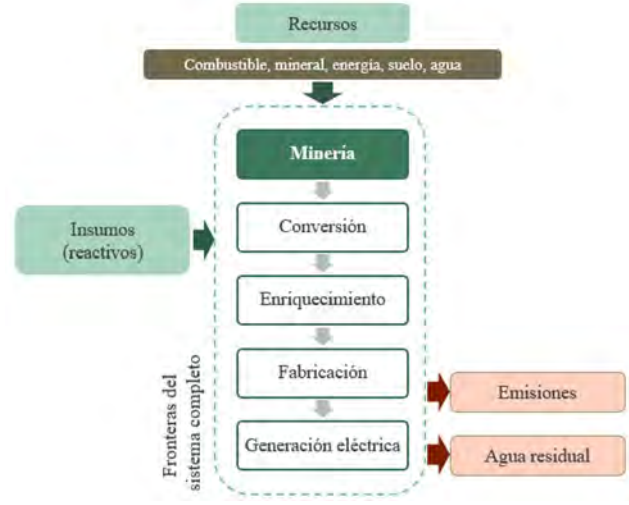


FIGURA 2. Ciclo del conversión del uranio a combustible nuclear (*Front End*).

En el caso de este trabajo, se delimitó el ACV a la primera etapa del ciclo del uranio, la minería (Figura 3). La minería por ISL sólo implica dos subetapas considerando que se está tomando en cuenta solamente lo necesario para generar el combustible nuclear para generación de energía en reactores y la remediación requerida [6]. Es importante resaltar que no se considera la construcción o desmantelamiento de las instalaciones, sino solamente los insumos necesarios para recuperar el mineral (flujo de producto) [4].

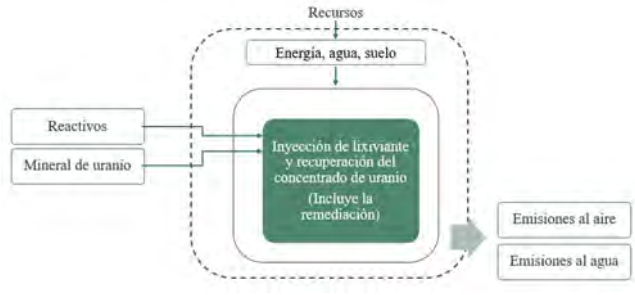


FIGURA 3. Identificación de los límites del sistema para el ACV.

En esta parte del sistema, la extracción del mineral implica un lixiviante (reactivos) para la inyección al mineral de uranio que se ha analizado que existe bajo las circunstancias necesarias para ser explotado por este método de minería. Los recursos necesarios en esta etapa se dividen en:

1) Energía: el combustible necesario para activar las bombas de proceso, que generalmente es el diésel.
2) Suelo: se consideró la transformación del suelo por kg de U_3O_8.

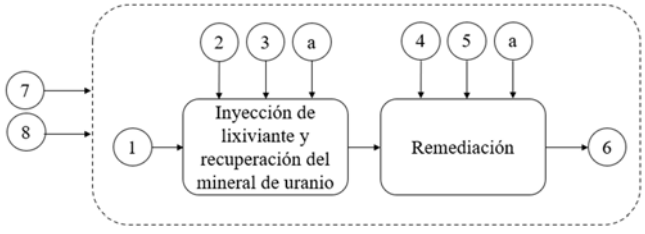
Para el caso de la remediación, que consiste en limpiar los acuíferos con agua hasta que se alcanzan las concentraciones adecuadas. En este caso, los recursos que fueron considerados son:

1) Energía: combustible necesario para el bombeo del agua
2) Agua descarbonizada: que se necesita para reducir las concentraciones de contaminantes en los acuíferos
3) Suelo: para regresar el lugar a sus condiciones iniciales

Posteriormente se consideraron las emisiones que se van a generar al agua y aire, principalmente en el proceso de la inyección y recuperación del concentrado de uranio (o Yellowcake), considerando que el uso de suelo ya está dentro de los recursos utilizados.

3.2. Análisis del Inventario de Ciclo de Vida (ICV)

La información utilizada en el inventario de ciclo de vida debe ser precisa, confiable y consistente. Para realizar esta etapa se deben recopilar datos y establecer los límites del sistema considerando las entradas y salidas específicas en cada etapa o subetapa (Figura 4).



1. Mineral de uranio
2. Ácido sulfúrico (H_2SO_4)
3. Acero inoxidable (pozos)
4. Agua descarbonizada
5. Transformación (recuperación de material)
6. Yellowcake (U_3O_8)
7. Transformación del sitio (pozos generados)
8. Ocupación del mineral

a. Energía utilizada (diésel)

FIGURA 4. Diagrama de proceso de la ISL.

Aunque el ideal es obtener información primaria (i.e. mediciones directas, modelos o información de los fabricantes), esta se puede reemplazar por fuentes secundarias (promedios, base de datos con ICV o de reportes y periódicos científicos).

Por lo tanto, si se tiene en cuenta que, tanto los ICV como el uso de la energía nuclear son campos especializados y complejos y, por esta razón, la información no está ampliamente disponible, es difícil realizar mediciones directas y el acceso es más reservado. Sin embargo, los reportes científicos pueden brindar una perspectiva útil y confiable en ausencia de datos más específicos.

Para este trabajo se decidió utilizar un reporte del ICV de la ISL realizado por Doka, G. [4], ya que este incluye la información de los principales productores de uranio que utilizan este método (Kazajistán y Australia) y ésta se encuentra respaldada por el Paul Scherer Institute (PSI). Además, la información dentro de este reporte ha sido recopilada de fuentes confiables como la World Nuclear Association, la IAEA y artículos científicos publicados en revistas indexadas, así como reportes como el Red Book (recursos, producción y demanda de uranio) y se ha seguido la metodología establecida por Goedkoop et al. [11] para realizar el inventario de ciclo de vida utilizando los indicadores de ReCiPe 2008. A continuación, en la Tabla 1, se presenta la información ordenada del ICV de la ISL ya mencionado, considerando que el producto principal de este proceso es 1 kg de U_3O_8 (para más información consultar [4]).

TABLA 1. Entradas y salidas de cada etapa del proceso.

Etapas	Entradas	Salidas
Inyección y recuperación	Mineral de uranio, ácido sulfúrico, acero inoxidable, diésel, transformación del sitio (pozos), ocupación del mineral.	^{222}Rn (aire). SOx, NOx, PO_4^-, Cl^-, B, Fl^-, Cr (IV), Na^-, Mo, Ar^- Se, K^- y trazas de otros elementos (acuíferos).
Remediación	Agua descarbonizada, transformación (recuperación del material), diésel.	SOx, NOx (combustible).

Para este caso, es necesario recalcar que, aunque se está realizando una identificación más clara de las etapas que conforman la información obtenida por Doka, G. [4], dicho inventario está realizado para el sistema completo, dado que la remediación es un proceso fundamental para evitar mayores riesgos a la salud humana y al ecosistema y sólo es necesaria porque se realizó una alteración por la ISL. Sin

embargo, es importante considerar cada proceso dentro de la etapa principal para poder identificar y evaluar la información obtenida con mayor precisión.

Tomando en cuenta lo anterior, no es posible realizar una separación de estas etapas dado que las emisiones calculadas por el modelo de Doka G. [4] son para el sistema completo (considerando una ISL durante 2 años y la posterior remediación de 5 años), por lo que en este trabajo se realizó un análisis de impactos considerando la delimitación establecida en la Figura 3.

4. RESULTADOS

Como se mencionó anteriormente, el análisis de impacto fue realizado con el software SimaPro, considerando la información del ICV de Doka G [4] para la ISL, obteniendo el análisis de impacto normalizado que se muestra en la Figura 5.

La caracterización ayuda a cuantificar las intervenciones asociadas en el paso anterior, este proceso consiste en evaluar la relevancia de las entradas y salidas del proceso utilizando factores de caracterización (tomando en cuenta las categorías de impacto seleccionadas). Éstos se estiman considerando el efecto al ambiente que tendría un compuesto al ser liberado comparado con la unidad base de la categoría de impacto (i.e. 1 kg de metano es equivalente a emitir 28 kg de CO_2) [11]. Sin embargo, la normalización ayuda a entender mejor la importancia relativa y magnitud de los resultados considerando cada insumo y el producto final. Resulta más sencillo revisar inconsistencias y comunicar la información [14].

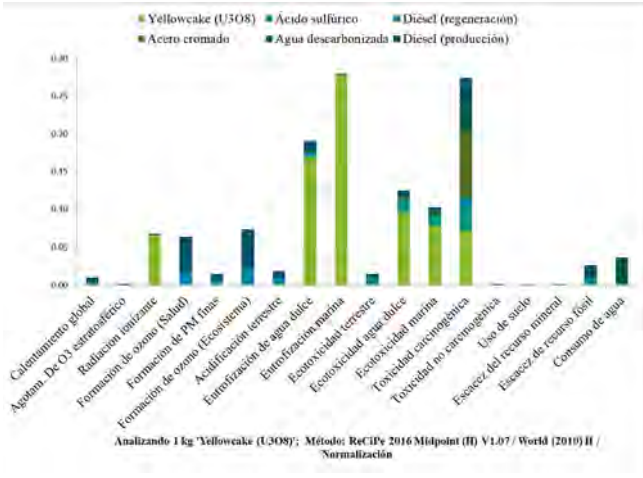


FIGURA 5. Análisis de impacto normalizado de la ISL de uranio.

Se puede observar en este análisis de impacto normalizado (Figura 5) que los mayores impactos ambientales se encuentran divididos en la eutrofización y ecotoxicidad marina y de agua dulce, la toxicidad carcinogénica y la radiación ionizante.

Lo anterior se explica con los datos de la caracterización, dado que ésta arroja datos cuantitativos que pueden ser referencia para evaluar las categorías de impacto que se describen con mayor importancia relativa en el proceso ya que, aunque haya una mayor cantidad en el impacto de una categoría, su importancia relativa no es la misma.

Como ejemplo, se puede tomar la categoría de "Radiación Ionizante" que registra un potencial de radiación ionizante de 32.4 kBq Co-60 eq (la aportación en cantidad más alta de los elementos registrados en la Tabla 2). Sin embargo, al normalizar estos datos, se puede observar en la Figura 5 que es el que menor importancia relativa tiene respecto a las demás categorías, es decir, contribuye en menor medida al impacto ambiental. Estos resultados van a depender del escenario elegido en el método utilizado (ReCiPe midpoint H) y el factor de caracterización que se utiliza para cada categoría de impacto, además del marco temporal que en este escenario es de 100 años [13].

Por lo que, para poder visualizar la aportación cuantitativa de las categorías con mayor impacto y poder entender su importancia se presentan en la Tabla 2 las cantidades calculadas y las unidades relacionadas a cada indicador.

TABLA 2. Caracterización de las categorías con mayor impacto en el ACV de la ISL de uranio.

Categoría de impacto	Cantidad	Unidad
Toxicidad carcinogénica	2.82	kg 1,4-DCB eq
Radiación ionizante	32.4	kBq Co-60 eq
Ecotoxicidad marina	4.45	kg 1,4-DCB eq
Ecotoxicidad de agua dulce	3.13	kg 1,4-DCB eq
Eutrofización marina	1.28	kg N eq
Eutrofización de agua dulce	0.123	kg P eq

Unidades: kg 1,4-DCB eq, reportado como potencial de toxicidad humana o ecotoxicidad marina y de agua dulce (kg 1,4-diclorobenceno equivalente); kBq Co-60 eq, reportado como potencial de radiación ionizante ^{60}Co equivalente en el aire); kg N eq y kg P eq, representa el potencial de eutrofización en agua marina y dulce, respectivamente (emisión de nitrógeno equivalente a aguas marinas y de fósforo equivalente a aguas dulces).

Es importante resaltar que, para las interpretaciones de este tipo de resultados, es necesario considerar cada insumo utilizado y no sólo el producto final, ya que todos los

compuestos utilizados y generados van a tener emisiones de materiales que pueden causar más daños que el proceso como tal.

Por ejemplo, comenzando con aquellas categorías de impacto que derivan en daños a la salud humana, en el análisis de impacto se observa que la toxicidad carcinogénica, indicada por kg 1,4-DCB (1,4-diclorobenceno equivalente), está relacionada con el uso del acero cromado que se utiliza para los pozos y por el proceso de obtención del Yellowcake. Lo anterior debido a la contribución que tiene el Cromo VI (Cr^{VI}) para ambos procesos (0.828 y 0.71 kg 1,4-DCB eq, respectivamente). Este compuesto es considerado tóxico y altamente soluble, siendo un contaminante importante para el ambiente. Y existen estudios que relacionan su consumo con cáncer de estómago y pulmón. Además de ser un sensibilizante de piel [15] y según la EPA (Environmental Protection Agency) está clasificado dentro del Grupo A como un carcinógeno con ruta de exposición mediante inhalación, por lo que el efecto crítico se encontraría en el sistema respiratorio [16].

En la Figura 6 se muestra que el insumo que ocasiona mayor impacto en esta categoría es el acero cromado. Aquí es necesario resaltar que a pesar de que la aportación al impacto es de 0.912 kg 1,4-DCB eq, también está dada por otros elementos que pueden ser tóxicos como el níquel, mercurio, arsénico y otros, que suman a la cifra anteriormente dada sobre la aportación del Cr^{VI}.

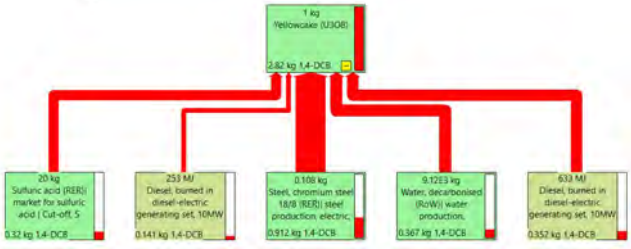


FIGURA 6. Contribución de impactos por insumos a la toxicidad carcinogénica humana.

En el caso de la radiación ionizante, se puede observar que el principal contribuyente sería la obtención del Yellowcake. Esto es dado a la liberación de ^{222}Rn que es un gas radioactivo que proviene de la cadena de decaimiento natural del ^{238}U, se considera un contaminante importante ya que en concentraciones altas (tales como en minas) causa graves problemas a la salud al ser inhalado dado su decaimiento alfa. Una vez en los pulmones, las partículas alfa que emite, causan daño al tejido y aumentan considerablemente el riesgo de cáncer de pulmón. Es necesario subrayar que las dosis consideradas en el análisis de Doka, G. [4] fueron medidas por la exposición de los empleados en la mina, ya que estas emisiones no afectan al público en general. En este modelo, se consideró que, en Beverly, Australia la dosis promedio fue de 0.68 mSv/año (miliSievert por año) [4], esta dosis no supera las dosis recomendadas para el POE (Personal Ocupacionalmente Expuesto) por el ICRP que es de 50 mSv/año. Sin embargo, es importante mantener la protección radiológica para que la exposición del POE sea siempre la mínima.

En esta categoría es importante considerar la fuente principal de radioactividad es la liberación de ^{222}Rn durante el proceso de extracción del Yellowcake que representa un 96% del total. Sin embargo, en la Figura 7 se puede observar que el diésel y el ácido sulfúrico (H_2SO_4) son los insumos que secundarían en aportación.

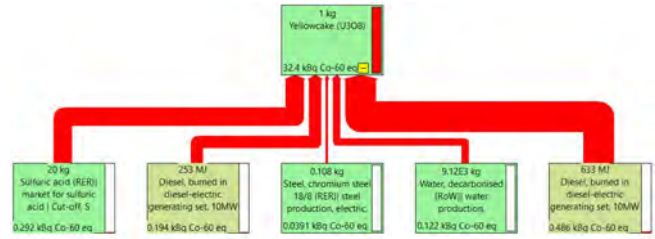


FIGURA 7. Contribución de impactos por insumos a la radiación ionizante.

Por otro lado, en las vías de daños al ecosistema, se encuentran las categorías de ecotoxicidad en cuerpos marinos y agua dulce. Este indicador se mide considerando la misma unidad que en la toxicidad humana, pero en este caso representa el cambio en el incremento de la fracción de especies potencialmente desaparecidas (PDF) debido al cambio de la concentración de un químico [17]. Para este ACV se tiene que el compuesto que más impacta en ambas categorías de impacto es el Vanadio (V) con una aportación del 63% con respecto al total, derivada de las emisiones generadas por la obtención del Yellowcake.

El V es un elemento que se encuentra comúnmente en suelos rocosos, acuíferos, combustibles fósiles y organismos vivos, considerando entonces una concentración en la corteza terrestre (en suelos) de aproximadamente 100 mg/kg. En aguas marinas se tienen concentraciones de 1.8 µg/L y en agua dulce por debajo de 1 µg/L [18]. En este trabajo se consideran emisiones de uranio de 34,960 µg V/kg U_3O_8 que pueden ser liberadas tanto a la atmósfera (contaminando suelos y aguas superficiales) como a los acuíferos que pasan por el terreno donde se está realizando la ISL. Aunque este compuesto es importante para varios procesos biogeoquímicos, una concentración alta (que exceda 1 mg V/L) puede ser tóxica para los animales, reduciendo las especies [19].

Como se puede observar en la Figura 8 el insumo que contribuye en mayor medida a la ecotoxicidad marina y de agua dulce, es el H_2SO_4 con un 13% del total para ambas categorías. No obstante, esta aportación no está dada principalmente por el V (aun siendo el mayor contribuyente a esta categoría), sino por el Cu (cobre) que es un insumo que se utiliza durante la producción del H_2SO_4 y que es emitido al ambiente según se encuentra registrado en la base de datos de Ecoinvent 3.8.

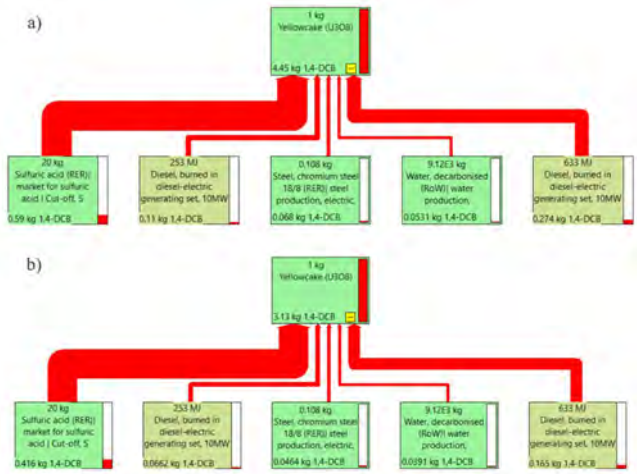


FIGURA 8. **Contribución de impactos por insumos a la ecotoxicidad marina (a) y de agua dulce (b).**

Otras categorías identificadas son la eutrofización marina y de agua dulce debido principalmente a las emisiones generadas en el proceso de ISL.

La eutrofización se refiere al incremento o aporte de nutrientes en sistemas acuáticos, aumentando la proliferación de algas o fitoplancton causando condiciones anóxicas debido a la falta de oxígeno, lo que provoca un descenso en la calidad de agua. La aportación a las emisiones en el proceso de la ISL para la eutrofización fue considerada a partir de la emisión de fosfatos (PO_4^-) y nitratos (NO_3^-) con un valor de 0.555 g PO_4^-/kg U_3O_8 y 4.449 kg NO_3^-/kg U_3O_8 [4]. Considerando que en una explotación minera por ISL no solamente se generarán pocos kg de U_3O_8 es prominente considerar que estas emisiones registradas sean controladas y resueltas tanto en el momento de la lixiviación como en la remediación.

Sin embargo, es importante considerar que el insumo que mayormente contribuye al proceso de eutrofización marina es el agua descarbonizada y para la eutrofización de agua dulce es el diésel (Figura 6).

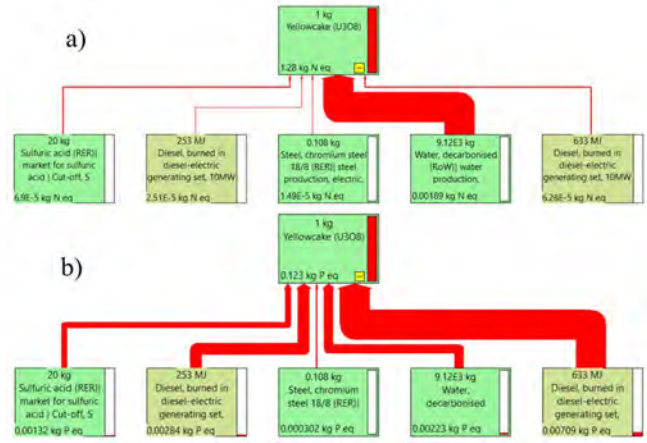


FIGURA 9. **Contribución de impactos por insumos a la eutrofización marina (a) y de agua dulce (b).**

Para la ISL es importante realizar pruebas previas a la calidad de agua con la finalidad restaurar y estabilizar los acuíferos al terminar las actividades. En un reporte de la IAEA donde se presentan las operaciones de restauración y estabilización en el Ruth Site en Wyoming, EUA se presentan los datos de calidad del agua iniciales y los obtenidos después de las actividades de lixiviación [20], en este reporte no se observan mediciones de fosfatos (PO_4^-) o nitratos (NO_3^-) o alguna variante, lo que es importante resaltar, ya que las actividades antropogénicas han ocasionado un desbalance que ha traído problemas importantes a la calidad del agua en todo el mundo.

Un aspecto que tomar en cuenta es que la eutrofización también puede causar descensos en las poblaciones de la vida acuática debido a que ésta causa hipoxia, lo que estaría relacionado con la ecotoxicidad que se abordó previamente.

Asimismo, puede estar relacionada con la salud humana en el sentido que, al haber una alta generación de algas, no solamente altera la vida marina, sino que puede producir toxinas que pueden ser dañinas para la salud humana.

Finalmente, es importante recalcar que el diésel es el producto que se presenta en la mayoría de las categorías de impacto, es decir, es el insumo con mayores contribuciones al impacto ambiental general del proceso de ISL.

5. CONCLUSIONES

Al haber realizado el ACV de la minería de uranio mediante ISL se obtuvieron los impactos ambientales más importantes a través de indicadores establecidos por ReCiPe 2016, las

categorías de impacto que tuvieron mayor contribución fueron la eutrofización y ecotoxicidad marina y de agua dulce, la toxicidad carcinogénica y la radiación ionizante. Estas categorías se pueden dividir en daños a la salud humana y al ecosistema. Los compuestos encontrados que pueden causar daño a la salud humana fueron el Cr^{VI} y la emisión radioactiva del ^{222}Rn debido a sus características de riesgo carcinogénico.

En el caso de los ecosistemas, los principales elementos, derivados del proceso ISL y sus insumos, que son capaces de modificar los ciclos biogeoquímicos fueron el V y el exceso de nutrientes.

Las recomendaciones son las siguientes:

- Debido a que el Cr^{VI} se encuentra principalmente en el acero de los pozos, se recomienda seleccionar otro material que sea resistente a la inyección de H_2SO_4 que contenga menos Cr o no lo contenga, para reducir la disolución de este en los acuíferos.
- Para el caso de la radiación ionizante, se recomienda mantener y monitorear los sistemas de seguridad radiológica, así como vigilar el uso del equipo de protección, principalmente en las vías respiratorias, para reducir el contacto al mínimo con el ^{222}Rn del POE.
- Considerando que la eutrofización para cuerpos de agua ocasiona generalmente la pérdida de especies, se establece también en este punto la categoría de impacto de ecotoxicidad en cuerpos de agua, siendo fundamentalmente importante gestionar y mitigar adecuadamente las soluciones de lixiviación para reducir los riesgos de eutrofización. Asimismo, implementar barreras físicas y químicas que prevengan la contaminación de cuerpos de agua y, además, realizar seguimiento continuo de la calidad de agua para detectar variaciones.
- Buscar fuentes alternativas de energía que puedan dar el mismo rendimiento que el diésel, con la finalidad reducir su consumo.

Al realizar el ACV de la ISL se pudieron distinguir las principales áreas de oportunidad de mejora dentro del proceso, además de ubicar los compuestos o elementos que generan los principales daños y así poder planificar y gestionar la obtención del Yellowcake con mayor compromiso ambiental.

AGRADECIMIENTOS

La autora Adriana L. Aguilar-Domínguez agradece al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONHACYT) por la beca otorgada para sus estudios de maestría.

REFERENCIAS

[1]. E. Greenspan, *Encyclopedia of Nuclear Energy*, Elsevier, 2021.
[2]. World Nuclear Association, «*World Uranium Mining Production*» Mayo 2023. [En línea]. Disponible: https://world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/mining-of-uranium/world-uranium-mining-production.aspx.
[3]. NEA, «*Uranium 2022: Resources, Production and Demand*» OECD Publishing, París, 2023.
[4]. G. Doka, «*Life Cycle Inventory of generic uranium in-situ leaching*» Paul Scherer Institute, Zürich, 2011.
[5]. J. S. Morrell y M. J. Jackson, *Uranium Processing and Properties*, Nueva York: Springer, 2013.
[6]. IAEA, «*Guidebook on environmental impact assessmet for in situ leach mining projects*» IAEA, Viena, 2005.
[7]. GEN IV International Forum, «*Annual Report*» NEA, 2021.
[8]. F. Pomponi y J. Hart, «*The greenhouse gas emissions of nuclear energy – Life cycle assessment of a European pressurised reactor*» Applied Energy, vol. 290, p. 116743, 2021.
[9]. ISO 14040:2006, «ISO 14040:2006(es) Gestión ambiental — Análisis del ciclo de vida — Principios y marco de referencia».
[10]. Ecoinvent, «*Ecoinvent v3.8*,» 2021. [En línea]. Disponible: https://ecoinvent.org/the-ecoinvent-database/data-releases/ecoinvent-3-8/#1610466712441-9948416b-c529.
[11]. M. A. Antón Vallejo, «Utilización del análisis de ciclo de vida en la evaluación del impacto ambiental del cultivo bajo Invernadero Mediterráneo,» Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, 2004.
[12]. M. Goedkoop, R. Heijungs, H. MAJ., A. De Schryver, S. J. y R. van Zelm, «*ReCiPe 2008: a life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and endpoint levels. First edition. Report i: characterization*» Ruimte en Milieu, Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, The Netherlands, 2009.
[13]. RIVM, «*ReCiPe 2016 A harmonized life cycle impact assessment*» National Institute for Public Health and the Environment, The Netherlands, 2016.

[14]. J. B. Guinée, «*Handbook on Life Cycle Assessment.*» Operational Guide to the ISO Standards, Dordrecht, Paises Bajos: Kluwer Academic Publishers, 2002.

[15]. Yangjian Cheng, Hoi-Ying Holman, Zhang Lin, «*Remediation of Chromium and Uranium Contamination by Microbial Activity*» Elements, vol. 8, nº 2, pp. 107-112, 2012.

[16]. EPA, «*Chromium (IV)*» IRIS, 1998. [En línea]. Available: https://iris.epa.gov/ChemicalLanding/&substance_nmbr=144. [Último acceso: 27 Junio 2023].

[17]. Huijbregts, M.A.J., Steinmann, Z.J.N., Elshout, P.M.F. et al., «*ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level*» Int J Life Cycle Assess, vol. 22, pp. 138-147, 2017.

[18]. J. P. Gustafsson, «*Vanadium geochemistry in the biogeosphere–speciation, solid-solution interactions, and ecotoxicity*» Applied Geochemistry, vol. 102, pp. 1-25, 2019.

[19]. E. Hans-Fajerska, A. Wiszniewska y I. Kaminska, «*A Dual Role of Vanadium in Environmental Systems—Beneficial and Detrimental Effects on Terrestrial Plants and Humans»* Pkants (Basel), vol. 10, nº 6, p. 1110, 2021.

[20]. IAEA, «*In situ leaching of uranium: technical, environmental and economic aspects*» IAEA , Austria, 1989.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-104

Análisis energético de una central térmica ultra supercrítica de 1000 MW

A. HERNÁNDEZ DE LA CRUZ[1*], R. LUGO LEYTE[1], A. TORRES ALDACO[1], L. E. MENDEZ CRUZ[2] AND M. SALAZAR PEREYRA[2]

[1] Área de Ingeniería en Recursos Energéticos, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco 186, Iztapalapa, CDMX, 09340, México.

[2] Tecnológico Nacional de México/ TES de Ecatepec. División de Ingeniería Mecánica, Mecatrónica e Industrial, Av. Tecnológico S/N Colonia Valle de Anáhuac,55210, México

Autor de Correspondencia: Arturo Hernández de la Cruz (e-mail: cbi2163010671@titlani.uam.mx).

RESUMEN En este trabajo se realiza un análisis energético a una central térmica ultra supercrítica (USC), la central que se estudia es la planta Jiaxing que se encuentra en la República Popular de China, en el distrito de Jiaxing, esta utiliza como combustible carbón pulverizado. La configuración de la central térmica se basa en un ciclo Rankine regenerativo con recalentamiento, el tren de calentamiento está integrado por siete calentadores cerrados y uno abierto. El flujo de vapor se genera mediante la caldera ultra crítica, la cual se compone de un economizador, sobrecalentador y un recalentador, en ésta no hay un evaporador. Con el análisis energético se determinan a los parámetros de desempeño como: trabajo motor, calor suministrado, eficiencia térmica, flujo de combustible, el consumo específico de combustible, consumo térmico unitario y consumo específico de vapor, para generar una potencia de 1,000 MW. El análisis energético se basa en las condiciones de operación reales de dicha central, presión y temperatura del vapor vivo, presión de recalentamiento, presión de condensación, presiones de extracción en las secciones de las turbinas de vapor y la eficiencia isoentrópica de cada expansión de las turbinas de vapor y de las bombas, los cuales se obtienen con base al balance térmico de dicha central. Los resultados muestran que, la central ultra supercrítica genera un trabajo motor de 1,390.91kJ/kg, requiere un flujo másico de vapor de 735.89 kg/s y tiene un consumo térmico unitario de 7,114.62 kJ/kWh.

PALABRAS CLAVE: Análisis energético, central ultra supercrítica, eficiencia térmica, potencia.

1. INTRODUCCIÓN

La generación de energía a partir de combustibles fósiles ha sido una práctica común durante más de un siglo. Los combustibles fósiles, como el carbón, el petróleo y el gas natural, han sido una fuente confiable y asequible de energía para las industrias y hogares de todo el mundo. Considerando la intensificación de los problemas medio ambientales en la actualidad, así como la alta demanda de energía a nivel global, una de las alternativas que se ha planteado para generar energía radica en avanzar en la creación de plantas de generación de potencia de alto desempeño a partir del carbón, las cuales sean altamente capaces, con parámetros de operación elevados, mínima contaminación y un nivel de eficiencia destacado; a estos sistemas de potencia se les conoce como Centrales Ultra Supercríticas [1]. Sheng Su et al (2017) establecen que, para aumentar la eficiencia de una unidad de potencia, la tecnología ultra supercrítica se está desarrollando en países como E.E.U.U, China y la Unión Europea, con la finalidad de crear ciclos de potencia con condiciones de vapor vivo de 350 bar y 700°C para alcanzar eficiencias arriba del 50% [2]. Por otra parte, Yongping Yang et al (2015) mencionan que, China es el mayor productor y consumidor de carbón en el mundo y hasta el día de hoy el carbón domina la generación de energía del país. Por consiguiente, tiene el mayor número de centrales ultra supercríticas instaladas, que contribuye con más del 50% de la generación total de energía eléctrica en el país [3]. En general, la eficiencia térmica y la generación de potencia de un ciclo de vapor ultra supercrítico está influenciada por los parámetros de vapor y el diseño del proceso del sistema regenerativo; es decir, el análisis paramétrico y la optimización de procesos del ciclo de vapor son un enfoque importante para mejorar la eficiencia térmica de las centrales eléctricas [4]. Finalmente, S. Spatolero et al (2014).

Establecen que, para mejorar la eficiencia de una central eléctrica alimentada con carbón, un diseño de proceso óptimo de un cierto número de calentadores en el tren de calentamiento puede mejorar de manera efectiva la eficiencia térmica de las centrales eléctricas [5]. Los trabajos antes mencionados se basan en el análisis de la primera ley de la termodinámica, es decir, en métodos basados en la energía. En este método, todas las formas de energía se consideran equivalentes. La energía entra y sale de un sistema junto con diferentes caminos de flujo de masa, transferencia de calor y trabajo; la pérdida de la calidad de la energía no se tiene en cuenta [6]. Por lo tanto, las centrales ultra supercríticas desempeñan un papel importante como nuevas unidades alimentadas con carbón, en la reducción del consumo de carbón para la generación de electricidad y la conservación de los recursos de carbón en todo el mundo. A diferencia de las centrales térmicas convencionales, las centrales ultra supercríticas operan a temperaturas y presiones por encima del punto crítico (Presión de 221.15 bar y temperatura de 374.15°C), en donde las presiones que pueden operar en el rango ultra supercrítico son mayores a 221 bar y menores a 280 bar y temperaturas en el rango de los 540°C y 700°C, lo que les permite obtener una mayor eficiencia en la conversión de combustible en energía eléctrica [7].

El ciclo de Rankine regenerativo es la base de las centrales eléctricas de carbón. El fluido de trabajo (agua) absorbe el calor de los gases de combustión y se convierte en vapor supercrítico en la caldera ultra crítica. El vapor de alta temperatura y presión se expande posteriormente a través de una turbina de vapor, que convierte la energía en trabajo mecánico para impulsar un generador eléctrico y producir electricidad. Finalmente, el vapor al final de la expansión en la turbina de baja presión se condensa en un condensador y se bombea de nuevo a la caldera, repitiendo el ciclo. En una central ultra supercrítica, las presiones ultra críticas con la cual opera la planta juegan un papel importante, ya que, es indispensable poder analizar el cambio de fase del agua en las paredes de agua y los cabezales, debido a que va a existir un cambio brusco de líquido comprimido a vapor supercrítico, esto quiere decir que el agua opera como un fluido supercrítico, lo que implica que no hay una distinción clara entre agua líquida y vapor supercrítico en el proceso. Ultra supercrítico es un término comercial ampliamente utilizado, lo que significa supercrítico más avanzado que supercrítico general [8]. En la Tabla 1 se presenta el efecto de los parámetros de vapor en la eficiencia térmica de las plantas de carbón pulverizado y el consumo específico de carbón para generar un kWh, desde condiciones subcríticas, hasta condiciones ultra supercríticas, la eficiencia térmica aumenta aproximadamente entre un 4% y un 6% entre cada ciclo, además de una notable disminución del consumo de combustible al aumentar estos parámetros. Es posible aumentar la eficiencia térmica de la planta un punto porcentual por cada aumento de 20°C en la temperatura del vapor vivo, esto se logra con la implementación de mejores materiales en la caldera ultra crítica y en la turbina de alta presión para garantizar la seguridad y las mejores condiciones de operación de las centrales ultra supercríticas. La transición a parámetros de vapor supercrítico fue promovida por los éxitos en la creación de nuevos materiales, el aumento de los precios del combustible y las nuevas regulaciones sobre la reducción de emisiones de gases tóxicos (NOx y SO_2) y de "efecto invernadero" (CO_2) en la atmósfera como resultado desde 1990 [9].

TABLA 1. Efecto de los parámetros del vapor en la eficiencia térmica de las centrales de carbón pulverizado.

Ciclo de Vapor	Condiciones de operación temperatura y presión (°C y bar)	Eficiencia térmica (%)	Consumo específico de carbón $kg_{carbón}$/kWh
Subcrítico	≤540 y < 221	35 - 41	≥ 0.380
Supercrítico	540 – 580 y 221 – 240	38 – 44	0.380 – 0.340
Ultra Supercrítico	580 – 620 y 240– 285	45-51	0.340- 0.320

En la Figura 1 se muestra la central ultra supercrítica de Jiaxing, que consta de una caldera ultra crítica con un recalentamiento; se tiene un arreglo de una turbina de vapor ultra supercrítica que consta de una turbina de alta presión, una de presión intermedia y dos de baja presión acopladas por un eje, el cual está acoplado a un generador eléctrico, un condensador. El tren de calentamiento de 8 calentadores tiene un arreglo de tres calentadores cerrados situados en la región de alta presión, seguido por un calentador abierto (deareador) y cuatro calentadores cerrados situados en la región de intermedia y baja presión, con un total de 8 extracciones de las turbinas hacia el tren de calentamiento. La configuración de esta central ultra supercrítica se caracteriza por tener una extracción en la expansión del vapor en la turbina de alta presión, obteniendo una ganancia en la eficiencia térmica del ciclo, esto se logra debido a que, la temperatura de la extracción del vapor de la turbina de alta presión hace que exista un precalentamiento antes de ingresar a la caldera, esto beneficia a suministrar menos cantidad de energía térmica para poder sobrecalentar el vapor en la caldera ultracrítica, hasta las condiciones del vapor

vivo. Por último, se tiene un arreglo de dos bombas, la primera situada en la región de baja presión, para elevar la presión del fluido condensado hasta la presión del deareador; y la segunda situada en la región de alta presión que se encarga de elevar la presión del agua hasta la entrada de la caldera ultra crítica.

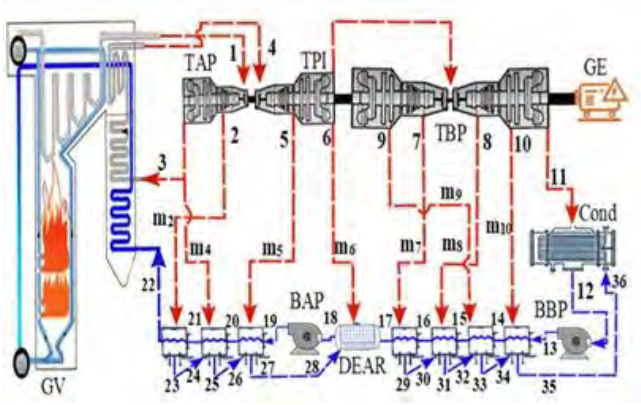


FIGURA 1. Diagrama térmico de la Central de Jiaxing.

1.1. 1.1. Caldera Ultra crítica

La caldera ultra crítica es un componente clave de las centrales térmicas ultra supercríticas, y es responsable de generar vapor a altas temperaturas y presiones para producir energía eléctrica. El diseño y la estructura de los generadores de vapor ultra supercríticos son altamente especializados y complejos. Estas calderas constan de varios componentes, incluyendo una sección de precalentamiento y una sección de sobrecalentamiento. El diseño vertical permite que el agua se mueva hacia arriba y hacia abajo por los tubos de manera natural, lo que maximiza la eficiencia de transferencia de calor y minimiza la formación de depósitos de minerales [8]. La caldera ultra crítica tiene un horno de grandes dimensiones, cuyas paredes están formadas por una red de tubos de acero de alta presión, donde circula el agua, al aumentar las temperaturas y presiones del vapor, la fracción de superficies de calentamiento del evaporador disminuye, con el resultado de que, partes de las paredes de agua también se deben configurar como sobre calentadores.

Debido a esto, los tubos del horno actúan más como sobre calentadores que, como paredes de agua. Esto requiere el uso de un grado más alto de materiales, tanto para comportamientos de fluencia, así como de corrosión y oxidación [8]. Las calderas ultra críticas no tienen un tambor de vapor o domo que separe el vapor y el agua porque el agua se transforma completamente en vapor y se sobrecalienta en los tubos de la pared de agua. Por esta razón, el agua que ingresa a la caldera debe tener niveles de pureza extremadamente altos, y es distribuida a las líneas de vapor principal a través de los cabezales, si la calidad del agua de entrada no es buena, el arrastre de impurezas puede generar depósitos en los álabes de la turbina.

El carbón pulverizado se introduce en la caldera a través de quemadores ubicados en las esquinas, donde se enciende para quemarse rápidamente y formar una gran bola de fuego en el centro del horno. La radiación térmica del fuego calienta el agua que circula por los tubos de la caldera, produciendo vapor que se utiliza para mover a las turbinas. La circulación del agua en la caldera es fundamental para su funcionamiento. El agua circula por los tubos cerca del perímetro de la caldera, absorbiendo calor a medida que se transforma en vapor [8]. En la Figura 2 se muestra el diagrama esquemático de la caldera ultra crítica de la central de Jiaxing.

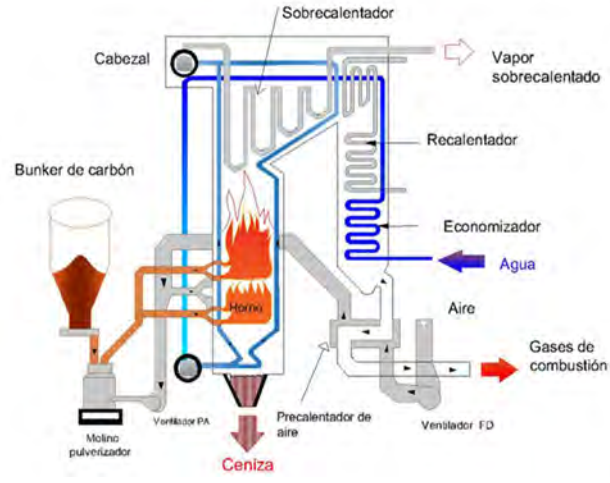


FIGURA 2. Diagrama esquemático de la caldera ultra crítica.

2. Metodología

El análisis energético que se realiza al sistema de generación de potencia se hace con base a los principios termodinámicos como, el principio de conservación de energía (Primera ley de la termodinámica) y el principio de conservación de masa, con este se evalúa la eficiencia térmica, el consumo específico de combustible, el consumo térmico unitario, consumo específico de vapor de una planta de potencia, identificar áreas de mejora y optimizar el uso de los recursos energéticos disponibles. En la Tabla 2 se muestran las condiciones de operación reales de la central ultra supercrítica de Jiaxing.

TABLA 2. Condiciones de operación de la CT USC de Jiaxing.

Variable	Valor
Presión del vapor vivo, (bar)	246
Temperatura del vapor vivo, (°C)	600
Presión de recalentamiento, (bar)	46
Temperatura de recalentamiento, (°C)	600
Presión de extracción 2, (bar)	82.20
Presión de extracción 4, (bar)	46.00
Presión de extracción 5, (bar)	23.89
Presión de extracción 6, (bar)	10.50
Presión de extracción 7, (bar)	5.30
Presión de extracción 8, (bar)	2.23
Presión de extracción 9, (bar)	0.96
Presión de extracción 10, (bar)	0.29
Presión del condensador, (bar)	0.05
Temperatura ambiente, (°C)	23
Eficiencia isoentrópica de la turbina η_{SIT}	0.90
Eficiencia isoentrópica de la bomba η_{SIB}	0.85

El análisis energético de la CT de Jiaxing se explica con mayor detalle a través de un diagrama T-s para los estados termodinámicos de cada etapa como se muestra en la Figura 3. La central térmica ultra supercrítica de Jiaxing cuenta 36 estados termodinámicos, los estados 1-3 se sitúan en la entrada y en las salidas de la turbina de alta presión, los estados 4-11 se ubican en la región de la turbina de intermedia y baja presión, los estados 12-22 se localizan en la línea principal del condensado, la región del tren de calentamiento y bombeos; finalmente los estados 23-36 se ubican en la región de los calentadores cerrados con cascada hacia atrás , en donde se tiene una restricción en la operación de la turbina de baja presión, en la última expansión y el estado 11, donde la calidad de vapor tiene que ser mayor o igual a 0.88.

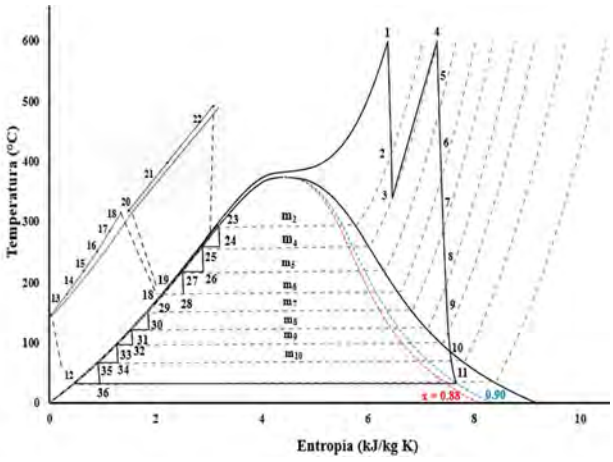


FIGURA 3. Diagrama Temperatura entropía del ciclo de vapor USC de la central de Jiaxing.

Para determinar las fracciones másicas de las extracciones en la turbina, se realiza un balance de energía para cada uno de los calentadores del tren de calentamiento, a partir de la ecuación de la primera ley de la termodinámica para sistemas abiertos

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{m}(\Delta h + \Delta e_C + \Delta e_P) \qquad (0.1)$$

Se considera que los calentadores cerrados sean sistemas adiabáticos, no hay trabajo generado y se desprecian los cambios de la energía cinética y la energía potencial, por lo tanto

$$\dot{m}_{in}\Sigma h_{in} = \dot{m}_{out}\Sigma h_{out} \qquad (0.2)$$

Se realiza el balance de energía en la configuración mostrada en la Figura 1, para los calentadores cerrados ubicados entre el generador de vapor y el deareador. Se determina las fracciones másicas de manera generalizada a partir de la siguiente expresión

$$m_i = \frac{(h_j - h_{j-1}) + \sum_{k=0}^{4} m_k (h_{2l+1} - h_{2l})}{(h_i - h_{2l+1})} \qquad (0.3)$$

donde

- "i" representa la fracción másica, la cual toma valor desde 2 hasta 5, sin tomar en cuenta el valor de 3.
- "j" comienza desde el valor 22 hasta 20.
- "l" comienza desde el valor de 11 hasta 13.
- "k" toma los valores desde 0 hasta 4, omitiendo el valor de 1 y 3.

La extracción m_6 se obtiene al realizar el balance de energía en el deareador, conociendo las fracciones másicas 2, 4 y 5, se tiene la siguiente expresión

$$m_6 = \frac{(h_{18} - h_{17}) - (m_2 + m_4 + m_5)(h_{28} - h_{17})}{h_6 - h_{17}} \qquad (0.4)$$

Finalmente, para los calentadores cerrados ubicados entre el deareador y el condensador, las fracciones másicas se determinan a partir de la siguiente expresión

$$m_i = \frac{(h_j - h_{j-1}) + \sum_{k=7}^{10} m_k (h_{2l+1} - h_{2l}) + (m_2 + m_4 + m_5 + m_6)(h_{j-1} - h_j)}{(h_i - h_{2z+1})} \quad (0.5)$$

donde

- "i" representa la fracción másica, la cual toma valor desde 7 hasta 10. Para el valor de 7, el valor de k es cero.
- "j" comienza desde el valor 17 hasta 14.
- "l" toma valores de 15, 16 y 17, cuando "k" es diferente de cero.
- "z" comienza desde el valor de 15 hasta 17.

El trabajo por unidad de masa de la turbina del ciclo ultra supercrítico se expresa de la siguiente manera

$$w_{TV} = \Sigma w_{TAP} + \Sigma w_{TPI} + \Sigma w_{TBP} \quad (0.6)$$

El trabajo específico de la turbina en la sección de alta presión se define como

$$w_{TAP1} = (h_{v1} - h_{v2}) \quad (0.7)$$

Para el arreglo ultra supercrítico en trabajo producido en la segunda etapa de expansión está definida entre los estados 2 y 3

$$w_{TAP2} = (1 - m_2)(h_{v2} - h_{v3}) \quad (0.8)$$

El trabajo específico generado en las siguientes secciones de la turbina de vapor se obtiene con base al número de extracciones en las etapas de intermedia y baja presión

$$w_{T_i} = \left(1 - m_2 - \sum_{i=4}^{10} m_i\right)(h_{vn} - h_{vn-1}) \quad (0.9)$$

Donde, i-ésimo representa la fracción masa extraída a la turbina; n-ésimo indica el estado termodinámico inicial del proceso de expansión.

En el ciclo, se utilizan dos bombas, una de alta presión y otra de baja presión. El trabajo requerido para su funcionamiento es la suma de los trabajos de ambas bombas. En este proceso de bombeo, se considera que las bombas son adiabáticas, lo que implica que no hay transferencia de calor, por lo tanto, la ecuación queda de la siguiente manera

$$w_B = (h_{13} - h_{12})(1 - m_2 - m_4 - m_5 - m_6) + (h_{19} - h_{18}) \quad (0.10)$$

Por lo tanto, el trabajo motor obtenido del ciclo ultra supercrítico se expresa como

$$w_m = w_{TV} - w_B \quad (0.11)$$

La cantidad de calor suministrado al agua en la caldera ultra supercrítica es

$$q_{sum} = h_1 - h_{22} + (1 - m_2 - m_4)(h_4 - h_3) \quad (0.12)$$

Finalmente, la eficiencia térmica del ciclo ultra supercrítico relaciona el trabajo motor generado entre el calor suministrado en la caldera ultra supercrítica

$$\eta_{th} = \frac{w_m}{q_{sum}} \quad (0.13)$$

El consumo térmico unitario (CTU) es una medida que indica la cantidad de energía calorífica necesaria para producir un kilowatt hora (kWh)

$$CTU = \frac{3600}{\eta_{th}} \quad (0.14)$$

El flujo de vapor requerido para producir la potencia de 1000MW es la relación entre la potencia generada y el trabajo motor producido

$$\dot{m}_{vapor} = \frac{\dot{W}_m}{w_m} \quad (0.15)$$

El flujo de combustible requerido para generar el flujo de vapor en la caldera para generar la potencia de 1000 MW es

$$\dot{m}_{comb} = \frac{q_{sum}\ \dot{m}_{vapor}}{PCI_{carbón}} \quad (0.16)$$

En la central térmica de Jiaxing se utiliza carbón pulverizado con un PCI = 32,000 kJ/kg$_{carbón}$.

El consumo específico de vapor representa la cantidad de flujo de vapor que se requiere para producir un kWh

$$CEV = \frac{3600\ \dot{m}_{vapor}}{\dot{W}_m} \quad (0.17)$$

Finalmente, el consumo específico de combustible define la cantidad de flujo de combustible que se requiere para producir un kWh

$$CEC = \frac{3600\ \dot{m}_{comb}}{\dot{W}_m} \qquad (0.18)$$

3. RESULTADOS

Con base a las fracciones másicas obtenidas se calculan los flujos másicos para cada extracción en las turbinas, los flujos másicos cumplen con el principio de conservación de la masa y se presentan en la Tabla 3.

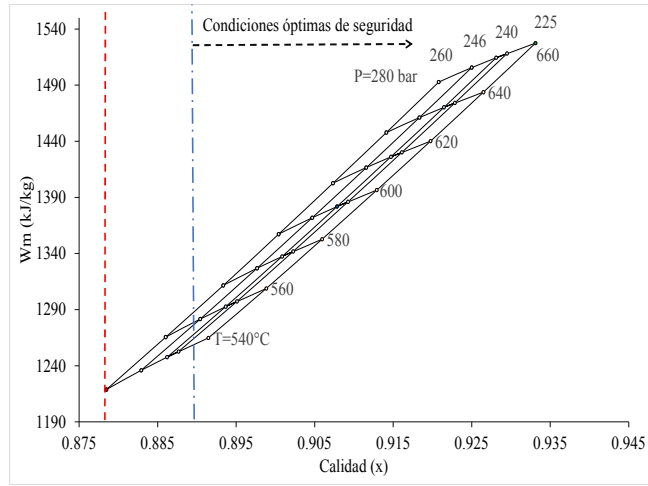
TABLA 3. Flujos másicos de las extracciones en las turbinas.

Fracciones másicas		Flujos másicos (kg/s)	
m_2	0.010	$\dot{m}_2$	74.29
m_4	0.078	$\dot{m}_4$	57.85
m_5	0.052	$\dot{m}_5$	38.32
m_6	0.018	$\dot{m}_6$	13.43
m_7	0.040	$\dot{m}_7$	29.94
m_8	0.031	$\dot{m}_8$	23.53
m_9	0.042	$\dot{m}_9$	31.37
m_{10}	0.039	$\dot{m}_{10}$	29.24

En la Tabla 4 se presenta el resumen de resultados obtenidos del trabajo de turbina, el trabajo suministrado a las bombas, el trabajo motor, el calor suministrado en el generador de vapor, la eficiencia térmica del ciclo, el consumo térmico unitario, consumo específico de vapor y el consumo específico de combustible.

TABLA 3. Resultados obtenidos del análisis energético de la CT de Jiaxing.

Parámetros		Valores
$w_{turbina}$	(kJ/kg)	1390.91
w_{bombas}	(kJ/kg)	32.01
w_m	(kJ/kg)	1350.90
q_{sum}	(kJ/kg)	2684.32
η_{th}	(-)	0.506
CTU	(kJ/kWh)	7114.62
CEV	(kg_{vapor}/kWh)	2.64
CEC	(kg_{comb}/kWh)	0.22



3.1.Análisis paramétrico del ciclo ultra supercrítico.

En la Figura 4 se muestra el mapa termodinámico de la planta, con los valores del trabajo útil y la eficiencia térmica del ciclo de vapor ultra supercrítico, en función de las condiciones del vapor a la entrada de la turbina de alta presión. La CT de Jiaxing opera en las condiciones de 246 bar y 600°C produce un trabajo motor de 1390. 91kJ/kg, con una eficiencia térmica de 0.506, se observa que, si se aumenta la temperatura y se mantiene la presión constante, se obtiene un aumento en el trabajo motor y la eficiencia térmica; por otra parte, si se disminuye la presión a 225 bar y se aumenta la temperatura hasta los 660°C se obtiene el mayor trabajo motor en la configuración ultra supercrítica; y si se requiere operar en los límites máximos a una presión de 280 bar y 660°C se obtiene la mayor eficiencia térmica del ciclo ultra supercrítico.

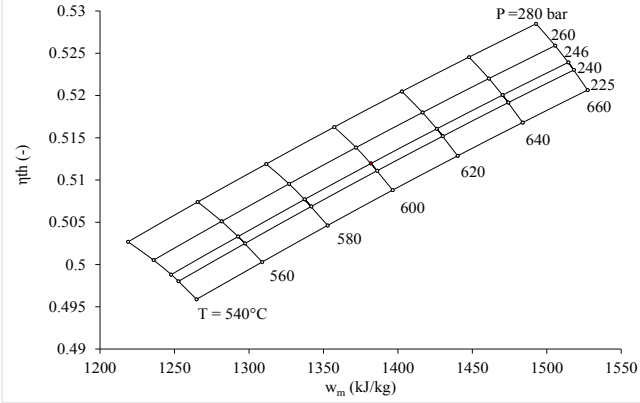


FIGURA 4. Eficiencia y trabajo motor en función de las condiciones de presión y temperatura de vapor vivo.

En la Figura 5 se muestra el trabajo útil y la calidad de vapor a la salida de la turbina de baja presión en función de la presión y temperatura del vapor vivo. Se muestra como es el comportamiento de la calidad del vapor húmedo para cada temperatura y presión de vapor vivo. Para una temperatura de vapor vivo de 660 °C y una presión de 225 bar se produce el mayor trabajo motor de 1520kJ/kg y se obtiene una calidad de vapor de 0.93. Para tener una mayor vida útil en la realidad, las plantas ultra supercríticas operan en un rango de calidad de 0.90 a 0.92.

FIGURA 5. Trabajo motor y calidad del vapor húmedo a la salida de la turbina de baja presión en función de las condiciones de vapor vivo.

En la Figura 6 se presenta el consumo térmico unitario (CTU) en función del trabajo motor. La central de Jiaxing registra un CTU de 7,114.62 kJ/kWh. En la gráfica se registra que, el máximo CTU en condiciones ultra supercríticas se alcanza a una presión de 225bar y una temperatura de 540°C, en las condiciones de operación de la CT si se deja constante la presión de 246 bar y se aumenta la temperatura a 660°C se logra aumentar el trabajo motor y disminuir el CTU; esto debido a que, al aumentar los parámetros del vapor vivo se produce más trabajo y al operar en condiciones supercríticas la central térmica es más eficiente y por consiguiente se reduce su consumo térmico unitario.

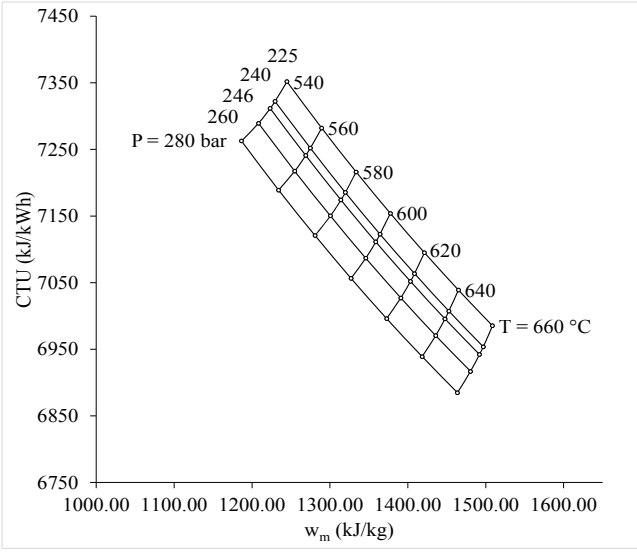


FIGURA 6. Consumo térmico unitario y trabajo motor en función de las condiciones de vapor vivo.

4. CONCLUSIONES

Los sistemas de generación de potencia ultra supercríticos presentan un buen comportamiento de acuerdo con el análisis energético realizado. La configuración de estos ciclos es más robusta, lo cual permite mayores etapas en la turbina de vapor, se reducen las relaciones de presiones en las etapas de expansión, incrementando el trabajo producido y disminuyendo la degradación de la energía, se puede quemar el carbón pulverizado empleado como combustible, y reducir emisiones de gases de efecto invernadero, La central térmica USC de Jiaxing muestra unos resultados convincentes ya que, al tener una eficiencia térmica del ciclo de aproximadamente el 50%, un consumo específico de combustible de $0.22kg_{carbón}/kWh$ y un consumo específico de vapor de $2.64kg_{vapor}/kWh$, se concluye que, la configuración de esta central térmica ultra supercrítica que genera 1000MW, cumple con los estándares que permiten la reducción del carbón implementado como combustible en comparación con los ciclos subcríticos y supercríticos, por consiguiente, también hay una diminución de los gases de combustión que se arrojan al ambiente. Además, con el análisis de resultados del sistema, se concluye que, esta tecnología resulta una opción viable de transformación de las plantas supercríticas que actualmente están operando en todo el mundo, ya que la modernización de las centrales en operación se restringe predominantemente a eliminar las fallas que ocurren durante la operación sin aumentar la eficiencia de las centrales. A través del análisis energético, se pueden identificar oportunidades de mejora en la eficiencia y sostenibilidad de la planta de potencia. Esto puede incluir la implementación de tecnologías más eficientes, como turbinas de mayor desempeño, sistemas de cogeneración o la integración de fuentes renovables. Además, se pueden identificar áreas donde se están produciendo pérdidas significativas de energía y se pueden proponer soluciones para minimizar estas pérdidas.

REFERENCIAS

Artículos

[1]. **Y**ang, Yongping & Guo, Xiyan & Wang, Ningling, 2010. " Generación de energía a partir de carbón pulverizado en China ", Energy , Elsevier, vol. 35(11), páginas 4336-4348.

[2]. Zhao, Zhigang & Su, Sheng & Si, Ningning & Hu, Song & Wang, Yi & Jun, Xu & Jiang, Long & Chen, Gang & Xiang, Jun. (2017). Exergy analysis of the turbine system in a 1000 MW double reheat ultra-supercritical power plant. Energy. 119. 540-548. 10.1016/j.energy.2016.12.072.

[3]. Yang, Yongping & Xu, Gang & Han, Yu & Fang, Yaxiong & Zhang, Dongke. (2015). A new conceptual cold-end design of boilers for coal-fired power plants with waste heat recovery. Energy Conversion and Management. 89. 137–146. 10.1016/j.enconman.2014.09.065.

[4]. Xu, Gang & Zhou, Luyao & Zhao, Shifei & Liang, Feifei & Yang, Yongping. (2015). Optimum superheat utilization of extraction steam in double reheat ultra-supercritical power plants. Applied Energy. 160. 10.1016/j.apenergy.2015.01.027.

[5]. Espatolero, Sergio & Romeo, Luis & Cortes, Cristobal. (2014). Efficiency improvement strategies for the feedwater heaters network designing in supercritical coal-fired power plants. Applied Thermal Engineering. 73. 447–458. 10.1016/j.applthermaleng.2014.08.011.

[6]. Adrian Bejan, (2002). Fundamentals of Exergy Analysis, Entropy Generation Minimization, and the Generation of Flow Architecture. International Journal of Energy Research. 26. 0 - 43. 10.1002/er. 804.

Libros

[7]. Di Gianfrancesco, Augusto. (2016). Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants. Woodhead Publishing Series in Energy, Elsevier.

[8]. Zhang, Dongke. (2013). Ultra-Supercritical Coal Power Plants: Materials, Technologies, and Optimisation. Woodhead Publishing Series in Energy, Elsevier Number 41.

[9]. Kitto, John. (1996). Developments in Pulverized Coal-Fired Boiler Technology. In Missouri Valley Electric Association Engineering Conference (pp. 1-11).

m	motor
s	isoentrópico
SIB	isoentrópica de la bomba
SIT	isoentrópica de la turbina
sum	suministrado
th	térmica

NOMENCLATURA

Símbolos

CEC	consumo específico de combustible	[kg_{comb} $(kWh)^{-1}$]
CTU	consumo térmico unitario	[kJ $(kWh)^{-1}$]
h	entalpía por unidad de masa	[kJ $(kg)^{-1}$]
ṁ	flujo másico	[$kg(s)^{-1}$]
P	Presión	[bar, kPa]
PCI	poder calorífico inferior	[kJ $(kg_{comb})^{-1}$]
Q	flujo de calor	[kW]
q	calor por unidad de masa	[kJ $(kg)^{-1}$]
s	entropía por unidad de masa	[kJ $(kg\ °C)^{-1}$]
T	Temperatura	[K o °C]
Ẇ	Potencia	[kW]
w	trabajo por unidad de masa	[kJ $(kg)^{-1}$]
x	Calidad	(-)

Letras griegas.

Δ	Diferencia
η	Eficiencia

Subíndices

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-106

Análisis comparativo de dos metodologías para determinar la relación de presiones del compresor de baja presión de la turbina gas aeroderivada GE-LMS100

I. D. ALEGRIA RUIZ[1]*, S. CASTRO HERNÁNDEZ[1], R. LUGO LEYTE[1], H. SÁNCHEZ MORA[1], H. D. LUGO MÉNDEZ[2], A. TORRES ALDACO[1,3]

[1]Área de Ingeniería en Recursos Energéticos, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, CDMX, 09340, México.
[2]Departamento de Procesos y Tecnología, Universidad Autónoma Metropolitana, Cuajimalpa, CDMX, 05348, México.
[3]División de Ingeniería Mecánica, Mecatrónica e industrial, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Av. Tecnológico esq. Hank González, Col. Valle de Anáhuac, 55210, Ecatepec Estado de México, México.

I. D. Alegria Ruiz (cbi2203802557@xanum.uam.mx).

RESUMEN En este trabajo se determinan las relaciones de presiones de los compresores de baja y alta presión de la turbina de gas aeroderivada de tres flechas *GE-LMS*100, a partir del desarrollo y la aplicación de dos metodologías distintas (A y B), y se comparan los resultados obtenidos a partir de un análisis paramétrico. Las metodologías propuestas consisten en el desarrollo de modelos matemáticos, que se basan en la aplicación de las leyes de la termodinámica y en los parámetros de operación reales de la *TG GE-LMS*100, tomados de la literatura. La metodología A se enfoca en el flujo de calor rechazado en el enfriador; y la metodología B se basa en la eficiencia térmica. Se comparan ambas metodologías a partir de dos condiciones de operación, en las que el aire atmosférico se encuentra a condiciones ISO, con una temperatura y presión de 15 °C y 1.01325 bar, respectivamente, y el aire que sale del enfriador tiene un incremento de temperatura $\Delta T = 20.089°$ C, respecto al aire atmosférico. Para la metodología A, con un flujo de calor rechazado en el enfriador de 26.228 MW, se obtiene una relación de presiones del compresor de baja presión de 3.593; y para la metodología B, con una eficiencia térmica dada de 46%, se obtiene una relación de presiones del compresor de baja presión de 2.483 y mediante un proceso iterativo se obtiene una relación de presiones óptima del compresor de baja presión de 3.159, y una eficiencia térmica del 38.026%, considerando caídas de presión. Para la *TG GE-LMS*100, las eficiencias térmica y exergética, más altas considerando caídas de presión, son de 38.639 y 43.702%, respectivamente, y se consiguen a partir de la relación de presiones del compresor de baja presión, obtenida mediante de la metodología A.

PALABRAS CLAVE: Relación de presiones, turbina de gas de tres flechas, flujo de calor, eficiencia térmica, enfriador.

1. Introducción

En los estudios termodinámicos, termoeconómicos, etc. de las turbinas de gas y de cualquier sistema térmico, se requiere del conocimiento de las condiciones y parámetros reales con los que operan los equipos, para garantizar que realmente se determine su desempeño real.

Entre más variables se consideren, los estudios serán más certeros y aproximados a los casos prácticos; sin embargo, algunos parámetros de operación no son datos conocidos, por ejemplo, en la turbina de gas aeroderivada *GE-LMS*100, se conoce que la relación de presiones total es de 42; sin embargo, las relaciones de presiones particulares de cada compresor y turbina son desconocidas.

Determinar los parámetros de operación de la turbina de gas no es simple; ya que, éstos varían en función de las condiciones del medio ambiente en el que opera. Anteriormente, se han realizado análisis experimentales en los que se estudia el desempeño de la turbina de gas operando en distintas condiciones del medio ambiente, como es el caso del trabajo de Ol'khovskii et al. (2016) [3], en el que analiza el desempeño de las dos unidades de turbina de gas

aeroderivada LMS100 PB de la central térmica de Dzhubga en la región de Krasnodar en Rusia, a diferentes cargas y a distintas temperaturas del medio ambiente. En las pruebas realizadas se determinan que, para una potencia generada de 90 a 99 MW la eficiencia térmica varía de 42.3 a 42.7%.

Anteriormente, se han realizado estudios paramétricos sobre turbinas de gas con enfriamiento intermedio, como es el caso del trabajo de Ibrahim & Alla. (2010) [4], en el que evalúan el desempeño de la turbina de gas en función de la variación de la temperatura ambiente y de la variación de la relación de presiones. A partir de su análisis determinan, que el aumento de la temperatura de entrada de la turbina para aumentar la eficiencia térmica, implica el aumento del trabajo de compresión requerido.

Trabajos previos como los de Canière et al. (2006) [4] y Young & Wilcock. (2002) [5], proponen la configuración de enfriamiento intermedio entre las etapas de compresión, como alternativa tecnológica para aumentar la eficiencia térmica de las turbinas de gas, sin tener que recurrir al incremento de la temperatura de entrada a la turbina y al aumento de la relación de presiones del compresor, evitándose así las restricciones tecnológicas asociadas a los materiales de los álabes de la primera etapa de la turbina y la necesidad de suministrar un mayor trabajo de compresión (Horlock et al. 2001) (Wilcock et al. 2002) [7-8].

Carcasci & Winchler. (2016) [16] presentan el estudio de un Ciclo Rankine Orgánico combinado con una turbina de gas con interenfriamiento entre sus etapas de compresión. En su estudio, consideran al modelo *GE-LMS*100*PB*, para el ciclo de turbina de gas, y realizan un análisis termodinámico utilizando cuatro fluidos orgánicos diferentes (tolueno, benceno, ciclopentano y ciclohexano). El ciclo Rankine orgánico aprovecha el calor residual de los gases de escape y del calor rechazado en el enfriador de la turbina de gas para producir energía eléctrica.

Lugo-Méndez et al. (2021) [17] toman como criterio al trabajo de compresión mínimo, para derivar la expresión de las presiones entre las etapas de un compresor multietapa con inter-enfriamiento, en función de las propiedades del gas, las caídas de presión en los inter-enfriadores, las diferentes temperaturas del gas en la succión y las eficiencias isoentrópicas en cada etapa de compresión, para determinar el número de etapas de compresión y estimar las presiones entre etapas, en el funcionamiento de compresores multietapa, cuando no se dispone de sus mediciones.

En este trabajo se establecen dos metodologías distintas para determinar la relación de presiones del compresor de baja presión de la turbina de gas aeroderivada GE-LMS100 y se compara el desempeño de la turbina a través de estudios paramétricos en función al cambio de la relacion de presiones del compresor de baja presión.

2. Metodología

En este caso, se estudia a la turbina de gas aeroderivada, industrial y moderna, *Land Marine Supercharged*, *LMS*100, que es la más reciente del mercado de General Electric (*GE*) y es la única turbina de su clase, que utiliza la tecnología de enfriamiento intermedio entre sus etapas de compresión.

Para iniciar el análisis se delimita al sistema de turbina de gas (*TG*) en subregiones. En la Tabla 1 y la Figura 1 se presenta al sistema de turbina de gas; así como, todos los equipos y sus respectivas subregiones. Los volúmenes de control I, II, III, IV, V, VI y VII, VII y IX que contienen al *CBP*, *EN*, *CAP*, *CC*, *TAP*, *TPI*, *TP*, GB_1 y GB_2, respectivamente. Los volúmenes de control están contenidos en una superficie de control que representa al sistema *TG*. Al medio ambiente se le trata como un equipo más y se le denota el número 0. Y la superficie de control que integra al sistema *TG* con el medio ambiente corresponde al sistema extendido o universo.

TABLA 1. Subregiones y equipos de la TGA GE-LMS100.

Subregión	Equipo
0	*Medio ambiente*
I	*CBP* – Compresor de baja presión
II	*EN* - Enfriador
III	*CAP* – Compresor de alta presión
IV	*CC* – Cámara de combustión
V	*TAP* – Turbina de alta presión
VI	*TPI* – Turbina de presión intermedia
VII	*TP* – Turbina de potencia
VIII	GB_1 - Caja de engranes 1
IX	GB_2 - Caja de engranes 2

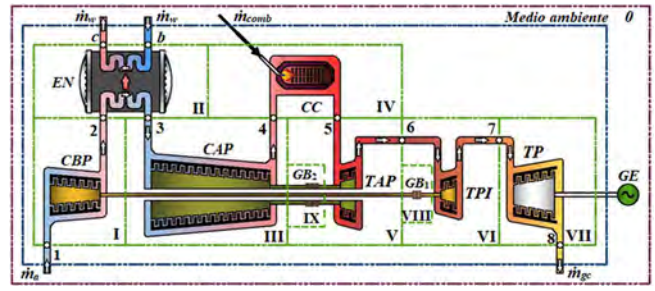


FIGURA 1. TGA GE-LMS100 delimitada en subregiones.

Se realizan las siguientes consideraciones:

- El sistema de turbina de gas opera en estado estable.
- No se consideran los cambios de energía cinética y potencial.

- Se considera a los flujos másicos de aire y de gases de combustión como gases perfectos.
- Los equipos que conforman a la TG se consideran adiabáticos.
- Sólo se contemplan las interacciones de trabajo asociadas al trabajo de flecha.

Se considera que el aire sea el aire atmosférico, con una composición volumétrica de 21% O_2 y 79% N_2, a condiciones ISO, con una presión y temperatura de P_0 = 1.01325 bar y T_0 = 15 °C respectivamente. Para el aire el $c_{P,a}$ = 1.007 kJ/kgK y la R_a = 0.288 kJ/kgK.

Como combustible se considera gas natural con una composición volumétrica de 88% CH_4, 9% C_2H_6 y 3% C_3H_8 [2].

$$\mathbf{C}_n\mathbf{H}_m + \left(n+\frac{m}{4}\right)(1+\lambda)\left[\mathbf{O}_2 + 3.76\mathbf{N}_2\right] \rightarrow$$

$$n\left[\mathbf{CO}_2\right] + \frac{m}{2}\left[\mathbf{H}_2\mathbf{O}\right] + 3.76\left(n+\frac{m}{4}\right)(1+\lambda)\left[\mathbf{N}_2\right]$$

$$+\left(n+\frac{m}{4}\right)\lambda\left[\mathbf{O}_2\right] \qquad (1)$$

Para la composición volumétrica establecida se obtienen los valores de 1.15 y 4.3, para n y m, respectivamente ($C_{1.15}H_{4.3}$). Para los gases de combustión el $c_{P,gc}$ = 1.375 kJ/kgK, la R_{gc} = 0.293 kJ/kgK, la T_{fa} = 2213.888°C, el PCI = 49368.138 kJ/kg$_{comb}$ y la rca = 0.034 kg$_{comb}$/kg$_{aire}$.

En la Tabla 2 se presentan los parámetros de operación considerados para el estudio [9 - 15].

TABLA 2. Parámetros de diseño de la TGA GE-LMS100 [9 - 15].

$\dot{W}$ (MW)	π (-)	TET (°C)	$\dot{m}_{in}$ (kg/s)	η_{sic}, (%)	η_{sit} (%)
113.4	42	1380	209	88	90
η_{th} (%)	η_m (%)	$P_{f,drop}$ (%)	$P_{EN,drop}$ (%)	$P_{CC,drop}$ (%)	$\Delta P_{des,drop}$ (%)
46	98	4	6	3	1

Para obtener la relación de presiones del compresor de baja presión de la turbina de gas aeroderivada GE-LMS100, se establecen dos metodologías distintas, A y B, que parten de dos criterios distintos. La metodología A, se desarrolla con base al flujo de calor rechazado en el enfriador; mientras que, la metodología B, se realiza a partir de la eficiencia térmica.

2.2. Metodología A

La metodología A toma como parámetro inicial al flujo de calor rechazado en el inter-enfriador de los compresores de baja y alta presión; porque, es un dato que se especifica en la ficha técnica de la *TG GE-LMS*100 [1]. Además, en una compresión con enfriamiento intermedio ideal, la temperatura del aire que sale del enfriador disminuye hasta alcanzar la misma temperatura del aire que entra al compresor de baja presión; consiguiendo así que, el flujo de calor que rechaza el enfriador sea equivalente a la potencia suministrada al compresor de baja presión. En la Figura 2 se muestra que, el flujo de calor rechazado en el enfriador de la LMS100, para una temperatura ambiente de 15 °C y una frecuencia de 60 Hz, es de 26.228 MW.

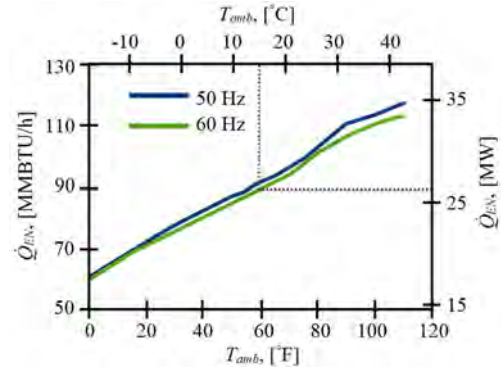


FIGURA 2. Flujo de calor disipado en el EN vs T_0 [1].

No obstante, en los procesos de compresión con enfriamiento intermedio, la temperatura del aire que sale del enfriador, no disminuye hasta alcanzar la temperatura del aire en la entrada del compresor de baja presión. Para determinar la temperatura del aire que se extrae del enfriador, T_3, se toman los datos obtenidos en el estudio realizado por Ol'khovskii et al. (2016) [3].

En la Tabla 3 se presentan los valores de temperatura registrados en las pruebas a las dos unidades de TG LMS100 PB de la central térmica de Dzhubga en Rusia. En este caso, a las medidas tomadas de videogramas se les considera como caso (*a*); a las medidas tomadas en el periodo horario de 5:40 - 6:00 se les considera como caso (*b*); y a las medidas tomadas en el periodo horario de 7:50 - 8:20 se les considera como caso (*c*).

TABLA 3. Temperatura del aire en la succión del compresor de alta presión para distintas temperaturas del medio ambiente [3].

Parámetro	Caso (*a*) *Videogramas*	*De periodo de medición* Caso (*b*) 5:40 - 6:00	Caso (*c*) 7:50 - 8:20
T_0, [°C]	16.8	11.9	8.8
T_3, [°C]	35.2	34.9	35.2

Para determinar la temperatura del aire en la succión del compresor de alta presión, para este caso de estudio, en el que la temperatura ambiente es de 15 °C, se realiza una interpolación con las temperaturas obtenidas en los casos (*a*)

y (*b*), presentadas en la Tabla 3; por consiguiente, para una temperatura ambiente de 15 °C, la temperatura del aire que sale del enfriador es de 35.089 °C, que equivale a la temperatura ambiente más un incremento de temperatura ΔT = 20.089 °C; de manera que, la temperatura del aire que ingresa al compresor de alta presión se expresa de la siguiente manera

$$T_3 = T_0 + \Delta T_{EN} \tag{2}$$

La relación de presiones del compresor de baja presión, se obtiene a partir del flujo de calor rechazado en el enfriador

$$\dot{Q}_{EN} = \dot{m}_a c_{P,a}\left(T_2 - T_3\right) \tag{3}$$

donde

$$T_2 = T_1\left[1 + \frac{\left(\pi_{CBP}^{x_a} - 1\right)}{\eta_{sic_{CBP}}}\right] \tag{4}$$

entonces

$$\dot{Q}_{EN} = \dot{m}_a c_{P,a}\left\{T_1\left[1 + \frac{\left(\pi_{CBP}^{x_a} - 1\right)}{\eta_{sic_{CBP}}}\right] - T_3\right\} \tag{5}$$

El flujo de calor rechazado en el enfriador, cuando se considera al incremento de temperatura del aire que sale del enfriador, y se cumple que, $T_0 = T_1$; entonces, $T_3 = T_0 + \Delta T$, se reescribe como

$$\dot{Q}_{EN} = \dot{m}_a c_{P,a}\left[\frac{T_0}{\eta_{sic_{CBP}}}\left(\pi_{CBP}^{x_a} - 1\right) - \Delta T_{EN}\right] \tag{6}$$

Finalmente, la expresión de la relación de presiones del compresor de baja presión a partir de la metodología A, se expresa de la siguiente manera

$$\pi_{CBP} = \left[\frac{\eta_{sic_{CBP}}}{T_0}\left(\frac{\dot{Q}_{EN}}{\dot{m}_a c_{P,a}} + \Delta T_{EN}\right) + 1\right]^{\frac{1}{x_a}} \tag{7}$$

2.2. Metodología B

La metodología B se basa en la eficiencia térmica, que también es un dato indicado en la ficha técnica [1]. Para determinar la expresión de la eficiencia térmica se desarrollan las expresiones del trabajo motor y del calor suministrado.

El trabajo motor de la turbina de gas aeroderivada es la diferencia entre las sumatorias de los trabajos de las turbinas y la sumatoria de los trabajos de los compresores

$$w_m = \left(1 + rca\right)\sum w_T - \sum w_C \tag{8}$$

En este caso

$$w_m = \left(1 + rca\right)\sum w_T - \left(D_1 + D_2\right) \tag{9}$$

donde, la compresión de alta presión se expresa como D_1, es

$$D_1 = \frac{c_{P,a}T_3}{\eta_{sic,CAP}}\left[\left(\frac{\pi}{\pi_{CBP}}\right)^{x_a} - 1\right] \tag{10}$$

el proceso de compresión de baja presión se expresa como D_2 de la siguiente manera

$$D_2 = \frac{c_{P,a}T_1}{\eta_{sic,CBP}}\left(\pi_{CBP}^{x_a} - 1\right) \tag{11}$$

El calor suministrado se expresa de la siguiente manera

$$q_{sum} = \left(1 + rca\right)c_{P,gc}T_5 - c_{P,a}T_3 - D_1 \tag{12}$$

La eficiencia térmica es la relación entre el trabajo motor y el calor suministrado

$$\eta_{th} = \frac{\left(1 + rca\right)\sum w_T - c_{P,a}\left(D_1 + D_2\right)}{\left(1 + rca\right)c_{P,gc}T_5 - c_{P,a}T_3 - D_1} \tag{13}$$

Se deriva la expresión de la eficiencia térmica respecto a la relación de presiones del compresor de baja presión y se iguala a cero, para obtener la relación de presiones óptima del compresor de baja presión

$$\frac{d\eta_{th}}{d\pi_{CBP}} = \frac{d}{d\pi_{CBP}}\left(\frac{w_m}{q_{sum}}\right) = 0 \tag{14}$$

de la regla del calculo

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{f(x)}{g(x)}\right) = \frac{g(x)f'(x) - f(x)g'(x)}{g(x)^2} = 0 \tag{15}$$

$$\frac{f'(x)}{g'(x)} = \frac{f(x)}{g(x)} \tag{16}$$

en este caso, $f(x)/g(x) = \eta_{th}$, entonces

$$\eta_{th} = \frac{\frac{c_{P,a}T_3}{\eta_{sic,CAP}}\pi^{x_a}\pi_{CBP}^{-x_a-1} - \frac{c_{P,a}T_1}{\eta_{sic,CBP}}\pi_{CBP}^{x_a-1}}{\frac{c_{P,a}T_3}{\eta_{sic,CAP}}\pi^{x_a}\pi_{CBP}^{-x_a-1}} \tag{17}$$

De modo que, la expresión de la relación de presiones del compresor de baja presión a partir de la metodología B, se escribe de la siguiente manera

$$\pi_{CBP}=\left(\frac{T_3}{T_1}\right)^{\frac{1}{2x_a}}\left(1-\eta_{th}\right)^{\frac{1}{2x_a}}\sqrt{\pi} \tag{18}$$

2.3. Eficiencia térmica de la turbina de gas aeroderivada considerando caídas de presión

La eficiencia térmica de la turbina de gas aeroderivada GE-LMS100, considerando las caídas de presión en los filtros de aire, el enfriador, la cámara de combustión y la descarga de la turbina, se desarrolla la expresión en función de la relación de presiones del compresor de baja presión, y se expresa de la siguiente manera

$$\eta_{th}=\frac{\eta_{sit}\left(F_1F_2+F_3\right)}{\left(1+rca\right)\frac{c_{P,gc}}{c_{P,a}}y_1-y_2\left[1+\frac{\left(\frac{\pi}{\pi_{CBP}}\right)^{x_a}-1}{\eta_{sic}}\right]} \tag{19}$$

donde

$$F_1=\frac{c_{P,gc}}{c_{P,a}}\left(1+rca\right)y_1-\frac{y_2\left(\frac{\pi}{\pi_{CBP}}\right)^{x_a}+\pi_{CBP}^{x_a}-y_2-1}{\eta_m\eta_{sic}} \tag{20}$$

$$F_2=1-\frac{1}{C_1^{x_{gc}}\pi^{x_{gc}}G_1\left[1-\frac{\pi_{CBP}^{x_a}-1}{G_2-G_3}\right]} \tag{21}$$

$$G_1=\left[1-\frac{y_2\left[\left(\frac{\pi}{\pi_{CBP}}\right)^{x_a}-1\right]}{\left(1+rca\right)\frac{c_{P,gc}}{c_{P,a}}\eta_m\eta_{sic}\eta_{sit}y_1}\right] \tag{22}$$

$$G_2=\left(1+rca\right)\frac{c_{P,gc}}{c_{P,a}}\eta_m\eta_{sic}\eta_{sit}y_1 \tag{23}$$

$$G_3=\eta_{sit}y_2\left[\left(\frac{\pi}{\pi_{CBP}}\right)^{x_a}-1\right] \tag{24}$$

$$F_3=\left(\frac{1}{\eta_m}-1\right)\left[\frac{y_2\left(\frac{\pi}{\pi_{CBP}}\right)^{x_a}+\pi_{CBP}^{x_a}-y_2-1}{\eta_{sic}\eta_{sit}}\right] \tag{25}$$

en este caso, $y_1 = T_5/T_0$; $y_2 = T_3/T_0$; C_1, es la constante que contempla a las caídas de presión de la siguiente manera

$$C_1=\frac{\left(1-P_{f,drop}\right)\left(1-P_{EN,drop}\right)\left(1-P_{CC,drop}\right)}{\left(1+P_{des,drop}\right)} \tag{26}$$

2.4. Eficiencia exergética de la turbina de gas aeroderivada

La eficiencia exergética de un sistema térmico se define como la relación entre su producto $\dot{P}$, y su recurso $\dot{F}$. En este caso, el análisis se enfoca en el sistema de turbina de gas; por lo tanto, no se consideran las corrientes exergéticas, b y c, del enfriador. Entonces, el producto y el recurso, son la potencia generada y la exergía asociada al flujo de combustible, respectivamente.

La eficiencia exergética de la turbina de gas aeroderivada es la relación entre la potencia generada y la exergía del flujo de combustible

$$\eta_{EX}=\frac{\dot{W}_m}{\dot{E}X_{comb}} \tag{27}$$

donde, la potencia generada se toma de manual y es de 113.4 MW [1]; mientras que, la exergía del flujo de combustible es el producto del flujo másico del combustible, la temperatura exergética adimensional y el poder calorífico inferior

$$\dot{E}X_{comb}=\dot{m}_{comb}\tau PCI \tag{28}$$

donde, la temperatura exergética adimensional o factor de Carnot, relaciona a la temperatura del medio ambiente y la temperatura de flama adiabática, de la siguiente manera

$$\tau=1-\frac{T_0}{T_{fad}} \tag{29}$$

El flujo másico de combustible suministrado a la cámara de combustión para generar la potencia dada es

$$\dot{m}_{comb} = \frac{\dot{m}_a q_{sum}}{PCI} \tag{30}$$

El flujo másico de aire en función del trabajo motor y una potencia dada es

$$\dot{m}_a = \frac{\dot{W}_m}{w_m} \tag{31}$$

2.4. Flujo de irreversibilidades generadas en la turbina de gas aeroderivada

El flujo de irreversibilidades totales generadas en la turbina de gas aeroderivada son la diferencia entre su recurso y su producto, en este caso se escriben de la siguiente manera

$$\dot{I}_T = \dot{EX}_{comb} - \dot{W}_m \tag{32}$$

3. Resultados

Considerando que las temperaturas del aire del medio ambiente y del aire que sale del enfriador varían, se realiza un análisis paramétrico en el que se comparan las relaciones de presiones del compresor de baja presión y del flujo de calor rechazado en el enfriador, que se obtienen mediante los modelos matemáticos de las metodologías A y B, para distintos valores de temperatura del medio ambiente y distintos incrementos de la temperatura del aire que sale del enfriador.

En la Figura 2 se muestran las relaciones de presiones del compresor de baja presión y el flujo de calor rechazado en el enfriador, que se obtienen por la metodología A, para distintos valores de temperatura del medio ambiente y distintos incrementos de la temperatura del aire que sale del enfriador. Se establece la condición de operación nombrada de la misma manera, A; condición de operación con la que se obtiene la relación de presiones y el flujo de calor rechazado en el enfriador, cuando la turbina de gas opera bajo todas las condiciones y consideraciones establecidas para este caso de estudio. En la condición A, la relación de presiones del compresor de baja presión es de 3.593 y el flujo de calor rechazado en el enfriador es de 26.228 MW.

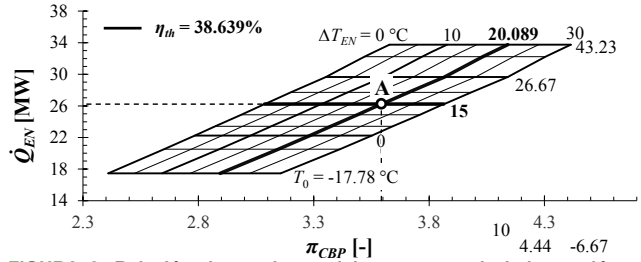


FIGURA 2. Relación de presiones del compresor de baja presión en función del flujo de calor rechazado en el enfriador, metodología A.

En la Figura 3 se ilustran las relaciones de presiones del compresor de baja presión y el flujo de calor rechazado en el enfriador, que se obtienen por la metodología B, para distintos valores de temperatura del medio ambiente y distintos incrementos de la temperatura del aire que sale del enfriador. Se establece la condición de operación, B, obtenida para una eficiencia térmica dada de manuales del 46% [1], a partir evaluar la expresión (18) y sin considerar caídas de presión. La condición de operación C, se determina mediante un proceso iterativo en el que se evalúan las expresiones, (18) y (19), y sustituyendo los resultados de una expresión con respecto a la otra, hasta que los resultados converjan; obteniéndose así, el valor de la relación de presiones óptima del compresor de baja presión. En este caso se realizan 20 iteraciones hasta que se obtiene una relación de presiones óptima para el compresor de baja presión de 3.159, y una eficiencia térmica del 38.026%, considerando caídas de presión. En la condición B, se obtiene una relación de presiones del compresor de baja presión de 2.483, y un flujo de calor rechazado en el enfriador de 16.259 MW. En la condición C, se obtiene un flujo de calor rechazado en el enfriador de 22.635 MW.

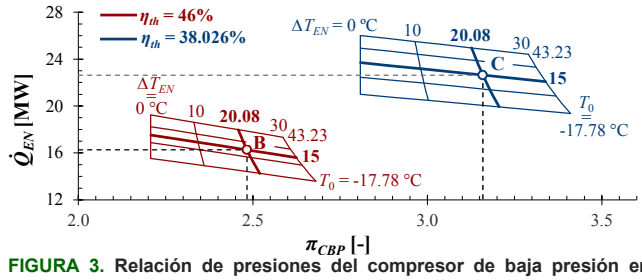


FIGURA 3. Relación de presiones del compresor de baja presión en función del flujo de calor rechazado en el enfriador, metodología B.

En la Figura 4 se exhibe como varía el trabajo motor respecto a la variación de la relación de presiones del compresor de baja presión. El trabajo motor en las condiciones A, B y C, es de 649.123, 586.062 y 628.669 kJ/kg, respectivamente. De manera que, el trabajo motor aumenta conforme aumenta la relación de presiones del compresor de baja presión.

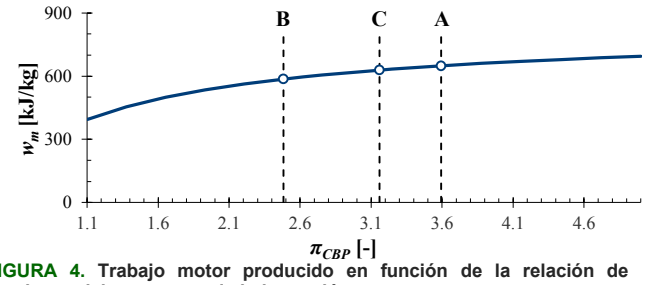


FIGURA 4. Trabajo motor producido en función de la relación de presiones del compresor de baja presión.

En la Figura 5 se muestra la variación del flujo másico de aire requerido para generar una potencia de 113.4 MW, en función de la variación de la relación de presiones del compresor de baja presión. El flujo másico de aire en las condiciones A, B y C, es de 174.697, 193.495 y 180.381 kg_{aire}/s, respectivamente. Entonces, el flujo másico del aire disminuye conforme aumenta la relación de presiones del compresor de baja presión; en consecuencia, para los cálculos posteriores de este estudio, se tomarán los valores particulares obtenidos para cada condición, A, B y C, en lugar de utilizar el dato del flujo másico de aire del manual.

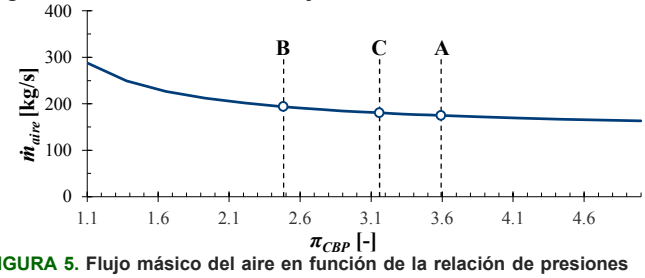


FIGURA 5. Flujo másico del aire en función de la relación de presiones del compresor de baja presión.

En la Figura 6 se muestra la variación del flujo de calor rechazado en el enfriador y de la potencia suministrada en el compresor de baja presión, respecto a la variación de la relación de presiones del compresor de baja presión. En las tres condiciones, A, B y C, la potencia suministrada al compresor de baja presión es mayor que el flujo de calor rechazado en el enfriador, un 13.888, 20.645 y 15.745%, respectivamente, porque si se considera al incremento de temperatura del aire que sale del enfriador, contrastando con el caso ideal; donde, no se considera dicho incremento, provocando que energéticamente, el calor rechazado en el enfriador sea equivalente a la potencia suministrada al compresor de baja presión.

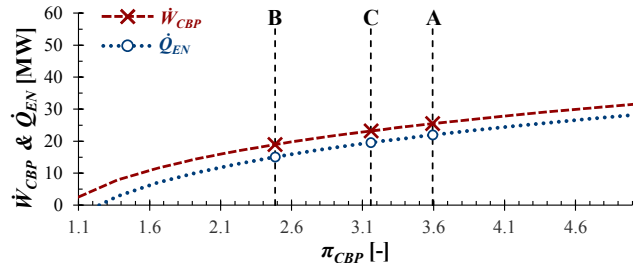


FIGURA 6. Flujo de calor rechazado en el enfriador y potencia suministrada en el compresor de baja presión en función de la relación de presiones del compresor de baja presión.

En la Figura 7 se muestra la variación de las eficiencias térmica y exergética de la turbina de gas aeroderivada, en función a la variación de la relación de presiones del compresor de baja presión. En la condición de operación A se obtienen las mayores eficiencias térmica y exergética, con valores de 38.639 y 43.702%, respectivamente. En la condición C las eficiencias térmica y exergética disminuyen un 1.585%, respecto a las obtenidas en la condición A. En la condición B las eficiencias térmica y exergética disminuyen un 5.232%, respecto a las obtenidas en la condición A. Para una relación de presiones total de 42, de la turbina de gas aeroderivada, el incremento particular de la relación de presiones del compresor de baja presión en los tres casos obtenidos, provoca un incremento de las eficiencias térmica y exergética del ciclo, siendo ligeramente más conveniente la obtenida en la metodología A que las obtenidas por la metodología B.

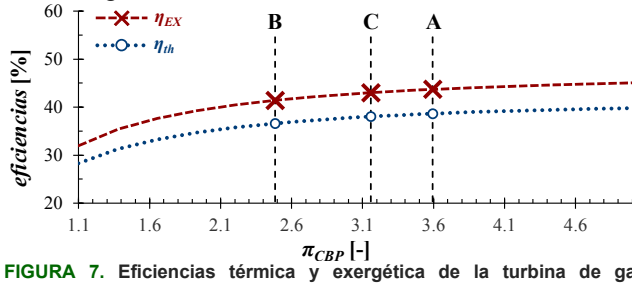


FIGURA 7. Eficiencias térmica y exergética de la turbina de gas aeroderivada en función de la relación de presiones del compresor de baja presión.

En la Figura 8 se exhibe la variación de la generación del flujo de irreversibilidades totales de la turbina de gas aeroderivada, en función a la variación de la relación de presiones del compresor de baja presión. En la condición de operación B se genera el mayor flujo de irreversibilidades totales, con un valor de 160.409 MW. En la condición C el flujo de irreversibilidades totales generadas disminuye 6.326%, respecto al generado en la condición B. En la condición A el flujo de irreversibilidades totales generadas disminuye 8.931%, respecto al generado en la condición B. Las irreversibilidades son indicadores de la exergía que se destruye en los procesos de un sistema térmico y; por lo

tanto, de la ineficiencia de los mismos. En este caso, para generar una potencia de 113.4 MW, la relación de presiones del compresor de baja presión más conveniente, es la obtenida con la metodología A, porque se tiene una menor generación del flujo de irreversibilidades.

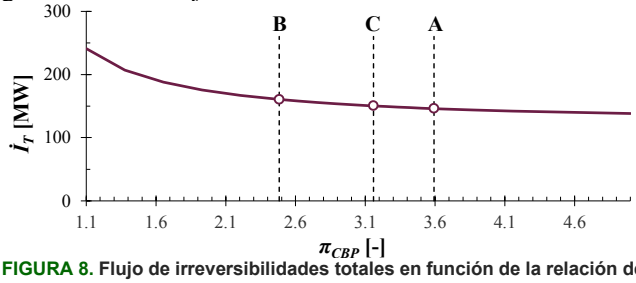


FIGURA 8. Flujo de irreversibilidades totales en función de la relación de presiones del compresor de baja presión.

4. Conclusiones

Las dos metodologías desarrolladas en este trabajo, son útiles si se desea conocer las relaciones de presiones específicas de los compresores que conforman a una turbina de gas con enfriamiento intermedio entre sus etapas de compresión, y no se cuentan como datos iniciales. De entre las dos metodologías presentadas, se recomienda seguir los pasos tomados para el desarrollo de la metodología A; ya que, considera más variables y no omite parámetros, siendo más precisa; pero, en el caso de que la literatura no presente los datos o parámetros suficientes a considerar para el análisis de algún modelo de turbina de gas específico, se recomienda seguir los pasos y criterios utilizados para desarrollar la metodología B.

En el caso de la turbina de gas aeroderivada de tres flechas con enfriamiento intermedio entre sus etapas de compresión, para una potencia generada constante y una relación de presiones total dada, el incremento de la relación de presiones de su compresor de baja presión en los tres casos analizados, implica un mejor desempeño energético y exergético del sistema de turbina de gas completo.

Referencias

[1]. Reale, M. J. (2004). New High Efficiency Simple Cycle Gas Turbine – GE's LMS100™ (pp. 1–14).

[2]. PEMEX, G., & Básica, P. (2007). Hoja de Datos de Seguridad para Sustancias Químicas. PEMEX Gas y Petroleoquímica Básica.

[3]. Ol'khovskii, G. G., Radin, Y. A., Ageev, A. V., & Chertkov, A. I. (2016). Thermal Tests of LMS100 Gas-Turbine Units at the Dzhubga Thermal Power Plant. Power Technology and Engineering, 50(3), 294-302.

[4]. Ibrahim, T. K., Rahman, M., & Alla, A. N. A. (2010). Study onthe effective parameter of gas turbine model with intercooled compression process. *Scientific Research and Essays*, *5*(23), 3760-3770.

[5]. Canière, H., Willockx, A., Dick, E., & De Paepe, M. (2006). Raising cycle efficiency by intercooling in air-cooled gas turbines. Applied Thermal Engineering, 26(16), 1780-1787.

[6]. Young, J. B., & Wilcock, R. C. (2002). Modeling the air-cooled gas turbine: Part 1—General thermodynamics. J. Turbomach., 124(2), 207-213.

[7]. Horlock, J. H., Watson, D. T., & Jones, T. V. (2001). Limitations on gas turbine performance imposed by large turbine cooling flows. J. Eng. Gas Turbines Power, 123(3), 487-494.

[8]. Wilcock, R. C., Young, J. B., & Horlock, J. H. (2002, January). Gas properties as a limit to gas turbine performance. In Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air (Vol. 3607, pp. 799-807).

[9]. Neumann, N., Peitsch, D. (2019). Potentials for Pressure Gain Combustion in Advanced Gas Turbine Cycles, Applied Sciences, Vol. 9, No. 16.

[10]. Liu, S., & Sheng, X. (2012). Gearbox scheme in high temperature reactor helium gas turbine system.

[11]. Igie, U., & Minervino, O. (2014). Impact of inlet filter pressure loss on single and two-spool gas turbine engines for different control modes. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 136(9).

[12]. EMW filtertechnik (2015). Gas Turbine Air Filters: Performance Upgrade For Gas Turbines.

[13]. Canière, H., Willockx, A., Dick, E., & De Paepe, M. (2006, June). Thermodynamic analysis of an air-cooled gas turbine with intercooling. In 9th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference (p. 3265).

[14]. Stathopoulos, P. (2018). Comprehensive Thermodynamic Analysis of the Humphrey Cycle for Gas Turbines with Pressure Gain Combustion. Energies (19961073), 11(12), 3521.

[15]. Guo, P., Li, J., Wang, Y., & Wang, Y. (2016). Evaluation of the óptimal turbine pressure drop ratio for a solar chimney power plant. Energy Conversion and Management, 108, 14-22.

[16]. Carcasci, C., & Winchler, L. (2016). Thermodynamic analysis of an Organic Rankine Cycle for waste heat recovery from an aeroderivative intercooled gas turbine. Energy Procedia, 101, 862-869.

[17]. Lugo-Méndez, H., Lopez-Arenas, T., Torres-Aldaco, A., Torres-González, E. V., Sales-Cruz, M., & Lugo-Leyte, R. (2021). Interstage pressures of a multistage compressor with intercooling. Entropy, 23(3), 351.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-107

Análisis termodinámico de un eyector con vapor de agua como fluido de trabajo

FABIÁN TENORIO RODRÍGUEZ[1], RAÚL LUGO LEYTE[1], SERGIO CASTRO HERNÁNDEZ[1], MARTÍN SALAZAR PEREYRA[2], HELEN LUGO MÉNDEZ[3]

[1]Área de Ingeniería en Recursos Energéticos, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco 186, Iztapalapa, CDMX, 09340, México.

[2] Tecnológico Nacional de México/ TES de Ecatepec División de Ingeniería Mecánica, Mecatrónica e Industrial, Av. Tecnológico S/N Colonia Valle de Anáhuac, C.P. 55210, México.

[3]Departamento de Procesos y Tecnología, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Cuajimalpa, Av. Vasco de Quiroga 4871, Colonia Santa Fe, CDMX, 05348, México.

Fabian Tenoerio Rodríguez (cbi2152012589@titlani.uam.mx)

RESUMEN En el presente trabajo se realiza un análisis termodinámico de un eyector que opera con vapor de agua. Se estudia este equipo debido a su amplio campo de aplicación, por ejemplo, en los sistemas de refrigeración se implementa como complemento o sustituto del compresor. El caso de estudio es un eyector empleado en un Ciclo Rankine Orgánico como sistema combinado [1], que es utilizado en la recuperación de calor para crear vacío en el condensador. Se parte de las condiciones de entrada del fluido primario y secundario y de las eficiencias de la tobera y del difusor. Para realizar el análisis termodinámico, se parte del análisis energético donde determinan los estados termodinámicos; posteriormente, se realiza un balance de exergía para determinar el flujo de irreversibilidades. Se varía la eficiencia de la tobera y del difusor para observar el comportamiento de los parámetros como la eficiencia exergética, el flujo másico del fluido primario y secundario y el flujo de irreversibilidades. Se encontró que al disminuir la eficiencia de la tobera de 95% a 70%, la eficiencia exergética disminuye 9.76% y las irreversibilidades incrementan 20.74%. Cuando se disminuye la eficiencia del difusor de 95% a 70%, la eficiencia exergética disminuye 9.26% y las irreversibilidades incrementan 20.98%.

PALABRAS CLAVE: Eyector, exergía, irreversibilidades, eficiencia exergética, difusor, tobera.

1. INTRODUCCIÓN

Los eyectores son equipos de flujo con dos corrientes de entrada y una de salida. Las corrientes de entrada se les conoce como fluido primario y secundario. El fluido primario se encuentra a alta presión y es el encargado de provocar el arrastre del fluido secundario para llevar a cabo el proceso de mezclado, éstos se comprimen al ingresar al difusor alcanzando una presión intermedia deseada para un proceso posterior al del eyector, normalmente procesos de condensado. Los eyectores son usados en los sistemas de refrigeración ya sea como sustituto o complemento para los procesos de compresión [2]. También son utilizados en los ciclos de potencia para extraer los gases que posteriormente son llevados al condensador.

Un adecuado desempeño del eyector depende de muchos factores, uno de ellos son sus dimensiones, éstas dependen según el sistema donde son utilizados [3], así como los fluidos de trabajo empleados. Se han realizado diversos estudios con respecto a las dimensiones de los eyectores con distintos fluidos de trabajo y cómo es que influyen en el desempeño de éste [4, 5].

Los rangos de las eficiencias de los componentes del eyector, como la tobera, el difusor o la cámara de succión, también depende de los fluidos de trabajo. Se han realizado diversos modelados para determinar estas eficiencias con base al fluido utilizado [6].

En el presente trabajo se realiza una variación en las eficiencias isoentrópicas de la tobera y del difusor, y cómo es que éstas influyen en la eficiencia exergética del sistema.

2. METODOLOGÍA

Se considera el eyector mostrado en la Figura 1 como caso de estudio. El fluido primario (1) se encuentra a cierta presión,

temperatura y se considera que su velocidad inicial es cero. Al ingresar a la tobera, éste disminuye su presión y aumenta su velocidad debido al proceso de expansión (1-2). El fluido primario se expande hasta alcanzar la presión y temperatura del fluido secundario. En la cámara de succión se ocasiona un arrastre del fluido secundario (3) debido al incremento de velocidad en el fluido primario. Las dos corrientes se mezclan a presión constante en la zona de mezclado (4). Al ingresar al difusor el fluido se comprime, por lo tanto, aumenta su presión y disminuye su velocidad hasta alcanzar las propiedades del estado 5. El estudio termodinámico se implementa para conocer el cambio en sus propiedades termodinámicas a lo largo del proceso en el eyector, así como su flujo exergético y las irreversibilidades formadas en el proceso.

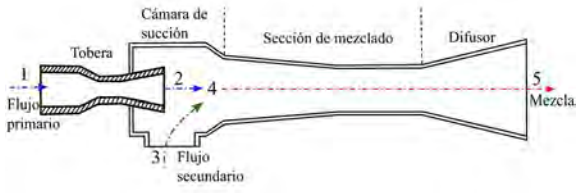


FIGURA 1. Diagrama esquemático del eyector.

2.1. Análisis energético

Como parte del análisis energético se determinan los estados termodinámicos a través del eyector. La Figura 2 muestra el diagrama *Ts* del eyector y se observan sus estados termodinámicos, así como las fases en las que se encuentran.

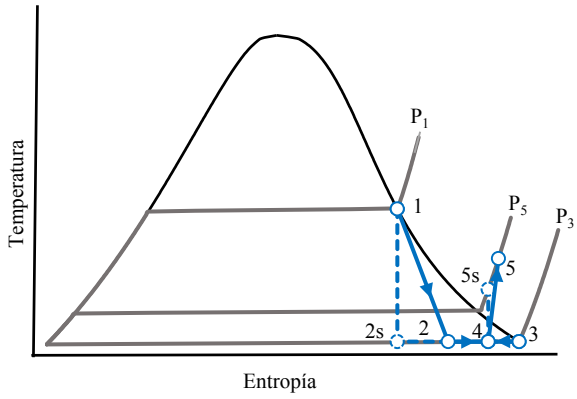


FIGURA 2. Diagrama *Ts* del eyector.

- Estado 1

Inicialmente, el fluido primario se encuentra en reposo e ingresa a la tobera como vapor saturado seco, es decir, tiene calidad del 100%. Se considera que el fluido se encuentra a una temperatura de 102 °C [1]. Por lo tanto, sus propiedades termodinámicas corresponden a las condiciones de saturación para dicha temperatura

$$P_1 = P(T_1, x_1) \;;\; h_1 = h(T_1, x_1) \;;\; s_1 = s(T_1, x_1)$$

- Estado 2s

La corriente de vapor saturado del estado 1 se expande dentro de la tobera hasta las condiciones de 37 °C y 0.063 bar [1] como vapor húmedo. Considerando que el proceso de expansión es isoentrópico, la calidad con base a la entropía es

$$x_{2s} = \frac{s_{2s} - s_{f_{P_2}}}{s_{g_{P_2}} - s_{f_{P_2}}} \quad (1)$$

La entalpía se determina con base a la calidad del vapor.

$$h_{2s} = h_{f_{P2s}} + x_{2s}\left(h_{g_{P2s}} - h_{f_{P2s}}\right) \quad (2)$$

- Estado 2

Para determinar la entalpía del estado 2 se parte de la eficiencia isoentrópica en la tobera, que para este caso se considera de 0.7 [5], y se expresa como

$$h_2 = h_1 - \eta_T(h_1 - h_{2s}) \quad (3)$$

Con la entalpía real se determina la calidad del vapor en este estado y posteriormente, la entropía

$$x_2 = \frac{h_2 - h_{f_{P2}}}{h_{g_{P2}} - h_{f_{P2}}} \quad (4)$$

$$s_2 = s_{f_{P2}} + x_2\left(s_{g_{P2}} - s_{f_{P2}}\right) \quad (5)$$

Debido a la expansión, la velocidad del fluido primario se incrementa, entonces, la velocidad del estado 2 se determina a partir de un balance de materia y energía en la tobera

$$c_2 = \sqrt{2(h_1 - h_2)} \quad (6)$$

- Estado 3

El estado 3 corresponde al flujo secundario que ingresa en la cámara de succión, éste se encuentra como vapor saturado seco. La presión y temperatura a la que se encuentra el fluido secundario, son las mismas del fluido primario en el estado 2, es decir, 37 °C y 0.063 bar. Por lo tanto, su entalpía y entropía corresponden a las condiciones de saturación para una calidad del 100%

$$h_3 = h(P_3, x_3) \;;\; s_3 = s(P_3, x_3)$$

- Estado 4

El proceso de mezclado ocurre a presión constante, sin embargo, se desconoce la calidad del vapor en este punto; por lo tanto, se propone su calidad. La suposición se valida en el estado 5. Con la calidad del vapor se determina la entalpía y entropía.

$$h_4 = h_{f_{P4}} + x_4\left(h_{g_{P4}} - h_{f_{P4}}\right) \quad (7)$$
$$s_4 = s_{f_{P4}} + x_4\left(s_{g_{P4}} - s_{f_{P4}}\right) \quad (8)$$

- Estado 5s

Primero se considera al proceso de compresión en el difusor como isoentrópico. Para este caso se tiene que, a la salida del difusor, la mezcla se encuentra como vapor sobrecalentado. Además, la mezcla se comprime hasta 0.144 bar, que es la presión del fluido secundario. [1]. La temperatura y entalpía están en función de estas propiedades.

$$T_{5s} = T(P_{5s}, s_{5s}) \;;\; h_{5s} = h(P_{5s}, s_{5s})$$

- Estado 5

Análogo al proceso de expansión en la tobera se considera la eficiencia en el difusor para determinar la entalpía del estado 5, se considera una eficiencia de 0.8 [5].

$$h_5 = h_4 + \frac{h_{5s} - h_4}{\eta_D} \quad (9)$$

Con la presión y entalpía del estado 5 real se determina la temperatura y entropía.

$$T_5 = T(P_5, h_5) \;;\; s_5 = s(P_5, h_5)$$

Se considera que la velocidad a la salida del difusor sea cero, sin embargo, la velocidad en el estado 3 es diferente de cero. Realizando un balance de materia y energía en el difusor se determina dicha velocidad

$$c_4 = \sqrt{2(h_5 - h_4)} \quad (10)$$

- Comprobación de la suposición

El valor de la entalpía 5 se determina al proponer un valor para la calidad del vapor, si este valor es correcto, la energía que entra a la tobera, estado 1, más la energía que entra en la cámara de succión, estado 3, será igual a la energía que sale en el difusor, estado 5.

$$m_1 h_1 + m_3 h_3 = m_5 h_5 \quad (11)$$

Pero

$$m_1 + m_3 = m_5 \quad (12)$$

Sustituyendo la ecuación (12) en (11) se obtiene la siguiente expresión para determinar la entalpía del estado 5.

$$\frac{m_1}{m_3} h_1 + h_3 = \left(\frac{m_1}{m_3} + 1\right) h_5 \quad (13)$$
$$h_5 = \frac{\frac{m_1}{m_3} h_1 + h_3}{\frac{m_1}{m_3} + 1} \quad (14)$$

El factor m_1/m_3 se determina al realizar un balance de cantidad de movimiento en la zona de la cámara de succión.

$$m_1 c_2 + m_3 c_3 = m_5 c_4 \quad (15)$$

La velocidad del fluido secundario, c_3, es cero, por lo tanto, la expresión (15) se simplifica de la siguiente manera.

$$\frac{m_1}{m_3} c_2 = \left(\frac{m_1}{m_3} + 1\right) c_4 \quad (16)$$

Haciendo un cambio de variable de

$$w = \frac{m_1}{m_3} \Rightarrow w c_2 - w c_4 = c_4 \quad (17)$$

Despejando w de la ecuación (17) se tiene

$$w = \frac{c_4}{c_2 - c_4} \quad (18)$$

Si la suposición es correcta, la entalpía calculada con la ecuación (14) debe ser igual a la calculada en el estado 5.

- Flujo másico

El flujo másico total que ingresa al eyector es 3.24 kg/s [1]. Realizando un balance de materia y energía en el eyector se tiene

$$\dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_3 h_3 = \dot{m}_5 h_5 \quad (19)$$

Pero

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_5 - \dot{m}_1 \quad (20)$$

Sustituyendo (20) en (19) y despejando $\dot{m}_1$ de (19) se tiene

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_5 \frac{h_5 - h_3}{h_1 - h_3} \quad (21)$$

Una vez determinado el flujo másico 1, se determina el flujo másico 3 mediante la ecuación (20).

2.2. Análisis exergético

Para determinar el flujo de exergía de cada estado termodinámico, se utiliza la siguiente expresión de la exergía física

$$\dot{E}_{Xi} = \dot{m}_i[(h_i - h_0) - T_0(s_i - s_0)] \;;\; i = 1 \; a \; 5 \quad (22)$$

Se considera un estado de referencia de 25 °C y 1.013 bar. La elección de este estado de referencia es para garantizar valores de exergía positivos.

La Figura 3 muestra el diagrama εh del eyector.

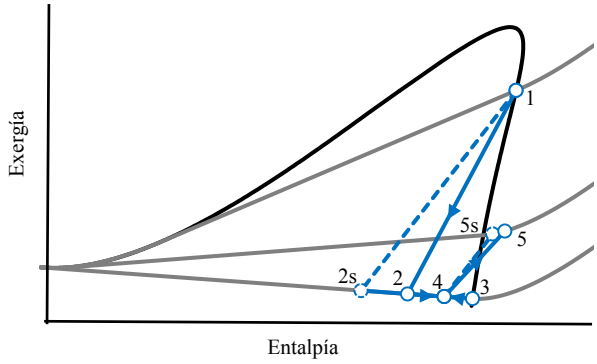


FIGURA 3. Diagrama *eh* del eyector.

- Flujo de irreversibilidades

Para determinar el flujo de irreversibilidades en el sistema se parte del diagrama de Grassmann, Figura 4, donde se muestran los flujos de exergía que ingresan y salen del sistema.

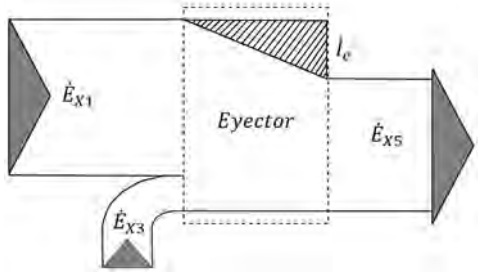


FIGURA 4. Diagrama de Grassmann para el eyector.

Realizando el balance de exergía en el eyector, se determina el flujo de irreversibilidades

$$\dot{I}_e = \dot{E}_{X1} + \dot{E}_{X3} - \dot{E}_{X5} \quad (23)$$

- Eficiencia exergética

La eficiencia exergética se obtiene con base al propósito productivo del eyector y se define como el producto útil del eyector entre el recurso utilizado.

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{E}_{X5}}{\dot{E}_{X1}+\dot{E}_{X3}} \quad (24)$$

3. RESULTADOS

- Estados termodinámicos

En la Tabla 1 se presenta los resultados obtenidos para los estados termodinámicos del eyector con eficiencia en la tobera y el difusor de 0.7 y 0.8, respectivamente.

TABLA 1. Estados termodinámicos

Edo	P (bar)	T (°C)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg °C)	x (-)	ṁ (kg/s)	Ė (kW)
0	1.013	25	104.920	0.367	LC	0	0
1	1.088	102	2678.715	7.330	1	2.639	1313.380
2	0.063	37	2388.019	7.732	0.925	2.639	230.317
3	0.063	37	2568.138	8.313	1	0.601	56.679
4	0.063	37	2506.373	8.114	0.974	3.24	297.642
5	0.144	84.99	2658.192	8.200	VSC	3.24	705.771

- Flujo másico en función de la eficiencia del difusor.

La Figura 5 muestra la variación del flujo másico a medida que se incrementa la eficiencia en el difusor. La eficiencia del difusor está en función del cambio de entalpías del proceso 4-5s y del proceso 4-5 (ec. 9); sin embargo, el proceso isoentrópico se mantiene constante, por lo tanto, al variar la eficiencia en el difusor, ésta afecta directamente a la entalpía obtenida en el estado 5. Si la entalpía h_5 aumenta, el flujo másico del fluido primario también incrementa (ec. 21), es decir, la eficiencia en el difusor disminuye. Por ejemplo, para la eficiencia de 90%, se tiene un $\dot{m}_1$ de 2.204 kg/s y si ésta disminuye al 65%, $\dot{m}_1$ aumenta 14.07%. Debido a que se mantiene el flujo másico 5 constante, el flujo másico 3 disminuye para compensar el incremento del flujo 1.

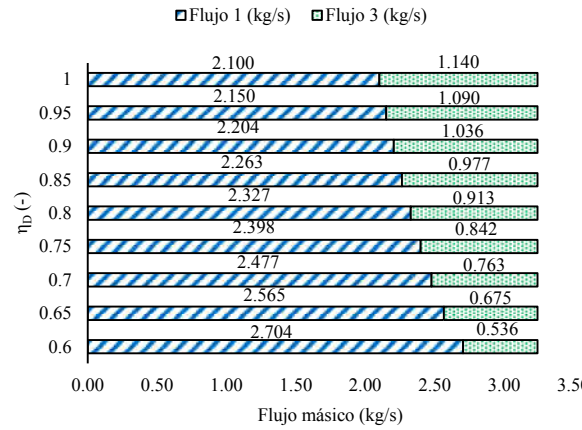


FIGURA 5. Flujo másico en función de la eficiencia del difusor

- Flujos de exergía en función de la eficiencia del difusor.

La Figura 6 muestra la variación de los flujos de exergía a medida que incrementa la eficiencia en el difusor. Para la corriente 1 se observa un incremento a medida que disminuye la eficiencia del difusor, esto se debe al incremento del flujo másico al ingresar al eyector. En otras palabras, si se tienen eficiencias más bajas en los componentes del eyector, éste requerirá de una mayor exergía de entrada para el fluido primario. Aunque se tiene un incremento en la exergía 5 a medida que incrementa la eficiencia, este incremento es mínimo en comparación con la exergía 1. Por ejemplo, para una eficiencia del difusor de 95% se tiene una exergía 1 de

1070.344 kW y para una eficiencia de 65%, esta exergía incrementa 16.17%; para el mismo cambio en la eficiencia del difusor de 95% a 65%, la exergía 5 incrementa 1.01%. En consecuencia, se tiene un incremento en el flujo de irreversibilidades en el sistema (ec. 23).

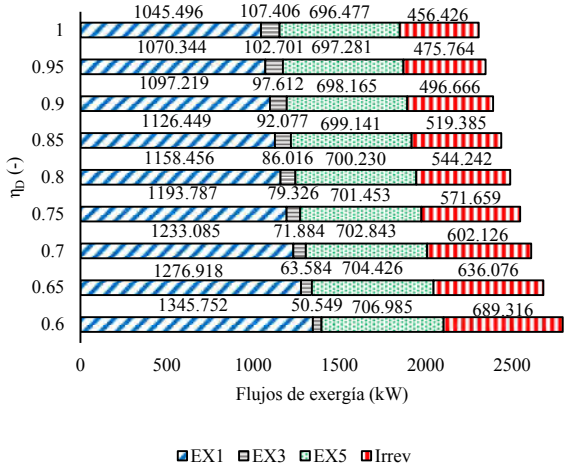


FIGURA 6. Flujos de exergía en función de la eficiencia en el difusor

- Eficiencia exergética en función de la eficiencia del difusor.

La Figura 7 muestra la eficiencia exergética y el flujo de irreversibilidades en función de la eficiencia del difusor. La ecuación (24) de la eficiencia exergética se puede expresar en función de las irreversibilidades como se muestra a continuación

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{E}_{X5}}{\dot{I}_e + \dot{E}_{X5}} \tag{25}$$

En la Figura 6 se muestra que se tiene un incremento en el flujo de irreversibilidades a medida que disminuye la eficiencia en el difusor. Con base a la ec. 25. el flujo de irreversibilidades es inversamente proporcional a la eficiencia exergética, es decir, si las irreversibilidades presentes en el eyector se incrementan y la eficiencia exergética disminuye.

FIGURA 7. Flujo de irreversibilidades y eficiencia exergética en función de la eficiencia del difusor

- Flujo másico en función de la eficiencia de la tobera.

De manera análoga a la Figura 5, la Figura 8 muestra la variación del flujo másico en función de la eficiencia en la tobera. Se observa que se mantiene la misma tendencia con respecto a la eficiencia en el difusor. Si la eficiencia de la tobera disminuye, el flujo másico del fluido primario se incrementa debido al decremento de la entalpía 2 (ec. 3).

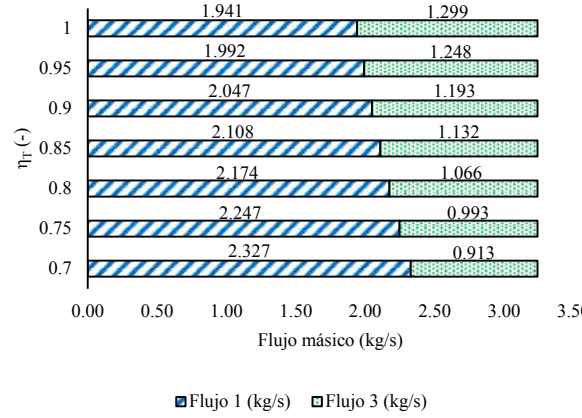


FIGURA 8. Flujo másico en función de la eficiencia en la tobera

- Flujos de exergía en función de la eficiencia de la tobera.

La Figura 9 muestra la variación de los flujos de exergía a medida que incrementa la eficiencia en la tobera. En comparación con la Figura 6, se observa el mismo comportamiento. Si la eficiencia de la tobera disminuye, el flujo de exergía que ingresa al eyector aumenta y en consecuencia se tiene un incremento en el flujo de irreversibilidades (ec. 23). Por ejemplo, si la eficiencia disminuye de 95% a 70%, la exergía 1 incrementa 14.41%, mientras que las irreversibilidades incrementan 23.86%.

FIGURA 9. Flujos de exergía en función de la eficiencia de la tobera

- Eficiencia exergética en función de la eficiencia de la tobera.

La Figura 10 muestra la eficiencia exergética y el flujo de irreversibilidades en función de la eficiencia de la tobera y debido al incremento en el flujo de irreversibilidades al disminuir la eficiencia en la tobera, la eficiencia exergética disminuye.

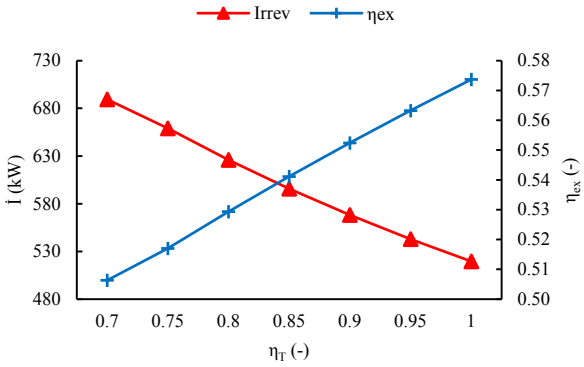


FIGURA 10. Eficiencia exergética y flujo de irreversibilidades en función de la eficiencia de la tobera.

6. CONCLUSIONES

La eficiencia en los componentes del eyector afecta directamente en su funcionamiento, éstas influyen directamente en los parámetros de desempeño. Tener un sistema menos eficiente requiere que se suministre un mayor flujo másico para obtener la misma presión de salida en el eyector. Suministrar un mayor flujo también implica tener un mayor flujo de irreversibilidades y a su vez una menor eficiencia exergética del sistema.

Si bien se encontró que variar ambas eficiencias entrega resultados similares con respecto a las propiedades termodinámicas, estas propiedades no varían de la misma manera. Por ejemplo, cuando se varía la eficiencia del difusor se tiene un flujo de irreversibilidades de 160.304 kW para la eficiencia de 85%; pero, para la misma eficiencia en la tobera, se observa que estas irreversibilidades son 141.759 kW, es decir, disminuyen 11.57%.

Como trabajo futuro es implementar el eyector en un ciclo de refrigeración con el fin de observar la influencia que tiene la eficiencia de los componentes del eyector en el ciclo de refrigeración.

APÉNDICES

- Nomenclatura

Símbolo	Nombre	Unidades
c	Velocidad	m/s
Ėx	Flujo de exergía	kW
h	Entalpía por unidad de masa	kJ/kg
İ	Flujo de irreversibilidad	kW
ṁ	Flujo másico	kg/s
P	Presión	bar
s	Entropía por unidad de masa	kJ/kg °C
T	Temperatura	°C
x	Calidad	-
	Letras griegas	
ε	Exergía por unidad de masa	kJ/kg
η	Eficiencia	-
	Subíndices	
1-5	Estados termodinámicos	
s	Proceso isoentrópico	
D	Difusor	
T	Tobera	

REFERENCIAS

Artículos

[1]. Zhang, C., Lin, J., & Tan, Y. (2021). *Thermodynamic analysis of a parallel type organic Rankine cycle and ejector heat pump combined cycle.* Applied Thermal Engineering, 182, 116061.

[2]. Tashtoush, B. M., Moh'd A, A. N., & Khasawneh, M. A. (2019*). A comprehensive review of ejector design, performance, and applications*. Applied Energy, 240, 138-172.4:135-156 (2000). 10.1016/s1364-0321(99) 00014-3.

[3]. Yapıcı, R., Ersoy, H. K., Aktoprakoğlu, A., Halkacı, H. S., & Yiğit, O. (2008). *Experimental determination of the optimum performance of ejector refrigeration system depending on ejector area ratio.* International journal of refrigeration, 31(7), 1183-1189.

[4]. Yan, J., Lin, C., Cai, W., Chen, H., & Wang, H. (2016). *Experimental study on key geometric parameters of an R134A ejector cooling system.* International journal of refrigeration, 67, 102-108.

[5]. Shen, A., Guan, K., Yang, X., Jin, S., & Yang, L. (2020). *Theoretical analysis of a novel liquid-vapor separation condensation ejector refrigeration cycle with zeotropic mixtures.* Energy Conversion and Management, 223, 113322.

[6]. Liu, F., & Groll, E. A. (2013). *Study of ejector efficiencies in refrigeration cycles.* Applied Thermal Engineering, 52(2), 360-370.

Libros

[7]. Ludwing, E., et al. *Applied process design for chemical and petrochemical plants*. Gulf

Professional Publishing, 3 Edition (1999). ISBN-0-88415-025-9.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-108

Efecto de la Velocidad del Aire y Recirculación en un Secador Solar

FEDERICO AUGUSTO TRAMPE TORIJA,JORGE RAMÍREZ MUÑOZ, FRANCISCO BELTRÁN CARBAJAL

Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, Departamento de Energía, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02120, México.

Autor de Correspondencia: Federico Augusto Trampe Torija (al2222800617@azc.uam.mx).

RESUMEN El proceso de secado usando energía solar representa una de las operaciones unitarias más utilizadas en varios sectores de la industria, específicamente en la alimentaria. Por lo que, se han hecho diferentes modificaciones al secado convencional para aplicarlos según los requerimientos. Con base en esto, se han realizado estudios sobre las variables qué más influyen en un proceso de secado convectivo entre las cuales podemos encontrar velocidad del aire, temperatura del aire, entre otras. Sin embargo, se tienen pocos estudios sobre el efecto de la tasa de recirculación y velocidad del aire. El presente trabajo aborda el efecto de la velocidad del aire y la tasa de recirculación sobre la temperatura del aire en un secador solar convectivo. Esto con el fin de maximizar el uso de la energía solar y reducir la energía convencional.

Se propone un modelo matemático sobre el secador y los captadores solares para observar el comportamiento de la temperatura del aire a la salida de los captadores considerando un comportamiento polinomial de la irradiancia.

Se demuestra que la recirculación y velocidad del aire tienen efecto en la temperatura del aire del secador, se obtuvo que no utilizar recirculación confiere un desperdicio de energía, así mismo, el uso de la recirculación permitió el aumento de la velocidad hasta valores de 4 m/s con 0.75 de recirculación para obtener 48.89 °C misma que se obtiene sin recirculación a 1 m/s. Por lo tanto, es posible la disminución del tiempo de secado que lleva asociado la reducción de consumo energía por fuentes convencionales.

PALABRAS CLAVE: Modelado, Secador Solar, Secado Convectivo, Recirculación.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de secado es una de las operaciones unitarias más antiguas. Es ampliamente usada en varios sectores como la agroindustria, la industria de alimentos y la industria química. Sin embargo, esta técnica involucra altos consumos de energía representando del 10 al 15 por ciento del total consumido por todas las industrias [1]. Por lo que, la energía solar tiende a ser una alternativa a esta problemática.

La energía solar da una respuesta a la contaminación generada por secadores convencionales. Sin embargo, debido a la baja eficiencia y a los largos tiempos de secado algunas investigaciones se han enfocado en diseñar procesos híbridos [2, 3].

Actualmente el aumento de la población ha llevado consigo la demanda de alimentos y, por lo tanto, la demanda energética. de esta manera la explotación de los recursos energéticos nos ha llevado a una crisis climática [4–6]. Por ejemplo, en México la temperatura promedio de los últimos años ha aumentado alrededor de 1 °C. Por esto y por otros aspectos que están afectando al planeta se promueve el uso de energías alternativas [7].

En México, hay zonas en las que puede ser aprovechada la irradiancia solar para el secado de productos agroindustriales. Mismos que generan un beneficio extra para alimentar a la población, conservar los alimentos y disminuir gastos energéticos.

De esta manera, el empleo de la energía solar para el secado de productos toma importancia con el fin de reducir el consumo de fuentes de energía causantes del efecto invernadero.

Otro aspecto importante en el secado es el estudio de la cinética de secado. De hecho, existen numerosos estudios que permiten la evaluación del contenido de humedad mediante cinéticas que involucran fenómenos de transporte (masa y calor) [8]. Los aspectos más importantes en la transferencia de masa involucran la transferencia de masa interna por difusión y la transferencia de masa externa por convección [9–11].

La transferencia externa de masa y calor en el secado es principalmente dependiente de la velocidad y la temperatura del aire [1, 12]. Al considerar la velocidad del aire, se considera que toma lugar el secado convectivo. El cual es un proceso importante que debe ser estudiado en combinación con la energía solar y para conocer su efecto en la temperatura del aire [12, 13].

Para mantener la temperatura en el sistema es necesario regular la velocidad del aire dependiendo el comportamiento de la irradiancia. De hecho, Garcia-Valladres et al. [14] indica que el comportamiento de la irradiancia afecta el proceso de secado. Además, el presente estudio se complementa con el uso de la recirculación, ya que usar recirculación puede mejorar el secado y disminuir gastos [15]. Considerar ambas variables (velocidad de aire y recirculación) son retos que se deben considerar para mejorar el proceso de secado.

Este estudio muestra la influencia de la velocidad del aire y recirculación en la temperatura del aire de secado. Con este fin, el presente artículo está dividido de la siguiente manera: 1.- Modelado de la planta de secado: a) modelo del secador tipo túnel, b) modelo matemático de los colectores solares, c) Irradiancia. 2.- Resultados y discusión: a) simulación variando la velocidad del aire b) Simulación variando la velocidad del aire y tasa de recirculación.

2. MODELADO DE LA PLANTA DE SECADO

Actualmente la alta demanda de energía en procesos de secado ha traído consigo el uso de los recursos energéticos alternativos [1].

Debido a esto, en la presente investigación se hace uso de colectores solares. La energía térmica proporcionada por los colectores solares permite incrementar la temperatura del aire que pasa en el sistema de calentamiento.

Con esto, se observará la influencia de la velocidad del aire en la temperatura de salida del sistema de calentamiento operada con energía solar.

2.1. Modelo matemático del secador

El proceso de secado de esta investigación puede ser descrito mediante balances de materia y energía **Ec. (1-5).**

$$\frac{dX}{dt} = -k(X - X_e) \tag{1}$$

$$\frac{dY}{dt} = \frac{\dot{m}_{aire,ent}}{m_{aire}}(Y_{ent} - Y) + \dot{m}_{H_2Ovap} \tag{2}$$

$$\frac{dT_{prod}}{dt} = \frac{-\dot{m}_{H_2Ovap}\left[\left(C_{p,H_2Ovap} - C_{p,H_2Olíq}\right)T_{prod} - h_{vap}\right] + h_{conv}A_{prod}\left(T_{aire} - T_{prod}\right)}{m_{prod}C_{p,prod}} \tag{3}$$

$$\frac{dT_{aire}}{dt} = \frac{\dot{m}_{aire,ent}C_{p,aire}\left(T_{aire,ent} - T_{aire}\right) + \dot{m}_{H_2Ovap}C_{p,H_2Ovap}T_{aire} - h_{conv}A_{prod}\left(T_{aire} - T_{prod}\right) - h_{conv2}A_{pared}\left(T_{aire} - T_{pared}\right)}{m_{aire}C_{p,aire}} \tag{4}$$

$$\frac{dT_{pared}}{dt} = \frac{h_{conv2}A_{pared}\left(T_{aire} - T_{pared}\right) - h_dA_{pared}\left(T_{pared} - T_{amb}\right)}{m_{pared}C_{p,pared}} \tag{5}$$

Dónde los parámetros y variables están definidos en la **Tabla 1**.

TABLA 1 Parámetros y variables

	Nombre	Unidades
X	Humedad del producto	kg/kg
Y	Humedad del aire	kg/kg
T_{prod}	Temperatura del producto	°C
T_{aire}	Temperatura del aire	°C
T_{pared}	Temperatura de la pared	°C
$\dot{m}_{aire,ent}$	Flujo másico de aire de entrada	kg/s
$\dot{m}_{H2Ovap}$	Flujo másico de agua evaporada	kg/s
m_{prod}	Masa del producto	kg
m_{aire}	Masa de aire	kg
m_{pared}	Masa de pared	kg
$h_{conv}A_{pared}$	Coeficiente de transferencia de calor convectivo del producto	J/s°C
$h_{conv2}A_{pared}$	Coeficiente de transferencia de calor convectivo de la pared	J/s°C
h_{vap}	Coeficiente de transferencia de calor convective de vaporización por unidad de área	J/s°Cm^2
$C_{p,H2Ovap}$	Calor específico de vaporización del agua	J/kg°C
$C_{p,H2Olíq}$	Calor específico del agua	J/kg°C
$C_{p,prod}$	Calor específico del producto	J/kg°C
$C_{p,aire}$	Calor específico del aire	J/kg°C
$C_{p,pared}$	Calor específico de la pared	J/kg°C
k	Cinética de secado del producto	s^{-1}
Y_{ent}	Humedad relativa del aire	kg/kg
X_e	Humedad de equilibrio	kg/kg

Donde k es la cinética de secado dependiente de la temperatura y velocidad del aire **Ec. (6)** [16]. $\dot{m}_{aire,ent}$ es el flujo de masa de aire y puede ser determinado con la **Ec. (7).**

$$k = 1.6671472x10^{-5} + 4.89196366x10^{-6}T_{aire} + 1.7774821x10^{-4}V_{aire} \tag{6}$$

$$\dot{m}_{aire,ent} = V_{aire}A\rho_{aire} \tag{7}$$

El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias nos representa el secador tipo túnel, el cual puede ser observado en la **Figura 1**.

2.2. Modelo matemático de los colectores solares

Los colectores solares permiten incrementar la temperatura del aire que pasa en el sistema de calentamiento mediante la transferencia de calor. En la **Figura 1** se puede observar la

configuración de la planta de secado con los captadores solares.

Los balances de masa y energía en los colectores solares son mostrados en las **Ec. (8-10)** como sigue:

$$\dot{m}_{M1} = \dot{m}_{CS1} + \dot{m}_{CS2} \quad (8)$$

$$\dot{m}_{Mi} = \dot{m}_{M_{i-1}} + \dot{m}_{CS_{i+1}} \quad (9)$$

Dónde i=2:7

$$\dot{m}_{M7} = \sum_{i=1}^{8} \dot{m}_{CS,i} \quad (10)$$

Mientras que la expresión de la recirculación del aire es mostrada en la **Ec. (11)**.

$$\dot{m}_{aire,ent} = \dot{m}_{M7} + \dot{m}_{Rec} \quad (11)$$

Para determinar la energía proporcionada por los captadores solares se toma en cuenta la eficiencia de 0.75 así como un área de 1 m^2 por colector solar, para esto se define la **Ec. (12)**.

$$E = n^{CS} AI(t) \quad (12)$$

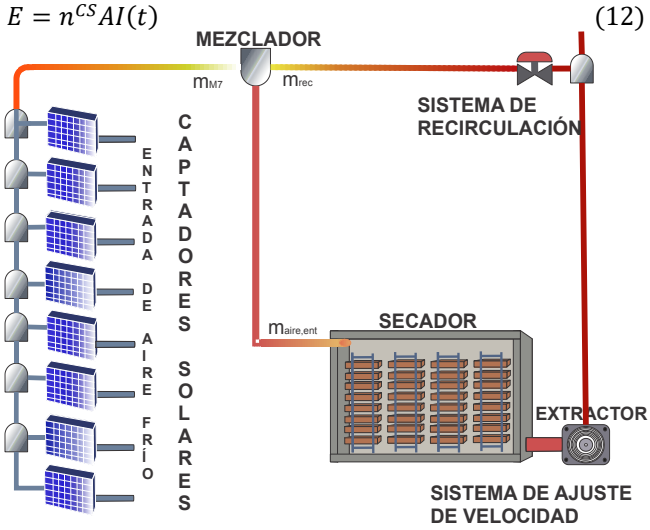


FIGURA 1 **Esquema general de la planta de secado**

2.2. Irradiancia

La función de irradiancia fue tomada de Garcia-Valladares et al. [14] dichos datos fueron obtenidos de la planta instalada en Xochitepec, Morelos, México [6] representando por:

$$I(t) = 0.5125t^4 - 12.0790t^3 + 66.4485t^2 + 44.4091t + 146.776 \quad (13)$$

Donde *I(t)* es la irradiancia en W/m^2. Con los balances de materia y energía de los captadores solares **Ec. (8-12)** se puede observar que la variación de la velocidad del aire tendrá influencia en la temperatura del aire, esto debido al tiempo de residencia del aire en el sistema de calentamiento operado con energía solar. La influencia de esta variable puede ser demostrada con simulaciones del punto 3.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Algunas investigaciones indican la importancia de la velocidad del aire en procesos de secado. De hecho, EL-Mesery et al. [17] analizaron la influencia de la distribución del flujo de aire en un secado convectivo para evaluar el contenido de remoción de humedad.

Por su parte, Abdenouri [18] realizó control en un proceso de secado convectivo regulando la temperatura. Demostró que la energía solar es un factor relevante para disminuir gastos energéticos.

Zoukit et al. [19] presentaron resultados de simulaciones dinámicas y control en cascada en un secador híbrido; demostraron que es posible manipular el flujo de gas para el calentamiento del aire de acuerdo con la energía solar recibida.

En la industria de secado de productos no es común utilizar la energía solar como fuente principal de energía, esto debido a que las temperaturas máximas que pueden ser alcanzadas no pasan los 60 °C. Sin embargo, Bhong [15] resalta que si se desea alcanzar valores más altos de temperatura es importante implementar sistemas de recirculación.

Diferentes autores [2, 3, 12, 13, 16, 20, 21] mencionan que utilizar secadores indirectos en combinación con la energía solar mejora la eficiencia comparada con el secador directo. Con base en esto, es posible estudiar el efecto que tiene variar la velocidad del aire dependiendo el comportamiento de la irradiancia e incluir el efecto que puede tener recircular el aire en el sistema.

En la presente investigación se resalta la importancia de la velocidad del aire y la tasa de recirculación del aire en un secador convectivo.

3.1. Comportamiento de la temperatura del aire variando la velocidad del aire

La variación de la velocidad en el sistema de calentamiento de aire permitió aprovechar la energía entregada por los captadores solares.

La **Figura 2** muestra el comportamiento de la temperatura del aire en un periodo de 12 horas comprendido de las 08:00 a 20:00 horas. La dinámica de la temperatura del aire muestra que a valores de velocidad del aire de 4 m/s es posible alcanzar temperaturas alrededor de 31 °C. Mientras que a velocidades del aire de 1 m/s se encuentran temperaturas máximas alrededor de los 50 °C. Lo que permite demostrar que a menor velocidad del aire mayor será la temperatura a la salida de los captadores.

Aunque la temperatura del aire que se obtiene a la entrada del secador no alcanza valores de temperatura considerados altos para este tipo de procesos, es posible emplear este sistema para algunos productos agroindustriales que deban ser operados a bajas temperaturas para mantener sus propiedades.

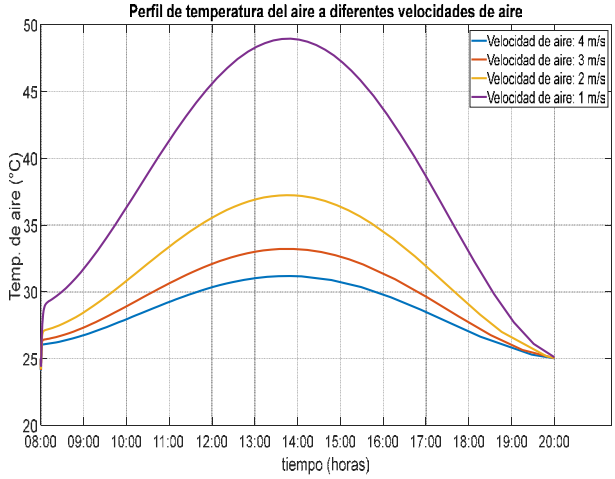


FIGURA 2 **Perfil de temperatura del aire a diferentes velocidades de aire**

3.2. Comportamiento de la temperatura variando la recirculación del aire

La recirculación de aire en el sistema de secado permite reutilizar la energía. La **Figura 3** muestra el comportamiento de la temperatura del aire a la entrada del túnel de secado a diferentes velocidades de aire y tasa de recirculación. En esta figura es posible observar que a valores de recirculación de 0.75 y velocidades de 4 m/s es posible obtener temperaturas más altas comparada con el sistema que opera a 4 m/s pero sin recirculación. Esto sucede debido a que disminuye el flujo de masa de aire en los captadores solares, aumenta el tiempo de residencia y en consecuencia aumenta la temperatura del aire.

Así mismo, en la **Figura 3** es posible observar que a diferentes velocidades de aire y recirculación coinciden en el comportamiento de temperatura a la salida de los captadores. Debido a que se sobreponen los perfiles de temperatura la **Tabla 2** muestra los valores de velocidad y recirculación de aire que mantienen el mismo comportamiento.

Los resultados muestran que la recirculación permite mejorar el proceso de secado y aprovechar la energía disponible a la salida del secador tipo túnel. La cinética de secado utilizada muestra mayor influencia con la velocidad del aire comparada con la temperatura del aire. Con base en esto, se debe tener en cuenta que aumentar la velocidad del aire favorece el secado del producto, sin embargo, cabe destacar que si no se usa recirculación conllevaría un desperdicio de energía.

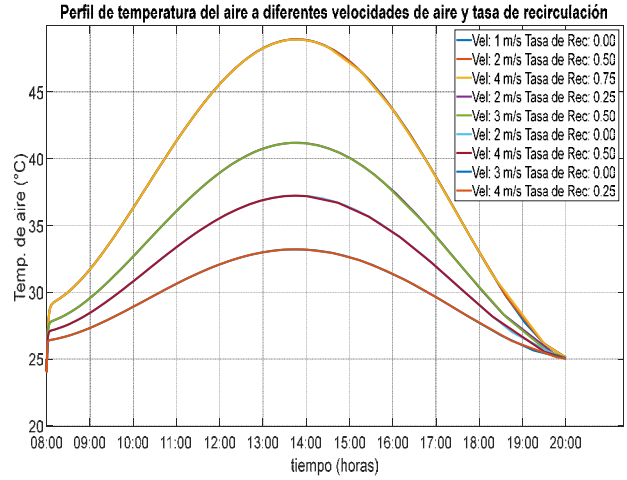


FIGURA 3 **Perfil de temperatura del aire a diferentes velocidades de aire y tasa de recirculación**

TABLA 2 **Temperatura máxima a diferentes velocidades y tasa de recirculación de aire**

Velocidad (m/s)	Tasa de recirculación	Temp Máx (°C)
1	0.00	
2	0.50	**48.89**
4	0.75	
2	0.25	**41.19**
3	0.50	
2	0.00	**37.24**
4	0.50	
3	0.00	**33.22**
4	0.25	

De este modo, la recirculación hace posible aumentar la velocidad del aire sin afectar la temperatura del aire a la salida de los captadores solares. Esto puede ser comprobado con la **Tabla 2**, donde a velocidad del aire de 4 m/s con una tasa de recirculación de 0.75 es posible obtener el mismo comportamiento como si el proceso fuera operado a 1 m/s sin recirculación.

Con base en los resultados obtenidos es posible conseguir el mismo perfil de temperatura del aire a mayores velocidades comparada con menores velocidades si se usa

recirculación en el sistema, ya que de esta forma se puede aprovechar la energía que no fue transferida al producto.

4. CONCLUSIONES

Con el modelo determinístico propuesto se pudo demostrar que la velocidad del aire tiene una gran influencia en el aumento o disminución de la temperatura del aire que pasa por los captadores solares.

El modelo de irradiancia utilizado en este artículo permite concluir que a valores bajos de irradiancia la velocidad debe disminuir, esto con el fin de entregar la misma temperatura a la salida de los captadores solares.

Por otra parte, la recirculación del aire caliente permitió reutilizar la energía disponible a la salida del secador tipo túnel.

Con los problemas energéticos que el mundo y específicamente México atraviesa, usar la energía solar como fuente de energía para el secado de productos agroindustriales da una respuesta positiva que debe ser considerada a gran escala.

El punto principal de este trabajo es tomar ventaja de la energía disponible por radiación solar y no aplicar un recurso de energía externo. De esta manera, una prospectiva al presente trabajo es aplicar control con el fin de mantener constante la temperatura a la salida de los captadores solares variando la velocidad del aire.

Además, es importante reconocer que con el fin de mejorar el proceso de secado convectivo con recirculación se debe proponer un modelo matemático que involucre al motor del extractor para realizar cambios en el voltaje con el fin de obtener diferentes velocidades del aire dependiendo de la irradiancia de la zona.

APÉNDICE

TABLA 3 Nomenclatura

V_{aire}	Velocidad del aire	m/s
T_{aire}	Temperatura del aire	°C
$\dot{m}_{Mi}$	Flujo másico de los mezcladores	kg/s
$\dot{m}_{CSi}$	Flujo másico de los captadores solares	kg/s
$\dot{m}_{Rec}$	Flujo másico de recirculación del aire	kg/s
n^{CS}	Eficiencia de captadores	adim
A	Área de los captadores solares	m^2
t	Tiempo	s

REFERENCIAS

[1] Z. Abdullah, F. S. Taip, S. M. M. Kamal, and R. Z. Abdul Rahman, *Nonlinear model-based inferential control of moisture content of spray dried coconut milk*. Foods, vol. 9, no. 9, (2020), 10.3390/foods9091177.

[2] E. C. López-Vidaña, L. L. Méndez-Lagunas, and J. Rodríguez-Ramírez, *Efficiency of a hybrid solar-gas dryer*. Solar Energy, vol. 93, pp. 23–31, (2013), 10.1016/j.solener.2013.01.027.

[3] S. Misha, S. Mat, M. H. Ruslan, E. Salleh, and K. Sopian, *Performance of a solar assisted solid desiccant dryer for kenaf core fiber drying under low solar radiation*. Solar Energy, vol. 112, pp. 194–204, (2015), 10.1016/j.solener.2014.11.029.

[4] F. Monforti-ferrario et al., *Energy use in the EU food sector: State of play and opportunities for improvement*, (2015), doi: 10.2790/266295.

[5] Pierre. O. Gourinchas, *Policymakers Need Steady Hand as Storm Clouds Gather Over Global Economy*, (2022). Obtenido de: https://www.imf.org/en/blogs/Articles/2022/10/11/policymakers-need-steady-hand-as-storm-clouds-gather-over-global-economy

[6] A. L. César-Munguía, O. García-Valladares, R. Pérez-Espinosa, and A. Domínguez-Niño, *Hybrid thermosolar-LPG dehydrating plant installed in Xochitepec, México. Case study: Pineapple*, *Appl Therm Eng*, vol. 225, (2023), doi: 10.1016/j.applthermaleng.2023.120171.

[7] Centro de investigación Económica y Presupuestaria (CIEP), *Cambio climático. Acciones desde los recursos públicos*, (2023).

[8] Z. Erbay and F. Icier, *A review of thin layer drying of foods: Theory, modeling, and experimental results*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, vol. 50, no. 5. pp. 441–464, (2010). 10.1080/10408390802437063.

[9] C. T. Kiranoudis, E. Tsami, Z. B. Maroulis, and D. Marinos-Kouris, *Drying kinetics of some fruits.* Drying Technology, vol. 15, no. 5, pp. 1399–1418, (1997), 10.1080/07373939708917300.

[10] B. M. Esparza, H. Reinel, G. Bernal, and J. A. Galvis, *Determinación de la humedad de equilibrio en panela*. (1990).

[11] D. I. Onwude, N. Hashim, R. B. Janius, N. M. Nawi, and K. Abdan, *Modeling the Thin-Layer drying of fruits and vegetables: A Review*. Compr Rev Food Sci Food Saf, vol. 15, no. 3, pp. 599–618, (2016), 10.1111/1541-4337.12196.

[12] S. Ben Mabrouk, A. Mami, H. Oueslati, and B. Mabrouk, *System Design, Mathematical Modelling and Simulation of Process Drying in a Solar-Gas*

Convective Tunnel Dryer. Int J Sci Eng Res, vol. 3, no. 5, (2012), [Online]. Disponible en: http://www.ijser.org

[13] C. Seidel, C. Neugebauer, R. Dürr, and A. Bück, *Robust feedback control of continuously operated convective dryers for particulate materials.* Proceedings of 21th International Drying Symposium, Valencia: Universitat Politècnica València, (2018), 10.4995/IDS2018.2018.7245.

[14] O. García-Valladares, *Effect by using a modified solar dryer on physicochemical properties of carambola fruit (Averrhoa carambola L.)*. Revista Mexicana de Ingeniera Quimica, vol. 21, no. 1, (2022), 10.24275/rmiq/Alim2650.

[15] M. Bhong *et al.*, *Experimental analysis of recirculation type solar air dryer*. vol. 4, no. 8, pp. 1175–1180, (2013), [Online]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/281451049

[16] H. Desmorieux and N. Decaen, *Convective drying of spirulina in thin layer.* J Food Eng, vol. 66, no. 4, pp. 497–503, (2005), 10.1016/j.jfoodeng.2004.04.021.

[17] H. S. EL-Mesery, N. M. Tolba, and R. M. Kamel, *Mathematical modelling and performance analysis of airflow distribution systems inside convection hot-air dryers.* Alexandria Engineering Journal, vol. 62, pp. 237–256, (2023), 10.1016/j.aej.2022.07.027.

[18] N. Abdenouri, A. Zoukit, I. Salhi, and S. Doubabi, *Model identification and fuzzy control of the temperature inside an active hybrid solar indirect dryer.* Solar Energy, vol. 231, pp. 328–342, (2022), 10.1016/j.solener.2021.11.026.

[19] A. Zoukit, H. Doubabi, I. Salhi, and N. Abdenouri, *Advanced cascade control strategy applied to an indirect hybrid solar-gas dryer: Numerical and experimental investigations.* Sustainable Energy Technologies and Assessments, vol. 53, (2022), 10.1016/j.seta.2022.102380.

[20] Y. Mohana, R. Mohanapriya, T. Anukiruthika, K. S. Yoha, J. A. Moses, and C. Anandharamakrishnan, *Solar dryers for food applications: Concepts, designs, and recent advances.* Solar Energy, vol. 208. Elsevier Ltd, pp. 321–344, (2020). 10.1016/j.solener.2020.07.098.

[21] H. S. EL-Mesery, A. I. EL-Seesy, Z. Hu, and Y. Li, *Recent developments in solar drying technology of food and agricultural products: A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 157, (2022), 10.1016/J.RSER.2021.112070.

FEDERICO AUGUSTO TRAMPE TORIJA. Adscrito como estudiante de Doctorado en Ingeniería de Procesos en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Ciudad de México, México. Licenciatura en Ingeniería Química 2013-2017 por la Universidad Autónoma Metropolitana y Maestría en Ingeniería de Procesos 2018-2021 por esta misma institución. Área de Investigación en Optimización y Control de Procesos Químicos, con desarrollo en tesis doctoral en Control de Secadores para la Agroindustria. **Docente** en Universidad Tecnológica de México Campus Atizapán de 2022-2023. **Ayudante de Investigación y Docencia** en la Universidad Autónoma Metropolitana en las áreas de: Fisicoquímica ambiental e Ingeniería de Materiales de 2016-2018. **Supervisor Técnico de Planta** en Procter and Gamble, 2021.

JORGE RAMÍREZ MUÑOZ Licenciatura en Ingeniería Química por el Instituto Tecnológico de Tapachula. Maestría en Ingeniería Química por el Instituto Tecnológico de Orizaba. Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química por la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. **Jefe del Departamento de Automatización y Control** de Grupo Pecuario San Antonio durante 4 años. PLC´s y sistema SCADA´s. **Investigador Asociado** del Centro de Investigación de Polímeros de PPG-COMEX durante 4 años. Perfil deseable PRODEP**. Profesor Investigador Titular C por Tiempo Completo** en la Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco. Área de investigación en Modelado y Simulación de Procesos.

FRANCISCO BELTRÁN CARBAJAL Ingeniero Electromecánico por el Instituto Tecnológico de Zacatepec (1993) y Doctor en Ciencias en Ingeniería Eléctrica en la especialidad de Mecatrónica por el CINVESTAV-IPN (2004). Actualmente es **Profesor-Investigador Titular C por Tiempo Indeterminado** en el Departamento de Energía de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. Sus principales áreas de interés en investigación, innovación y desarrollo tecnológico son: Control de Vibraciones, Identificación de Sistemas, Maquinaria Rotatoria, Mecatrónica y Control de Sistemas de Conversión de Energía

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-109

Producción de estireno a partir de residuos de poliestireno expandido mediante un proceso de pirólisis usando un reactor rotatorio

GERARDO PÉREZ BRAVO[1], JOSÉ JUIS CONTRERAS LARIOS[1], y JORGE F. RODRÍGUEZ GONZÁLEZ[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02120, México
[2]Biomex Solutions S. de R. L. de C. V., Mexicali 12, Col. Hipódromo, Alcaldía Cuauhtémoc, CDMX, México

Autor de Correspondencia: José Luis Contreras Larios (e-mail: jlcl@azc.uam.mx).

RESUMEN Se estudió un proceso de pirólisis, utilizando un reactor rotatorio, que permite transformar los residuos sólidos urbanos de poliestireno expandido a su monómero de estireno con la finalidad de ser reutilizado en la industria del poliestireno para la fabricación de nuevos productos y, de esta manera, efectuar su reciclaje. El poliestireno, a diferencia de otros polímeros, tiene un gran potencial para producir su monómero a través de un proceso de pirólisis. En un trabajo previo se seleccionó el MgO como el catalizador más adecuado para este proceso. Se llevaron a cabo experimentos de pirólisis térmica y catalítica en un reactor rotatorio de acero semi-continuo, evaluando el rendimiento de estireno y su desempeño para su posible implementación industrial. Se estudió la regeneración del catalizador para su reutilización en el proceso de pirólisis. El rendimiento de estireno más alto obtenido con el reactor rotatorio fue del 94.35 % en peso, inclusive con el catalizador regenerado tres veces. Se observó que en los experimentos llevados a cabo con este reactor rotatorio semi-continuo sin utilizar catalizador se lograron rendimientos de estireno similares a los producidos con catalizador.

PALABRAS CLAVE: Estireno, pirólisis, residuos de poliestireno expandido, reactor rotatorio, reciclaje.

1. INTRODUCCIÓN

En el Inventario de Residuos Sólidos 2021 [1] que elaboró la Secretaría del Medio Ambiente (SEDEMA) del Gobierno de la Ciudad de México se reporta que durante ese año se generaron 12,355 toneladas diarias de residuos sólidos urbanos. Por otra parte, en el Diagnóstico Básico para la Gestión Integral de los Residuos Sólidos 2020 [2] que publicó la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) del Gobierno de los Estados Unidos Mexicanos se especifica que el porcentaje en peso promedio de los residuos de poliestireno expandido es del 1.55 % del total de residuos sólidos generados en México, por lo tanto se estima que en la Ciudad de México se originaron alrededor de 191.5 toneladas diarias de residuos de poliestireno expandido en el año 2021.

El poliestireno es abundante en los residuos que flotan en los océanos [3]. Como la mayoría de los polímeros sintéticos, el poliestireno se degrada muy lentamente, principalmente por el efecto de la radiación ultravioleta (UV) del sol, produciendo partículas cada vez más y más pequeñas, hasta fragmentos del polímero de tamaño micro o nanométrico, que pueden ser ingeridos fácilmente por los organismos de la vida silvestre marina, tales como mejillones, peces, aves marinas y ballenas. La ingestión de micropartículas de plástico puede dañar a los animales por la vía de la liberación de los monómeros del plástico y aditivos químicos tóxicos, como los ftalatos La presencia de partículas microscópicas de plástico en peces y la vida marina silvestre es masiva y está bien documentada.

En el presente trabajo se propone la pirólisis del poliestireno expandido como un método para efectuar su reciclaje, generando su monómero de estireno y, de esta manera, evitar que su disposición final se realice en rellenos

sanitarios, tiraderos al aire libre o, lo que es peor, que terminen en los océanos o cuerpos de agua.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En primer lugar, se efectuó un acopio de residuos de poliestireno expandido. Posteriormente, se realizó una reducción de tamaño de los residuos de poliestireno expandido para obtener fragmentos de 2 cm de los mismos. Para llevar a cabo los experimentos, se construyó un reactor rotatorio tipo planta piloto con una longitud de 24.5 cm de largo por 16 cm de diámetro interno, por lo que su capacidad era de 4.9 L, se fabricó en acero al carbón, con un sello mecánico y una junta de expansión a la salida de los productos gaseosos, para operación semi-continua, como se muestra en la Figura 1. El reactor se calentó con fuego directo mediante la combustión de gas LP. Para medir la temperatura en el centro del reactor en forma axial, se construyó un termopozo con un termopar deslizante, el cual se conectó a un indicador electrónico de temperatura. El reactor tipo cilíndrico se colocó sobre ocho rodamientos que permitían su libre rotación. Se instaló un motor de 1/4 de HP y un reductor de velocidad, con una velocidad de 1.6 rpm, para proporcionar la rotación del reactor a través de una cadena. A la salida del reactor, se conectó un condensador de acero inoxidable para recuperar los productos líquidos. Se instaló un manómetro para monitorear la presión del sistema.

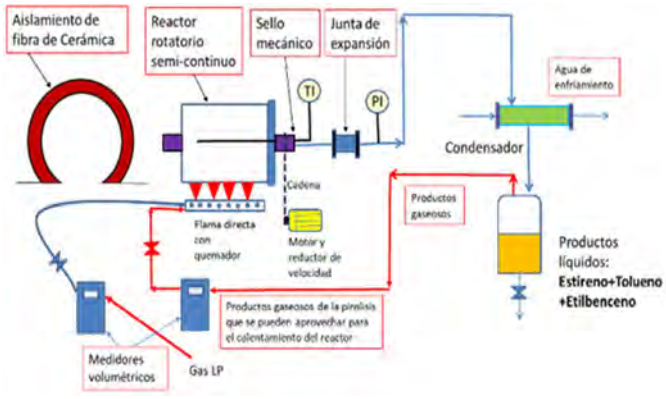


FIGURA 1. Diagrama del proceso del reactor rotatorio semi-continuo.

Para recuperar la fase líquida se instaló un tanque separador líquido-gas a la salida del condensador. Los productos líquidos se acumulaban en la parte inferior, siendo posible la recolección de muestras en diferentes momentos de la reacción de pirólisis por medio de una válvula.

Se instalaron dos quemadores, uno para el gas LP y el otro para los productos gaseosos no condensables de la pirólisis. Con la finalidad de cuantificar la producción de gases no condensables de la pirólisis, se colocó un medidor volumétrico de gas, a la salida de este medidor los gases se enviaban a uno de los dos quemadores. Así mismo, se instaló otro medidor volumétrico de gas para cuantificar el consumo de gas LP.

A fin de evitar pérdidas de calor, se colocó alrededor del reactor un aislamiento de fibra de cerámica con un espesor de 8.5 cm y encima otra capa de fibra de vidrio con un espesor de 4 cm. El sistema de enfriamiento consistió en una bomba de 1/2 HP que succionaba el agua contenida en un recipiente y se recirculaba al condensador.

Todos los experimentos de pirólisis de residuos de poliestireno expandido se realizaron con una relación en peso poliestireno:catalizador de 10:1. En experimentos preliminares realizados con anterioridad se determinó que el MgO es el catalizador más adecuado para este proceso de pirólisis. En cada experimento se cargaron 460 g de residuos de poliestireno expandido en el reactor rotatorio, previamente fundidos a fin de reducir su volumen y eliminar el aire atrapado. No se utilizaron ni disolvente ni gas de arrastre (N_2) para hacer el proceso más rentable y sustentable. En todos los experimentos el tiempo de reacción, incluyendo el calentamiento desde 25°C, fue de 3 h. Las muestras de productos líquidos obtenidas en cada experimento, tomadas cada 10 min, fueron analizadas con el cromatógrafo de gases Varian CP-3380, con un detector de ionización de flama y una columna capilar de 30 m x 0.25 mm ID x 0.25 µm de polietilenglicol como fase estacionaria. Estas son las condiciones de análisis recomendadas por el método estándar ASTM D5135-16.

Se efectuó un primer experimento de pirólisis con este equipo, al que se le denominó como R-1, el cual se consideró fallido. Se hicieron las adecuaciones correspondientes y posteriormente se efectuaron los demás experimentos que resultaron exitosos. Todos los experimentos efectuados con el reactor rotatorio se resumen en la Tabla I.

TABLA I. Resumen de experimentos realizados con el reactor rotatorio.

Prue-ba	Características
R-1	Experimento fallido, el condensador instalado en forma vertical
R-2	Catalizador MgO fresco, aislamiento simple
R-3	Catalizador MgO fresco, aislamiento simple
R-4	Catalizador MgO fresco, aislamiento simple
R-5	Catalizador MgO fresco, con aislamiento mejorado
R-6	Catalizador MgO regenerado, con aislamiento mejorado
R-7	Catalizador MgO regenerado 2 veces, con aislamiento mejorado
R-8	Catalizador MgO regenerado 3 veces, con aislamiento mejorado
R-9	Catalizador MgO regenerado 4 veces, con aislamiento mejorado
R-10	Sin catalizador, con aislamiento mejorado
R-11	Sin catalizador, aislamiento simple

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los rendimientos de los productos en forma de gas, líquido y sólido de la reacción de pirólisis de los experimentos realizados con el reactor rotatorio se presentan en la Tabla II. Se observa que en los experimentos R-10 y R-11, llevados a cabo sin catalizador, se obtuvieron cantidades menores de residuo sólido. El carbón se deposita sobre una superficie; cuando se usó el MgO como catalizador se tenía una gran superficie (el área BET del MgO es de 45.63 m²/g). Por otra parte, en los experimentos en los que no se utilizó catalizador, el carbón sólo se depositó en la pared interior del reactor rotatorio.

TABLA II. Rendimientos de productos de la fracción gaseosa, líquida y sólida.

Prueba	Gases (% peso)	Líquidos (% peso)	Sólidos (% peso)
R-3	21.69	77.15	1.16
R-4	13.24	85.85	0.91
R-5	12.63	86.6	0.77
R-6	1.67	97.49	0.84
R-7	5.2	93.54	1.26
R-8	0.19	99.23	0.58
R-9	7.17	91.8	1.03
R-10	10.81	89.08	0.11
R-11	8.39	91.54	0.07

Las concentraciones finales en % peso de los productos líquidos de todos los experimentos realizados con el reactor rotatorio se resumen en la Tabla III. En el caso del experimento R-10 se obtuvo una concentración final de estireno mayor debido a que se alcanzó una temperatura de 507.9°C (se llevó a cabo con el aislamiento mejorado), mientras que en el experimento R-11 se obtuvo una concentración final de estireno menor porque la temperatura máxima alcanzada fue más baja, de 438.4°C, ambos experimentos se realizaron sin catalizador. Se observa que los subproductos: tolueno, etilbenceno y productos líquidos más pesados también se obtienen en ausencia de catalizador.

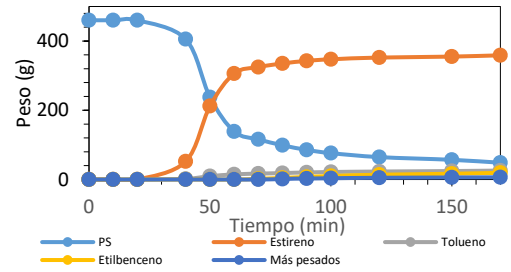
TABLA III. Concentraciones finales de los productos líquidos en el aceite.

Prueba	Estireno (% peso)	Tolueno (% peso)	Etilbenceno (% peso)	Pesados (% peso)
R-2	87.26	6.35	4.75	1.64
R-3	89.8	6.15	2.61	1.44
R-4	91.08	6.37	1.7	0.85
R-5	92.05	5.52	1.84	0.59
R-6	92.87	6.58	0.36	0.19
R-7	94.37	4.55	0.6	0.48
R-8	95.08	4.22	0.41	0.29
R-9	92.7	6.25	0.77	0.28
R-10	96.88	2.1	0.47	0.55
R-11	92.76	2.36	0.84	4.04

También se observa en la Tabla III que se obtuvieron concentraciones finales del doble de tolueno, y en algunos experimentos del triple, en presencia del catalizador de MgO que en su ausencia (experimentos R-10 y R-11), por lo que, el catalizador de MgO tiene un efecto sobre la producción de este subproducto.

La pérdida de peso de los residuos de poliestireno expandido en función del tiempo y la evolución del peso con el tiempo de los productos obtenidos en los experimentos de pirólisis R-2 y R-8 que se llevaron a cabo con el reactor rotatorio, con una relación poliestireno:catalizador de 10:1, sin utilizar disolvente ni gas de arrastre, se muestran en la Figura 2 a manera de ejemplo. En general, se observó la misma tendencia de la pérdida de peso de los residuos de poliestireno expandido en función del tiempo y la evolución del peso con el tiempo de los productos en todos los experimentos, incluso en aquellos en que se utilizó el catalizador MgO regenerado o no se empleó catalizador. Al comienzo de la pirólisis se obtuvo una gran cantidad de productos líquidos con una concentración de estireno muy alta. A medida que avanzaba la reacción se observó una disminución de la concentración de estireno y un aumento de la concentración de tolueno, etilbenceno y productos más pesados (metilestireno, propenilbenceno, butenilbenceno y el dímero), pero se observó una reducción considerable de la cantidad de la fracción líquida (aceite).

a) Experimento R-2



b) Experimento R-8

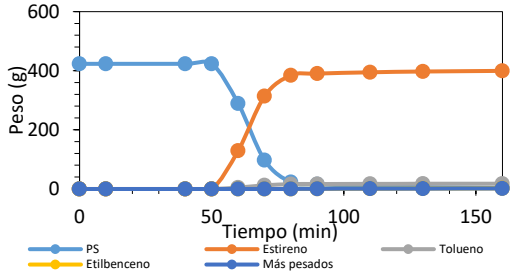


FIGURA 2. Evolución en el tiempo de los residuos de poliestireno expandido y productos en el reactor rotatorio semi-continuo.

Los resultados de los rendimientos de estireno, aceite, concentración de estireno en el aceite, temperatura máxima alcanzada dentro del reactor y consumo de gas LP de todos los experimentos realizados con el reactor rotatorio semi-continuo, con una relación poliestireno:catalizador de 10:1, con MgO como catalizador, sin utilizar solvente ni gas de arrastre, se detallan en la Tabla IV.

TABLA IV. Rendimientos de estireno obtenidos con el reactor rotatorio.

Prueba	Temperatura máxima (°C)	Rendimiento de Estireno (% peso)	Consumo de Gas LP (L)
R-2	484	77.98	374
R-3	445	69.29	368
R-4	450.2	78.2	363
R-5	479.6	79.72	364
R-6	504.1	90.54	351
R-7	519.5	88.28	343
R-8	528	94.35	345
R-9	513.2	85.09	338
R-10	507.9	86.31	395
R-11	438.4	84.91	391

Se observa en la Tabla IV que se obtuvieron menores rendimientos de estireno en los experimentos llevados a cabo con catalizador MgO fresco, debido a que los experimentos R-2 a R-4 se realizaron antes de mejorar el aislamiento, por lo que las temperaturas alcanzadas dentro del reactor fueron menores que los experimentos donde se colocaron las dos capas de aislamiento térmico. Se observa que los rendimientos de estireno en los experimentos R-2, R-4 y R-5 fueron similares, el promedio es de 78.5%, mientras que en el experimento R-3 se desvía un 11% menos del promedio. Se advirtió que a mayor temperatura del reactor, mayor es el rendimiento de estireno obtenido.

En la Tabla IV se observa que el mayor rendimiento de estireno que se logró fue de 94.35% en el experimento R-8, que coincide con la máxima temperatura promedio alcanzada dentro del reactor, que fue de 528°C, siendo la mayor de todos los experimentos.

Así mismo, se observa en la Tabla IV que en el experimento R-11 el rendimiento de estireno fue menor que en el R-10, porque la temperatura máxima dentro del reactor fue menor debido a que el experimento R-11 se realizó sin el aislamiento mejorado, aunque el consumo de gas LP fue similar, por lo que, se puede inferir que con el mismo consumo de gas LP se puede obtener un mayor rendimiento de estireno mejorando el aislamiento, de esta manera se aumenta la eficiencia térmica al disminuir las pérdidas de calor.

4. CONCLUSIONES

El mayor rendimiento de estireno logrado fue del 94.35 % en peso, con el catalizador regenerado tres veces, que coincide con la temperatura promedio más alta alcanzada dentro del reactor rotatorio que fue de 528°C. El mejor rendimiento de estireno está directamente relacionado con una mayor temperatura y no por el uso de catalizador MgO. En virtud de que se obtuvieron buenos rendimientos de estireno con el reactor rotatorio, incluso con el catalizador MgO regenerado en varias ocasiones y sin utilizar catalizador, su aplicación industrial es factible y técnicamente recomendable para la producción de estireno a partir de residuos de poliestireno expandido, siendo crucial contar con un buen sistema de aislamiento para minimizar las pérdidas de calor y operar el reactor rotatorio con una baja velocidad de rotación (1.6 rpm), así como instalar sellos mecánicos y juntas de expansión, para un mejor control de fugas. Para abatir costos, se recomienda no usar catalizador en este proceso.

REFERENCIAS

Artículos

[1]. Secretaría del Medio Ambiente (SEDEMA), Gobierno de la Ciudad de México (2022). *Inventario de Residuos Sólidos 2021*, México, pp. 15, 180.

[2]. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), Gobierno de los Estados Unidos Mexicanos (2020) *Diagnóstico Básico para la Gestión Integral de los Residuos 2020*, México, p. 23.

[3]. Lebreton L, Slat B, Ferrari F, Sainte-Rose B, Aitken J, Marthouse R, Hajbane S, Cunsolo S, Schwarz A, Levivier A, Noble K, Debeljak P, Maral H, Schoeneich-Argent R, Brambini R, Reisser J, *Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic*, Scientific Reports, 8:4666, (2018), DOI:10.1038/s41598-018-22939-w.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-111

Análisis Termodinámico del Proceso Linde para Licuar Hidrógeno

MAURICIO VÁZQUEZ RODRÍGUEZ[1], RAÚL LUGO LEYTE[1], ALEJANDRO TORRES ALDACO[1], MARTÍN SALAZAR PEREYRA[2], HELEN D. LUGO MÉNDEZ[3]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, CDMX, 09340, México

[2]Tecnológico Nacional de México/TES de Ecatepec, División de Ingeniería Mecánica, Mecatrónica e Industrial, Estado de México, 55210, México

[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Cuajimalpa, Departamento de Procesos y Tecnología, CDMX, 05348, México

Autor de Correspondencia: Mauricio Vázquez Rodríguez (cbi2183050028@titlani.uam.mx).

NOMECLATURA

a	Constante de corrección de presión (Pa m^6/kg^2)
b	Constante de corrección de volumen (m^3/kg)
c	Calor específico (kJ/kgK)
COP	Coeficiente de operación
h	Entalpía específica (kJ/kg)
H	Entalpía (kJ)
i	Irreversibilidad específica (kJ/kg)
İ	Flujo de irreversibilidad (kW)
ṁ	Flujo másico (kg/s)
P	Presión (bar)
PM_{H2}	Peso molecular del hidrógeno (2.016 kg/kmole)
q	Calor por unidad de masa (kJ/kg)
Q	Calor (kJ)
$\dot{Q}$	Potencia térmica (kW)
R	Constante universal del gas (8.314 kJ/kmoleK)
R_{H2}	Constante del hidrógeno (4.14 kJ/kgK)
s	Entropía específica (kJ/kgK)
T	Temperatura (K)
v	Volumen específico (m^3/kg)
V	Volumen (m^3)
w	Trabajo por unidad de masa (kJ/kg)
Ẇ	Potencia mecánica (kW)
x	Calidad
y	Fracción de gas licuado

Letras griegas

β	Coeficiente de expansión volumétrica
Δ	Cambio discreto
ε	Exergía específica (kJ/kg)
η	Eficiencia
μ	Coeficiente de Joule Thomson (K/Pa)

Subíndices

0	Condiciones del medio ambiente
cr	Crítico
i	Inversión
in	Entrada
L	Evaporación
o	Salida
P	Presión constante
R	Reducida
rev	Reversible
T	Temperatura

Abreviación

CP	Compresor
IC	Intercambiador de calor
LC	Líquido comprimido
PRE	Preenfriador
VE	Válvula de estrangulamiento
VSC	Vapor sobrecalentado
VSPC	Vapor super crítico

RESUMEN En este trabajo se estudia la operación continua de una planta de licuefacción de hidrógeno. Se define el propósito del proceso de licuefacción y se presenta la relación entre el coeficiente de Joule Thomson isoentálpico e isotérmico para caracterizar el proceso simple Linde, a través del proceso de estrangulamiento. Mediante la ecuación de estado de Van der Waals se determina la curva de inversión del hidrógeno y se hace la interpretación geométrica del coeficiente de Joule Thomson isoentálpico. También se determina la región de licuefacción y la temperatura de inversión del hidrógeno. Enseguida se describe el proceso simple Linde; por otro lado, el proceso de compresión se realiza con compresores de pistón multietapas con interenfriamiento, y por esto a la

compresión se le considera isotérmica, dando lugar al llamado proceso Linde Hampson. Sin embargo, la baja temperatura de evaporación del hidrógeno demanda un postenfriamiento antes de entrar al intercambiador de calor regenerativo. El postenfriamiento da lugar al proceso Linde para la licuefacción de hidrógeno.

Se supone una presión de descarga del compresor de 200 bar. Luego, a partir de balances de energía y exergía, se obtiene que, el trabajo de compresión es de 16,661.25 kJ/kg y se identifica que, el intercambiador de calor regenerativo es el equipo que genera más entropía, por lo cual tiene asociado el mayor flujo de irreversibilidad.

PALABRAS CLAVE: licuefacción de hidrógeno, coeficiente de Joule Thomson, proceso simple Linde, fracción de gas licuado, coeficiente de operación.

1. INTRODUCCIÓN

Los fenómenos de refrigeración se aplican en la industria de conservación de alimentos y medicamentos, acondicionamiento de hoteles, hospitales, etc. En estos procesos se produce una corriente de líquido refrigerante en el evaporador para producir el efecto frigorífico. Sin embargo, en la licuefacción, el propósito es obtener una corriente de líquido de hidrógeno para su posterior uso o almacenamiento. La licuefacción de hidrógeno pertenece a los procesos que se encuentran en el intervalo de temperaturas de los 0 K hasta los 110 K, que es el punto de ebullición del metano a la presión atmosférica [1]. La criogenia, tiene diversos usos industriales de los cuales destaca la producción de superconductores, sistemas de aislamiento más eficientes, oxígeno y nitrógeno [5].

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo, pero no se encuentra de forma libre en la Tierra. No es un recurso natural, es decir, hay que producirlo. El hidrógeno se puede producir a partir de muy variados recursos: agua, recursos fósiles, biomasa, microorganismos, etc. Esto se obtiene a través de diversos procesos de transformación; por ejemplo, electrólisis, gasificación y reformado [7]. En los procesos de licuefacción, se busca identificar las condiciones para el menor insumo de trabajo requerido para licuar hidrógeno y el equipo con la mayor irreversibilidad.

El gas de hidrógeno se utiliza en la refinación de cobre y en la producción de metales, amoníaco y metanol. Mientras que, el hidrógeno líquido se utiliza principalmente en la generación de energía eléctrica a partir de su almacenamiento en pilas, que forman parte de redes eléctricas o dispositivos móviles [8]. El hidrógeno líquido también se utiliza como combustible en los transportes, tales como aviones y cohetes, ya que es un fluido de alto valor calorífico, con el menor peso molecular. Por estas razones, en este trabajo se analiza el proceso que se utiliza para obtener hidrógeno líquido y las modificaciones que se requieren para el Proceso Linde.

1.1. El Coeficiente de Joule Thomson

El coeficiente de Joule Thomson, μ_h, indica el cambio de temperatura dado un cambio de presión en un proceso de estrangulamiento isoentálpico

$$\mu_h = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \tag{1}$$

El método utilizado por Joule y Thomson consiste en la disminución de la temperatura de un gas, cuando éste sufre una caída de presión, a través de una válvula de estrangulamiento [2].

El proceso de licuefacción se inicia por sí mismo sí, y sólo si, el fluido experimenta un descenso de temperatura como resultado de la disminución de presión a entalpía constante, que tiene lugar en la válvula de estrangulamiento, esto es, que el estado del fluido, que entra a dicha válvula, debe en todo momento ser tal que su coeficiente de Joule Thomson isoentálpico μ_h sea mayor que cero [1]

$$\mu_h = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h > 0 \tag{2}$$

Este coeficiente es la propiedad particular del gas que permite el estado continuo de funcionamiento.

De la Fig. 2 se identifica el volumen de control B, que limita al compresor y se le realiza un balance de energía y con ello se encuentra que

$$q_{LB} = (h_2 - h_1) \tag{3}$$

Para que el efecto de refrigeración por unidad de masa, de gas en el ciclo antes de la licuefacción, q_L, sea mayor

que cero, se debe cumplir que $h_2>h_1$, cuando $P_2>P_1$; mientras que, la compresión ocurre de forma isotérmica, $T_2=T_1$. Esto significa que, el proceso demanda que el hidrógeno tenga un coeficiente de Joule Thomson isotérmico negativo, es decir

$$\mu_T = \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T < 0 \tag{4}$$

La desigualdad anterior se da a partir de la relación cíclica entre μ_T y μ_h, que se obtiene del encadenamiento del compresor, el intercambiador de calor y la válvula de estrangulamiento, Fig.2.

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)_T = -1 \tag{5}$$

Pero el calor específico a presión constante $c_P = (\partial h/\partial T)_P$; entonces

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = -\frac{1}{c_p}\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T \tag{6}$$

de (1) y (4), el coeficiente de Joule Thomson isoentálpico e isotérmico se relacionan de la siguiente manera

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = -\frac{1}{c_p}\mu_T > 0 \tag{7}$$

Por lo tanto, se cumple la desigualdad (4). Una expresión del coeficiente de Joule Thomson isotérmico, en términos del volumen y la temperatura, se obtiene a partir de la siguiente relación de Maxwell

$$dh = Tds + vdP \tag{8}$$

Al dividir la ec. (5) por dP y usar otra relación de Maxwell $-(\partial s/\partial P)_T = (\partial v/\partial T)_P$, se obtiene la siguiente expresión del coeficiente de Joule Thomson isotérmico

$$\mu_T = \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \tag{9}$$

1.2. Ecuación de Van der Waals

Para analizar el coeficiente de Joule Thomson isoentálpico, μ_h, se necesita la curva de inversión del gas. Para ello, se utiliza la ecuación de Van der Waals, pues reproduce en forma aproximada el comportamiento de los gases reales

$$\left[P + \left(\frac{a}{v^2}\right)\right]\left(v^2 - b\right) = RT \tag{10}$$

donde a y b son parámetros de ajuste de la presión y del volumen específico, respectivamente. Ahora bien, la ec. (10) en términos de la presión, se expresa

$$P(v,T) = \frac{RT}{v^2 - b} - \frac{a}{v^2} \tag{11}$$

El punto crítico para las variables P, v, T que, satisfacen la ecuación de Van der Waals, se obtienen mediante los criterios de la primera y segunda derivada

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \tag{12}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \tag{13}$$

Entonces, la pendiente de la isoterma es cero en el punto crítico (P_c, v_c, T_c) [2]. Al efectuar la primera y segunda derivada se obtiene, respectivamente

$$-\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \tag{14}$$

$$\frac{2RT}{(v-b)^2} - \frac{6a}{v^4} = 0 \tag{15}$$

y para obtener la segunda coordenada del punto crítico, v_c, se iguala la ec. (14) con la ec. (15) en términos de RT y se resuelve para v. Se encuentran que el volumen específico crítico se expresa como

$$v_{cr} = 3b \tag{16}$$

Al sustituir la ec. (16) en la ec. (14) se obtiene la expresión de la temperatura crítica

$$T_{cr} = \frac{8a}{27bR} \tag{17}$$

Por último, la presión crítica se obtiene al sustituir las ecs. (16) y (17) en la ec. (11)

$$P_{cr} = \frac{a}{27b^2} \tag{18}$$

La presión, la temperatura y el volumen específico reducido se definen como

$$P_R = \frac{P}{P_{cr}}; v_R = \frac{v}{v_{cr}}; T_R = \frac{T}{T_{cr}} \tag{19}$$

al sustituir las expresiones de (19) en la ec. (10), ésta se puede escribir como

$$\left[P_R P_c + \frac{a}{(v_R v_{cr})^2}\right](v_R v_{cr} - b) = R T_R T_{cr} \tag{20}$$

Al sustituir las ecs. (16), (17) y (18) del punto crítico en la ec. (20) y efectuar el álgebra, se obtiene

$$\left(P_R + \frac{3}{v_R^2}\right)(3v_R - 1) = 8T_R \tag{21}$$

La ec. (21) no depende de los parámetros *a* y *b*.

1.3. Curva de Inversión del Hidrógeno

El coeficiente de Joule Thomson isoentálpico tiene una representación geométrica bien definida. Al lugar geométrico de los puntos para los cuales $\mu_h=0$ se le llama curva de inversión. Para obtener esta curva es necesario expresar μ_h en términos de las variables de estado. Por tal razón, se parte de la relación de Maxwell de la entalpía, ec. (5), y de la segunda ley de la Termodinámica

$$Tds = c_p dT - Tv\beta dP \tag{22}$$

donde, β es el coeficiente de expansión volumétrica de la sustancia y se define para un gas ideal como

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{23}$$

Por lo tanto, el coeficiente de Joule Thomson es

$$\mu_h = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = \frac{v}{c_p}(T\beta - 1) \tag{24}$$

Para formar la curva de inversión se debe cumplir que $\mu_h=0$. De [2] se deduce que los puntos sobre la línea de inversión están dados por las relaciones

$$T_R = \frac{3(3v_R - 1)^2}{4v_R^2} \tag{25}$$

$$P_R = \frac{9(2v_R - 1)}{v_R^2} \tag{26}$$

En el diagrama presión reducida–temperatura reducida de la Fig. 1 se muestra la curva de inversión del hidrógeno. Nótese que las isoentálpicas son cóncavas, con un máximo sobre la curva de inversión.

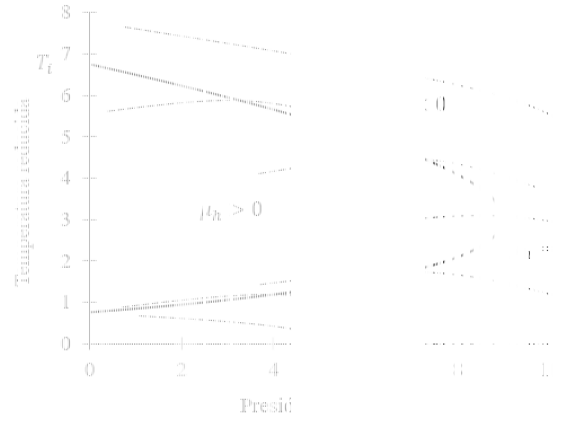


Figura 1. Curva de inversión del hidrógeno.

Si la temperatura y la presión reducidas se encuentran dentro de la región, el proceso de estrangulamiento enfría el gas; caso contrario, si se ubican fuera, entonces el proceso de estrangulamiento calienta el gas.

Para los gases reales, dada una presión inicial y final específica, el cambio en la temperatura durante un proceso de estrangulamiento es generalmente positiva hasta una temperatura particular, y es negativa debajo de esa

temperatura. La temperatura a la que, el proceso cambia de calentamiento a enfriamiento es llamada *temperatura de inversión*, T_i. Para que el proceso de estrangulamiento opere como un proceso de enfriamiento, primero el gas se debe preenfriar por debajo de su temperatura de inversión [2]. A baja presión (P tendiendo a cero) la temperatura de inversión, Ti, tiene el mayor valor. Esta temperatura se expresa de la siguiente manera

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{2a\ PM}{R_u b} = \frac{2a\ \ PM}{8314.3\ b} \tag{27}$$

La temperatura de inversión del hidrógeno es de 195.0 K y la temperatura del medio ambiente se considera de 298.15 K. Para determinar sí μ_h está dentro, o no, de la región de inversión, se usa el cociente entre la temperatura de inversión y la temperatura crítica del gas. Por lo tanto, la temperatura reducida de inversión es de $T_i/Tcr=5.85$. Para lograr la licuefacción de hidrógeno se necesita enfriar el fluido por debajo de la temperatura reducida de inversión. Sí se considera la temperatura del hidrógeno a la entrada de la válvula de estrangulamiento como la temperatura del ambiente $T_3=T_0$, entonces la temperatura reducida T_0/Tcr es de 9.11 y $T_0/Tcr>T_i/Tcr$ y μ_h está fuera de la región, en consecuencia, el proceso de estrangulamiento provoca un calentamiento.

En la Fig. 1 se muestra que, el coeficiente de Joule Thomson isoentálpico en el estado previo al estrangulamiento se encuentra fuera de la región de inversión para todas las presiones reducidas mayores a 10, en otras palabras, en esa región $\mu_h<0$. Por lo tanto, el fluido experimenta un aumento de temperatura como resultado del descenso de presión que tiene lugar en la válvula de estrangulamiento, lo cual no es útil para el proceso de licuefacción de hidrógeno.

En la Tabla 1 se presenta a la temperatura de evaporación y el punto crítico de algunos fluidos empleados en procesos de licuefacción. A condiciones ambiente, $T_0=298.15$ K y $P_0=1$ bar, el hidrógeno es gas; además, su temperatura crítica es de 33.3 K y su temperatura de evaporación es de 20.3 K. Es necesario tener presente que, conforme la temperatura de evaporación del fluido se aproxima al cero absoluto, entonces la condición de que el coeficiente de Joule Thomson isoentálpico sea positivo, se pierde.

Tabla 1. Temperatura y presión de algunos fluidos empleados en refrigeración y licuefacción [4].

Fluido	Temperatura (P=1 bar)		Punto crítico	
	Evaporación (K)	Inversión (K)	T_{cr} (K)	P_{cr} (bar)
NH_3	234.7	---	405.5	111.3
CH_4	111.5	---	190.6	46.04
O_2	90.2	603.0	154.6	49.8
H_2	20.3	195.0	33.3	12.9
He	4.2	24	5.2	---

2. ANÁLISIS TERMODINÁMICO

En la Fig. 2 se muestra el proceso simple Linde. En el estado 1, el hidrógeno está como gas a temperatura y presión ambiente, $T_1=298.15$ K y $P_1=1$ bar, respectivamente. Después de la compresión isotérmica, $T_2=T_1$, el gas supercrítico alcanza la presión de $P_2=200$ bar. Luego, un intercambiador de calor se utiliza para disminuir la temperatura del fluido. A la entrada del intercambiador de calor, la presión permanece constante, $P_3=P_2$, y la entalpía, h_3, se obtiene a partir de un balance de energía sobre el intercambiador de calor, ec. (40), y de la fracción de gas licuado, *y,* ec. (29). En el estado 4, después del estrangulamiento, la presión disminuye hasta la presión del medio ambiente, $P_4=P_1=1$ bar; mientras que, la entalpía permanece constante, $h_4=h_3$, en consecuencia, disminuye la temperatura. El tanque flash opera a presión constante, por lo que $P_6=P_5=P_4=P_1$. En el estado 5, el hidrógeno es vapor saturado y en el estado 6 es líquido saturado. Ya que se extrae continuamente hidrógeno licuado, es necesario suministrar continuamente gas de reposición, por lo cual se permite considerar el proceso como un ciclo. Se dispone la escala de temperaturas en la parte superior de la Fig. 2, para distinguir la mayor y menor temperatura en el proceso de licuefacción.

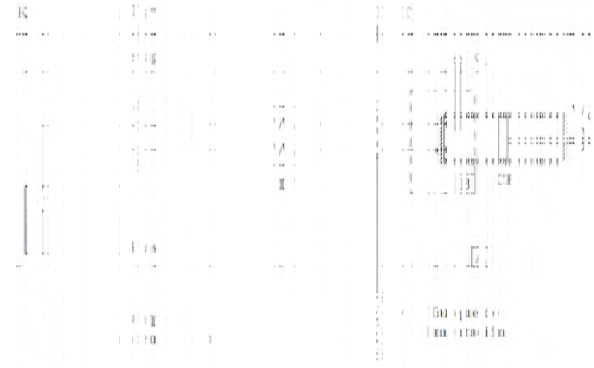


Figura 2. Proceso simple Linde.

Al realizar un balance de energía sobre el volumen de control A, entonces se obtiene la expresión que describe el efecto refrigerante por unidad de gas licuado

$$q_{LA} = h_1 - h_6 \tag{28}$$

Luego, a partir de la relación entre la ec. (3) y la ec. (28), se obtiene la fracción de gas licuado en el ciclo

$$y = \frac{q_{LB}}{q_{LA}} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_6} \tag{29}$$

La fracción de gas licuado, y, se relaciona con la calidad, x, de la siguiente manera

$$y = 1 - x \tag{30}$$

Con el postulado de estado y las ecs. (27) – (30), se determinan los estados termodinámicos del ciclo simple Linde. Éstos se presentan en la Tabla 2. Determinar el valor de las propiedades del fluido en cada estado es la primera parte del análisis termodinámico, pues son un indicador de los efectos de cada proceso. Nótese que **la entropía en el estado 4 es mayor que la entropía del estado 5** lo que significa que, tras el estrangulamiento se obtiene vapor sobrecalentado. Por lo tanto, no se cumple el propósito de la licuefacción. Es necesaria una modificación al ciclo simple Linde. La entropía en el estado 6 es negativa por el estado de referencia. Éste se representa con el número 0.

Tabla 2. Estados termodinámicos del proceso simple de licuefacción de hidrógeno.

Edo.	T (K)	P (bar)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)	x
0	231.15	1	2884.80	49.83	VSC
1	298.15	1	3931.80	53.43	VSC
2	298.15	200	4033.84	31.42	VSPC
3	46.45	200	460.11	5.47	VSPC
4	21.30	1	460.11	22.62	VSC
5	20.32	1	448.46	22.06	1.0
6	20.32	1	-0.44	-0.02	0.0

En el diagrama Temperatura entropía de la Fig. 3 se muestra que la temperatura en el estado 2 se mantiene constante. Sin embargo, después de la compresión, la temperatura aumenta drásticamente (proceso simple Linde). Esto provoca que se agreguen etapas de compresión e interenfriamiento, por lo tanto, la compresión se considere isotérmica.

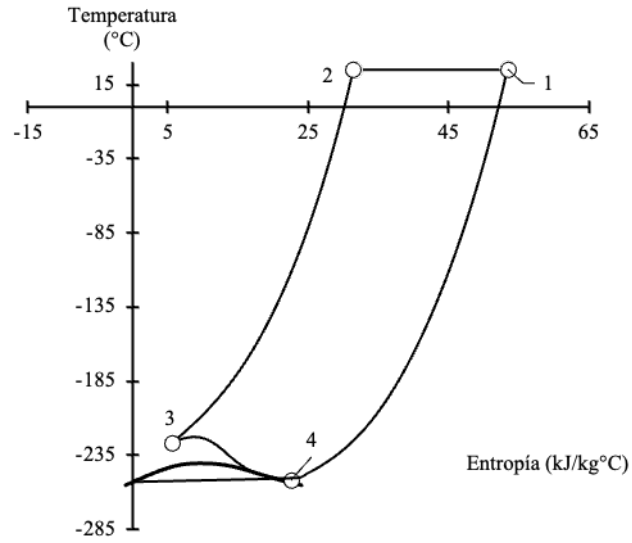


Figura 3. Diagrama temperatura entropía del proceso simple Linde.

También se encuentra que, para producir hidrógeno líquido, se necesita que la temperatura a la entrada de la válvula de estrangulamiento se aproxime a la temperatura crítica. Se tiene que para alcanzar la temperatura crítica desde el estado 3, se necesita un tirante térmico de

$$\Delta T = T_3 - T_c = 46.45 - 33.30 = 13.15K \tag{31}$$

Por lo tanto, se debe agregar una etapa de post-enfriamiento después de la compresión en el ciclo simple Linde. Para el caso del hidrógeno, un preenfriamiento antes de la entrada al intercambiador de calor es necesario para producir hidrógeno líquido. Se puede utilizar un fluido, por ejemplo, nitrógeno líquido, que se tome de una planta auxiliar de refrigeración. Se destaca que, el proceso simple Linde, Figura 3, es útil para la licuefacción de aire, nitrógeno, oxígeno, argón, metano y flúor [4].

2.1. Ciclo Linde para la licuefacción de hidrógeno

En la Fig. 4 se ilustra el ciclo Linde. En el estado 1, el hidrógeno es gas a temperatura y presión ambiente, T_1=298.15 K y P_1= 1 bar, respectivamente. Después de la compresión isotérmica, T_2=T_1, el gas supercrítico alcanza la presión P_2=200 bar. El siguiente proceso es un pos-tenfriamiento a partir de nitrógeno. Se considera que la temperatura a la salida del enfriador, T_3, es T_2-ΔT; considerando ΔT=13 °C y que la presión permanece

constante $P_3=P_2$. Luego, en el intercambiador de calor regenerativo, el hidrógeno a baja temperatura y presión, que procede del tanque de enfriamiento instantáneo, se emplea para enfriar el gas de hidrógeno. A la salida del intercambiador la presión permanece constante, $P_4=P_3$, y la entalpía, h_4, se obtiene a partir de un balance de energía en el intercambiador, ec. (40), y de la fracción de gas licuado, *y,* ec. (32). En el estado 5, después del estrangulamiento, la presión desciende hasta la presión del ambiente, P_5= 1 bar, y la entalpía permanece constante, $h_5=h_4$. El tanque flash opera a presión constante, por lo que $P_7=P_6=P_5=P_1$. En el estado 6, el hidrógeno es vapor saturado y en el estado 7, es líquido saturado.

El estado 1 se representa como un estado común porque la operación del intercambiador de calor regenerativo se considera ideal, esto es, el vapor saturado que deja el intercambiador regenerativo y el gas de alimentación, comparten las mismas propiedades que el estado a la entrada del compresor [3].

Figura 4. Ciclo Linde para la licuefacción de hidrógeno.

A través de balances se energía aplicados sobre el volumen de control H e I, se deduce que la fracción de gas licuado en el ciclo es

$$y = \frac{q_{LH}}{q_{LI}} = \frac{h_2 - h_1}{h_1 - h_7} \qquad (32)$$

Con el postulado de estado, las ecs. (32) y (40) se determinan los estados termodinámicos del ciclo Linde. En la Tabla 3 se presenta que, la temperatura a la entrada de la válvula de estrangulamiento, estado 4, es menor a la temperatura crítica y de inversión del hidrógeno, esto es, 28.3 K < 33.3 K < 220.0 K. Por lo tanto, después del estrangulamiento, se produce hidrógeno líquido.

Tabla 3. Estados termodinámicos del proceso de licuefacción de hidrógeno.

Edo.	T (K)	P (bar)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)	x
0	231.15	1.0	2884.80	49.43	VSC
1	298.15	1.0	3931.80	53.43	VSC
2	298.15	200.0	4033.84	31.42	VSPC
3	285.15	200.0	3842.68	30.77	VSPC
4	28.35	200.0	268.95	0.33	LC
5	20.32	1.0	268.95	13.23	0.60
6	20.32	1.0	448.46	22.06	1.0
7	20.32	1.0	-0.44	-0.02	0.0

En la Fig. 5 se muestra el diagrama Temperatura entropía. Se nota que, el estado 4 está en un punto sobre la isoentálpica tal que se cumple $\mu_h>0$, por lo cual, la temperatura disminuye en el proceso de estrangulamiento.

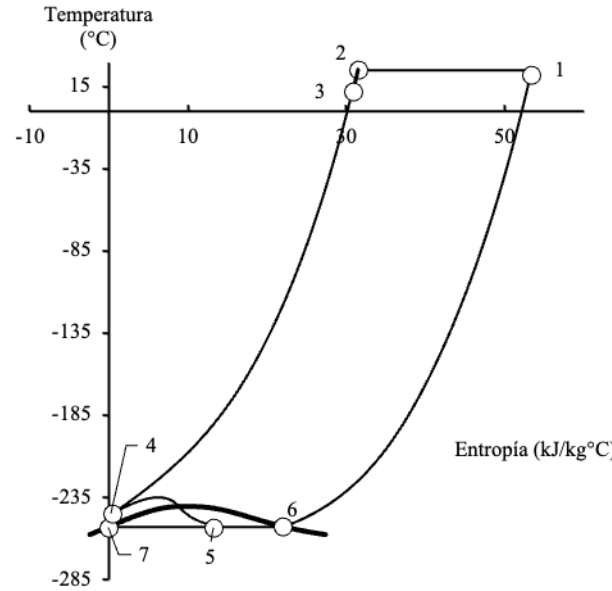


Figura 5. Diagrama temperatura entropía del Proceso Linde.

2.2. Evaluación Termodinámica del Ciclo Linde

La primera ley de la Termodinámica y el Teorema de Gouy-Stodola tienen la forma

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^{n} \dot{Q}_i + \dot{W} + \sum_{in} \dot{m}h + \sum_{out} \dot{m}h \tag{33}$$

$$\dot{I} = T_0 \left(\sum_{r=1}^{n} \frac{\dot{Q}_r}{T_r} - \sum_{in} \dot{m}s + \sum_{out} \dot{m}s \right) \tag{34}$$

Ya que se considera que el proceso es continuo, no hay acumulación de energía y entropía en el tiempo, dE/dt=0; además, la energía cinética y potencial se desprecian. El proceso para la licuefacción de hidrógeno necesita de cinco equipos: compresor, enfriador, intercambiador de calor regenerativo, válvula de estrangulamiento y tanque flash. Al aplicar las ecs. (33) y (34) sobre el volumen de control de cada equipo, C, D, E, F (Fig. 5) y dividir entre el flujo másico, se obtiene, respectivamente

$$w_c = -q_L - h_1 + h_2 = h_2 - h_1 - T_1 (s_2 - s_1) \tag{35}$$

$$i_c = T_0 \left(\frac{q_L}{T_L} + s_2 - s_1 \right) \tag{36}$$

$$q_{PRE} = h_2 - h_3 \tag{37}$$

$$i_{PRE} = T_0 \left(\frac{q_{PRE}}{T_{PRE}} - s_2 + s_3 \right) \tag{38}$$

$$h_3 - h_4 = x (h_1 - h_6) \tag{39}$$

$$i_{IC} = T_0 (-s_4 + s_3 + x s_6 + s_1) \tag{40}$$

$$h_4 = h_5 \tag{41}$$

$$i_{VE} = T_0 (s_5 - s_4) \tag{42}$$

$$y h_7 + x h_6 = h_5 \tag{43}$$

$$i_{FLASH} = T_0 (-s_5 + y s_7 + x s_6) \tag{44}$$

Al dividir la ec. (35) entre la fracción de gas licuado, *y, se obtiene el trabajo consumido por unidad de masa de licuefacción* [4]. Un objetivo del análisis termodinámico, para los sistemas de licuefacción, es encontrar el mínimo trabajo requerido para un cierto resultado deseado y, compararlo con el trabajo real consumido. La comparación se establece a partir de la segunda ley de la Termodinámica. El trabajo mínimo de entrada (trabajo reversible) y el trabajo real, están relacionados a partir de

$$w_{real} = w_{rev} + \varepsilon_{dest} = w_{rev} + T_0 s_{gen} \tag{45}$$

Donde ε_{dest} es la exergía destruida. A través del balance de exergía sobre la superficie de control G, Fig. 5, el trabajo reversible puede ser expresado mediante la diferencia de exergía de flujo como

$$w_{rev} = h_7 - h_1 - T_0 (s_7 - s_1) \tag{46}$$

Por lo tanto, la cantidad mínima de trabajo requerida para la licuefacción depende únicamente de las propiedades del gas licuado y del gas a las condiciones del medio ambiente.

Otro parámetro importante utilizado en la evaluación termodinámica es el coeficiente de operación, COP. En el ciclo Linde está dado por la expresión

$$COP = \frac{q_L}{w_{real}} = \frac{h_1 - h_2}{h_2 - h_1 - T_1 (s_2 - s_1)} \tag{47}$$

Mientras que, el coeficiente de operación reversible, COP_{rev}, del ciclo Linde está dado por la ecuación

$$COP_{rev} = \frac{q_{L_c}}{w_{rev}} = \frac{h_1 - h_7}{h_7 - h_1 - T_0 (s_7 - s_1)} \tag{48}$$

Nótese que, el COP se define a partir del análisis sobre el compresor, mientras que el COP_{rev} se define mediante el análisis global del proceso de licuefacción. Otra cantidad importante que se usa para la evaluación de las plantas de licuefacción es la eficiencia exergética del proceso. Ésta se define como el COP_{rev} entre el COP, esto es

$$\eta_{ex} = \frac{COP}{COP_{rev}} = \frac{w_{rev}}{w_{real}} = \frac{h_7 - h_1 - T_0 (s_7 - s_1)}{\left(\frac{1}{y} \right) \left[h_2 - h_1 - T_1 (s_2 - s_1) \right]} \tag{49}$$

3. RESULTADOS

Los parámetros de operación se obtienen, a partir de las ecs. (28) -(30), (35), (45) -(49), y se registran en la Tabla 4. El efecto refrigerante de gas licuado es de 3932.25 kJ/kg. Además, se nota que el trabajo reversible consumido en el ciclo por unidad de gas es menor que el trabajo consumido. El mínimo trabajo consumido es de 12,004.26 kJ/kg y también se cumple la desigualdad COP < COP_{rev}.

Tabla 4. Parámetros de operación del proceso Linde.

Parámetro	Valor numérico
q_{LH} (kJ/kg_{gas})	102.040
q_{LI} (kJ/$kg_{líq}$)	3,932.249
w_{real} (kJ/kg_{gas})	6,662.515
w_{real} (kJ/$kg_{líq}$)	16,661.254
w_{rev} (kJ/$kg_{líq}$)	8,423.027
COP	0.015
COP_{rev}	0.328
η_{ex}	0.047

Por último, al evaluar las ecs. (36), (38), (40), (42) y (44), en los estados correspondientes, se obtiene la irreversibilidad por unidad de masa que produce cada equipo. Estos valores se registran en la Tabla 5. Las irreversibilidades más significativas ocurren en el intercambiador de calor regenerativo, compresor y válvula de estrangulamiento.

Tabla 5. Irreversibilidades de los equipos que participan en el proceso Linde.

Equipo	Irreversibilidad (kJ/kg)
Compresor	6,662.51
Preenfriador	4.42
Intercambiador de calor	28,954.12
Válvula de estrangulamiento	3,847.05
Tanque separador	0.00

La mayor irreversibilidad ocurre en el intercambiador de calor regenerativo y la menor en la válvula. Por una parte, las irreversibilidades en los dispositivos de estrangulamiento se consideran como perdidas inevitables. Por otra parte, en el intercambiador de calor se pueden reducir las irreversibilidades a través de mejores aislamientos térmicos.

4. CONCLUSIONES

La característica principal que distingue la licuefacción de la refrigeración es que, una fracción líquida de la corriente húmeda se separa y se almacena para su uso posterior. En otras palabras, en la refrigeración se utiliza el líquido para producir el efecto refrigerante, mientras que en la licuefacción el interés está en retirar el líquido producido.

El parámetro que permite justificar la operación continua del ciclo simple Linde es el coeficiente de Joule Thomson isoentálpico, μ_h, que representa la pendiente de la recta tangente, $(\partial T/\partial P)_h$, a la curva isoentálpica trazada en la curva de inversión del hidrógeno. El valor positivo de μ_h significa que, durante el proceso de estrangulamiento la temperatura disminuye como resultado de una caída de presión.

La licuefacción de aire, nitrógeno, oxígeno, argón, metano y flúor es posible mediante el proceso simple Linde Hampson; no obstante, en el caso del hidrógeno es necesario un enfriamiento antes de la entrada al intercambiador de calor regenerativo. Este equipo es el que caracteriza al proceso Linde para la licuefacción de hidrógeno.

La aplicación del balance de energía permitió conocer que el trabajo mínimo requerido para obtener un kilogramo de gas licuado es 12,004.26 kJ. El trabajo real de compresión es mayor al trabajo reversible, esto se debe a las irreversibilidades. El efecto refrigerante, por unidad de gas licuado, del proceso Linde ocurre en la etapa de compresión isotérmica, pues es en el equipo donde ocurre la disipación de calor; su valor es de 3,932.25 kJ/kg.

Del Teorema de Gouy Stodola se obtiene la irreversibilidad por unidad de masa de cada equipo que participa en el proceso Linde. El intercambiador de calor regenerativo fue el equipo que registro mayor irreversibilidad, seguido del compresor, la válvula de estrangulamiento, el preenfriador y el tanque separador.

Por último, la licuefacción de gases es una actividad de gran impacto en la industria aeroespacial, por lo tanto, es necesario estudiar y comprender a fondo los procesos y los equipos, con el objetivo de tener máquinas más eficientes, esto es, que consuman el menor insumo de trabajo dando la máxima fracción de gas licuado.

REFERENCIAS

[1]. R. W. Haywood. (2002). *Ciclos Termodinámicos de Potencia y Refrigeración.* Editorial LIMUSA,

segunda edición. Universidad de Cambridge, Reino Unido.

[2]. B. Bonilla y J. N. Herrere. (2005) Revisando la Ecuación de Van der Waals. *Revista Mexicana de Física. Facultad de Ciencias Matemáticas*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. México.

[3]. B. A. Espinoza. (2007). *Cálculo de Temperaturas de Inversión usando algunos Potenciales Intermoleculares*. Memoria para obtener el grado de Maestro en Ciencias con especialidad en Física. Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Física y Matemáticas. Ciudad de México.

[4]. Ibrahim Dinçer y Mehmet Kanoglu. (2010). *Refrigeration Systems and Applications*. Editorial WILEY, 2da edición. Singapur. Págs. 226 – 241.

[5]. Enric Junyent G. (2011). *Estudio de sus propiedades y diseño de una plata de licuado*. Trabajo de grado para título de Ingeniería Técnica Naval. Universidad Politécnica de Catalunya. España.

[6]. Adrian Bejan. (2017). *Advanced Engineering Thermodynamics, chapter ten: Refrigeration*. Editorial WILEY, Fourth Edition. New Jersey, EE. UU. Págs. 461 – 518.

[7]. Carlos Fúnez G. y Lorenzo Reyes B. (2019). *El hidrógeno como vector energético*. Centro de Comunicación de las Ciencias. Primera edición. Universidad de Chile.

[8]. Renata Belén Cancino Silva. (2021). *Producción y almacenamiento de hidrógeno verde para aplicaciones energéticas en Chile*. Memoria para obtener el Título de Ingeniería Civil Mecánica. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento de Ingeniería Mecánica. Universidad de Chile.

[9]. Emanuel E. Alvarado A. (2022). *Planta de Producción de hidrógeno verde para necesidades nacionales*. Memoria para obtener el título de ingeniero civil mecánico. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile.

September, 2023

ID: CIE2023-112

Derivation of an effective medium model for two-dimensional flow of a single phase in the saturated zone of an aquifer

FATIMA CALLEJAS-QUIROZ[1], ROEL HERNANDEZ-RODRIGUEZ[1], MIGUEL A. MORALES- CABRERA[2], JESÚS A. OCHOA-TAPIA[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, Departamento de Procesos e Hidráulica, CDMX, 09340, México
[2]Universidad Veracruzana, Xalapa, Facultad de Ciencias Químicas, VERACRUZ, 91090, México

Autor de Correspondencia: Fátima Callejas Quiroz (facq@xanum.uam.mx).

ABSTRACT

In this work, a macroscopic model is derived using the volume averaging method (VAM) on the governing microscopic one to investigate the two-dimensional flow of a Newtonian single phase within the saturated zone of an aquifer, characterized of two adjacent regions with different structural properties. In particular, the effective medium equation for momentum transport involves two viscous terms and a Darcy term. In addition, it contains position-dependent effective medium coefficients, such as, the porosity and an apparent permeability. This latter can be predicted by both the derivation of an associated local closure problem (LCP) and pore-scale simulations (PSS). To assess the accuracy of the macroscopic model, the two-dimensional flow of a fluid in the saturated zone of an aquifer is studied. First, the position, porosity and flow dependence of the effective medium coefficients is analyzed. In addition, the average velocity profiles predicted from solving the macroscopic model is compared with those obtained from averaging local velocity profiles of PSS (APSS), showing a good agreement between them. Finally, it is worth mentioning that the macroscopic model derived here represent an improvement from those widely used in the literature to study the fluid flow in an aquifer.

KEYWORDS:

two-dimensional flow, aquifer, effective medium equations, effective medium coefficients, volume averaging method, pore-scale simulations.

1. INTRODUCTION

Currently, contamination of groundwater is a crucial problem of interest to humanity. Only in Mexico, 70% of available aquifers used as a source of drinking water supplied have some degree of contamination. Because of this, and in order to understand the degree of contamination and to propose an efficient solution, it is of vitally importance to describe and study the fluid flow involved in these types of systems.

Over the years two levels of description scale have been proposed to the above end. On the one hand, at the pore-scale (or microscopic scale) the fluid flow in the entire fluid domain in the rock formations is described using a microscopic model. However, due to the disparity of the characteristic lengths between the pores and the extension of rock formations, along with the fact that the microstructure of the porous matrix is usually unknown, their solutions are generally unfeasible or sometimes impossible. On the other hand, at a macroscopic scale, rock formations (solid and fluid phases) are considered as a pseudo-continuous domain where the fluid flow is described using a macroscopic model, which are in terms of effective medium equations involving effective medium coefficients, where the main objective of this latter is to transfer the essential information from the microscopic description into the macroscopic one [1, 2, 3, 6]. Several macroscopic models haven been presented in the literature to describe the fluid flow in aquifers. Nevertheless, most of them are constructed following engineering bases (empirically) and even heuristic ones. In addition, empiric and heuristic interpolations to predict the transport parameters have been commonly used. Therefore, there is no guaranty that such models can provide an accurate

description of the fluid flow in an aquifer. Moreover, it should be noticed that most of cases of study consider the one-dimensional flow of a fluid, which limits the analysis and understanding of the real physical processes. The above makes evident the need to develop more general macroscopic models and a strategy that allows calculating their effective coefficients for the study of fluid flow in aquifers.

In this work, a macroscopic model is derived using the volume averaging method (VAM) [7] to study the two-dimensional incompressible flow of a Newtonian fluid in a similar system as the one analyzed by [8] is studied. The system is composed of two adjacent regions, a free flow and a porous medium region, representing the water flow in the saturated zone of an aquifer.

2. METODOLOGY

2.1. PROBLEM DESCRIPTION

As shown in Figure 1, the two-dimensional flow of a Newtonian fluid through the saturated zone of an aquifer constituted by two adjacent porous layers, one of high and the other of low porosity, respectively, is considered as a case of study.

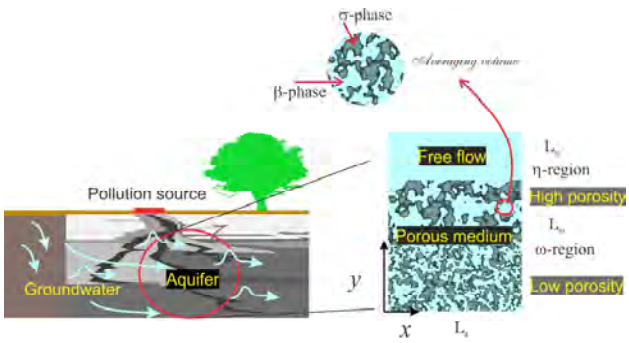


FIGURE 1. Sketch of the case of study showing the different zones and phases in an aquifer and their characteristic lengths.

Here the fluid phase (β phase) filters and saturates the aquifer, which is a heterogeneous porous medium made of a rigid solid phase (σ phase). The porous medium is modeled as a staggered arrangement of 86 rigid particles characterized by unit cells of characteristic side length ℓ, as much as for the high porosity region as well as for the low porosity region.

2.2. MICROSCOPIC MODEL

Under the initial assumptions of incompressible, steady-state flow, the microscopic-scale equations governing total mass and momentum transport, along with their respective boundary conditions, are given by

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_\beta = 0 \quad \text{in the } \beta-\text{phase} \tag{1}$$

$$\rho_\beta \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{v}_\beta = -\nabla p_\beta + \rho_\beta \mathbf{g} + \mu_\beta \nabla^2 \mathbf{v}_\beta \quad \text{in the } \beta-\text{phase} \tag{2}$$

$$\mathbf{v}_\beta = \mathbf{0} \text{ in } A_{\beta\sigma};\ \mathbf{v}_\beta = v_0 \mathbf{e}_x \text{ in } L_\eta;\ p_\beta = \mathbf{0} \text{ in } x = 0 \tag{3}$$

where p_β is the pressure, $\mathbf{v}_\beta$ is the velocity, $\mathbf{g}$ is the gravity vector, ρ_β is the density and μ_β dynamic viscosity. In the boundary conditions given by Eq. (3), entry velocity, non-slip conditions at the interfaces between the particles and the fluid and a known pressure point are imposed. Additionally, the no-slip condition must also be satisfied on the remaining walls.

2.3. MACROSCOPIC MODEL

To derive the effective medium equations, the VAM is applied to the equations at the microscopic scale. The method is summarized in the following steps

- Define a representative element of volume of characteristic length r_0 that contains portions of both the solid and the fluid phase $V = V_\beta(\mathbf{x}) + V_\sigma(\mathbf{x})$, where V_β and V_σ are the domains occupied by the fluid and solid phases.
- In term of V to define the superficial averaging operator $\langle \varphi_\beta \rangle$ of a quantity φ_β defined in the fluid phase.
- Apply the averaging operator to the microscopic equations and interchange spatial differentiation with spatial integration using the spatial averaging theorem for intrinsic averages $\langle \varphi_\beta \rangle = \varepsilon_\beta \langle \varphi_\beta \rangle^\beta$, where ε_β is the volume fraction occupied by the fluid phase in V .
- Introduce the spatial decomposition of the microscopic variables in terms of intrinsic average and spatial deviations $\varphi_\beta = \langle \varphi_\beta \rangle^\beta + \tilde{\varphi}_\beta$.
- Derive the associated local closure problem that allows to relate the local deviations with the average quantities and define the effective medium coefficients.

After conducting these steps, the unclosed average equations can be written as

$$\nabla\cdot\left(\varepsilon_\beta\left\langle \mathbf{v}_\beta\right\rangle^\beta\right)=0 \quad \text{in the } \beta-\text{phase} \tag{4}$$

$$\varepsilon_\beta^{-1}\rho_\beta\nabla\cdot\left(\varepsilon_\beta\left\langle \mathbf{v}_\beta\right\rangle^\beta\left\langle \mathbf{v}_\beta\right\rangle^\beta\right)=-\nabla\left\langle p_\beta\right\rangle^\beta+\rho_\beta\mathbf{g}+\underbrace{\varepsilon_\beta^{-1}\mu_\beta\nabla^2\left\langle \mathbf{v}_\beta\right\rangle}_{1^{\text{st}}\text{ Brinkman Correction}}-\underbrace{\mu_\beta\varepsilon_\beta^{-1}\nabla\varepsilon_\beta\cdot\nabla\left(\varepsilon_\beta^{-1}\left\langle \mathbf{v}_\beta\right\rangle\right)}_{2^{\text{nd}}\text{ Brinkman Correction}}-\mathbf{f}_\beta \quad \text{in the } \beta-\text{phase} \tag{5}$$

where $\mathbf{f}_\beta$ is a vector representing the resistances exerted by the solid phase to the fluid flow. This vector is defined as

$$\mathbf{f}_\beta(\mathbf{x})=\frac{-1}{V}\int_{A_{\beta\sigma}(\mathbf{x})}\mathbf{n}_{\beta\sigma}\cdot\left[-\mathbf{I}\left(p_\beta-\left\langle p_\beta\right\rangle^\beta\right)+\mu_\beta\nabla\left(\mathbf{v}_\beta-\left\langle \mathbf{v}_\beta\right\rangle^\beta\right)\right] \tag{6}$$

In addition, by deriving the associated local closure problem, vector $\mathbf{f}_\beta$ can be written as a Darcy's term involving a second-order tensor referred to as the apparent permeability $\mathbf{H}_\beta$ as follows

$$\mathbf{f}_\beta=-\mu_\beta\mathbf{H}_\beta^{-1}\cdot\left\langle \mathbf{v}_\beta\right\rangle \tag{7}$$

Finally, to complete the macroscopic model, Eqs. (4) and (5) are subject to the boundary conditions defined at the inlet and the outlet of the system, which, for simplicity, are analogous to those of the microscopic model.

3. RESULTS Y DISCUSION

3.1. SOLUTION SCHEME

The microscopic and macroscopic models were solved using the finite element software, COMSOL Multiphysics 5.5, based on a previous mesh independence analysis. Initially, the model was resolved in a dimensionless way at the microscopic scale for a size of 10 x 12, establishing a porosity of 0.82 and another of 0.62 for the aquifer zone. Additionally, a Reynolds number was defined as $\mathrm{Re}=\rho_\beta v_0 L_a\left(\mu_\beta^{-1}\right)$ and set to a value of 10. In a later stage, the porosity and resistance vector components were determined using volume averaging of $2r_0=\ell$ and tracing these at each point in the system for both directions. Finally, the macroscopic model was solved and validated by comparing the profiles obtained with those obtained by averaging the results of the microscopic model.

3.2. MICROSCOPIC APPROACH

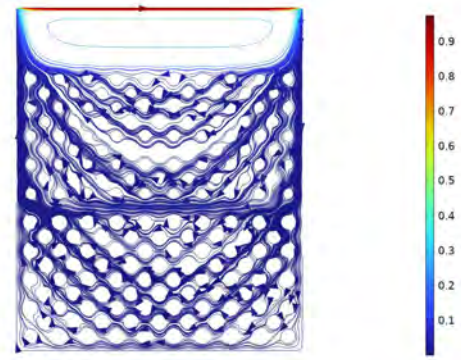


FIGURE 2. Streamlines of magnitude of velocity in the system that show the direction of flow.

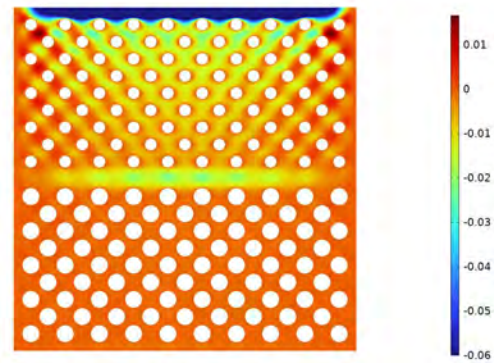


FIGURE 3. Plot of the horizontal component of the velocity for two layers in the microscopic scale.

Figure 3 shows the two-dimensional field of the horizontal component at the microscopic scale in the aquifer layers. It is observed that, in this direction, there is a symmetrical flow pattern and that the flow occurs mainly in the central zone of the aquifer layers, due to the low convective effect (See. Figure 2).

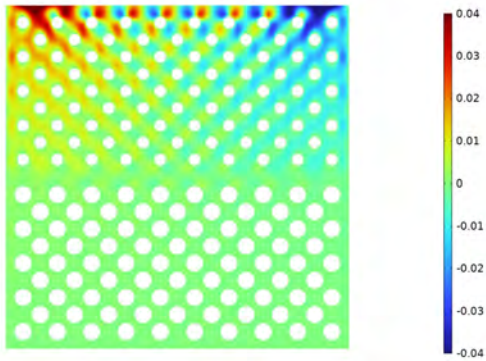


FIGURE 4. **Plot of the vertical component of the velocity for two layers in the microscopic scale.**

Similarly, Figure 4 shows the contour of the vertical component at the microscopic scale equally in the two layers of the aquifer. In this case, it is noted that the flow in this direction occurs due to the fluid draining on the side walls and that there are negative velocities that correspond to those that occur opposite to where the movement transport is generated (See. Figure 2). As seen in the figures discussed above, it should be noted that the results valid at the microscopic scale consider the geometry of the aquifer and the phenomena associated with it, contrary to the effective medium equations.

3.3. EFFECTIVE MEDIUM COEFFICIENTS

Figure 5 shows the horizontal component of the resistances vector for a low Reynolds number in a cross section. It is observed that the greatest resistance to fluid flow occurs in the transition between the free flow zone and the first layer of the aquifer, which is called inter-region [5]. The above is physically associated with the abrupt changes in speed in said region. Also, it is noted that there are resistances due to the decrease in porosity due to the less permeable layer of the aquifer and the speed of entry into the system. Figure 6 shows the profile of $f_{\beta y}$ in a cross section in the vertical direction for the same conditions of Figure 5. In this case, similar behaviors of the resistances are seen, but with negative values, since in this direction they present resistance contrary to the movement of the fluid. It should be noted that it is noted in Figures 5 and 6 that resistance occurs in the aquifer due to the presence of the particles that make it up, that is, this transport coefficient includes the effects of the geometry of the aquifer, so it is no longer they are considered in the numerical resolution of the effective medium equations, thus reducing meshing problems and therefore computing times.

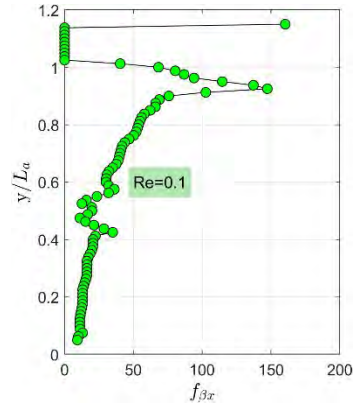


FIGURE 5. **Cut profile of the horizontal component of vector resistances at** $x/L_a = 0.5$.

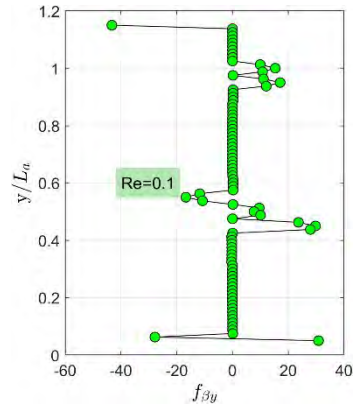


FIGURE 6. **Cut profile of the vertical component of vector resistances at** $x/L_a = 0.5$.

3.4. EFFECTIVE MEDIUM MODEL

Figures 7 and 8 show the results of the effective medium equations in two sections of the velocity profile. Specifically, Figure 7 displays the horizontal component of the velocity and its validation by comparing it with the average of the same component on the microscopic scale. It is clear that there is a good correspondence between the predictions of the macroscopic model and those obtained from averaging the microscopic profiles, at any point in y/L_a, which demonstrates the predictive capabilities of the developed model. It is important to mention that the approach used here predicts the maximum and minimum values of this component.

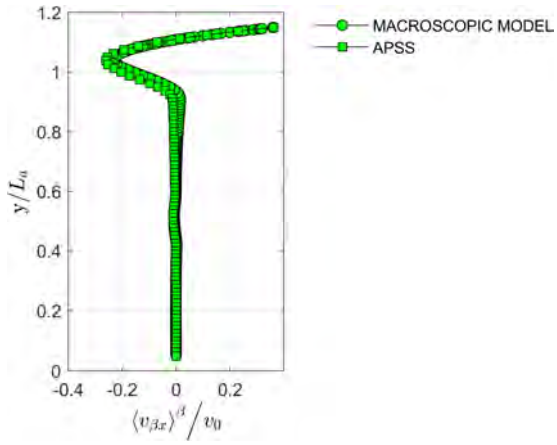


FIGURE 7. Validation of the horizontal component of the velocity in a cut profile at $x/L_a = 0.6$.

For its part, Figure 8 also shows the validation of the macroscopic model, but for the case of the vertical component of velocity. At first glance it is seen that the treated equations adequately predict the minimum and maximum values of this component and that they have the same behavior of the validation approach for the free flow zones and for the second layer of the aquifer, however, differences are noted in the domain formed by the first layer of the aquifer which could be due to the effect of the microstructure of the fluid/layer inter-region of the aquifer on the fluid flow. Despite the aforementioned differences, these are quantified in percentage terms at an acceptable value of 8%, which allows us to affirm that the proposal has predictive capabilities for the two components of velocity.

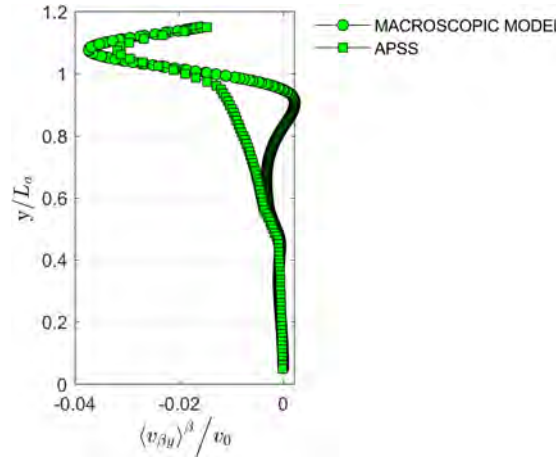


FIGURE 8. Comparation of cut profiles of the vertical component with APSS at $x/L_a = 0.7875$.

CONCLUSIONS

In this work, a macroscopic model for the inertial flow of a phase in the saturated zone of an aquifer was developed and validated using the VAM. In particular, it was shown that the model is capable of describing the average velocity profiles for low Reynolds number and different porosity of each porous medium. Furthermore, it was shown that viscous terms are important in the inter-region between both porous media.

PERSPECTIVES

The perspectives of this work are:

- Extend the study to processes where convection dominates.
- Compare the results obtained with those resulting from solving the permeability-dependent effective medium model.
- Analyze, based on the results obtained, the mass transport in the system considering the injection of a contaminant.

REFERENCES

[1]. Goyeau B, Lhuillier D and Velarde MG, *Momentum transport at fluid/porous interface.* International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 46, pp. 4071-4081, 2003. 10.1016/S0017-9310(03)00241-2.

[2]. Hernandez-Rodriguez R, Goyeau B, Angot P and Ochoa-Tapia JA, *Average velocity profile between a fluid layer and a porous medium; Brinkman boundary layer.* Revista Mexicana de Ingeniería Química, Vol. 19, pp. 495-520, 2020. 10.24275/rmiq/Fen843.

[3]. Luminari N, Zampogna G, Airiau C and Bottaro A, *A penalization method to handle the interface between a free-fluid región and a fibrous porous medium.* Journal of Porous Media, Vol. 22, pp. 1095-1107, 2019.

[4]. Whitaker S, *The Forchheimer equation: a theoretical development*. Transport in Porous Media, Vol 25, pp. 27-61, 1996.

[5]. Ochoa-Tapia, JA, Valdés-Parada FJ, Goyeau B and Lasseux D, *Fluid motion in the fluid/porous médium inter-region.* Revista Mexicana de Ingeniería Química, Vol 16, pp. 923-938, 2017.

[6]. Bear, J and Cheng A H.-D. *Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport.* Springer, 1 Edition (2010). ISBN 978-1-4020-6681-8.

[7]. Whitaker, S. *The method of volumen averaging.* Springer Science and Business Media, 1 Edition (1999). ISBN-0-7923-5486-9.

[8]. Guarnaccia, J., Pinder, G., & Fishman, M. (1997). *NAPL: simulator documentation*. USA: National Risk Management Research Laboratory, US Environmental Protection Agency, Research and Development.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-126

Estudio del fenómeno de histéresis en celdas solares de perovskita 2D/3D

Vladimir Ledesma[1], Juan José Rodríguez-Perez[2], Jorge De la Torre y Ramos[1], Jesús Manuel Rivas[1] y Diego Esparza[1*]

[1]Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma de Zacatecas,
Av. Ramón López Velarde 801, Zacatecas, Zac. 98060, México
[2]Unidad Académica de Ciencia y Tecnología de la Luz y la Materia, Universidad Autónoma de Zacatecas,
Circuito Marie Curie S/N, Quantum Ciudad del Conocimiento, Zacatecas, Zac. 98160, México

* desparza@uaz.edu.mx

El apoyo financiero para este proyecto fue proporcionado por el CONAHCYT y por la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica de la Universidad Autónoma de Zacatecas.

RESUMEN Actualmente las celdas solares de perovskita se consideran una solución para la energía solar en el futuro. Estos dispositivos combinan alta eficiencia y bajo costo de fabricación. La estructura 3D es mejor en eficiencia, pero con menor estabilidad. La estructura 2D es más estable, pero con menor eficiencia. El uso de perovskitas 2D/3D como materiales absorbentes de luz intenta combinar la estabilidad mejorada de 2D con la mayor eficiencia de 3D. El desarrollo de celdas solares de perovskita está limitado por diferentes parámetros: baja estabilidad, humedad, calor y el fenómeno de histéresis en las curvas de densidad de corriente-voltaje (J-V). En los fenómenos de histéresis se observan comportamientos diferentes en las curvas J-V variando la dirección, el rango y la velocidad. En este estudio se realizó la caracterización de celdas solares de perovskita 2D/3D obteniendo sus curvas de histéresis J-V. Estos resultados podrían usarse como una guía para mejorar la estabilidad y la eficiencia de las celdas solares de perovskita 2D/3D.

PALABRAS CLAVE: Celdas solares de perovskita, perovskita 2D/3D, histéresis.

1. INTRODUCCIÓN

La estructura más estudiada en celdas de perovskita es la que se basa de metilamonio ($CH_3NH_3PbI_3$) tanto en la estructura normal, como en la estructura invertida [1]. Las celdas de perovskita a base de metilamonio tienen una eficiencia de fotoconversión de energía de aproximadamente 19% [2]. Uno de los principales problemas de esta estructura es su baja estabilidad debido a los problemas que presenta a la oxidación, a la humedad, etc., [3]. Una forma de aumentar la estabilidad es utilizando dos cationes en la estructura de perovskita simultáneamente a base de metilamonio ($CH_3NH_3PbI_3$) y formamidinio ($NH_2CHNH_2PbI_3$). También puede ser la estructura $(NH_2CHNH_2)_{1-x}(CH_3NH_2)_xPbI_3$ o bien ($FA_{1-x}MA_xPbI_3$) [4], o también múltiples cationes como es la estructura $Cs_yFA_{1-x}MA_xCS_{0.05}Pb(I_{1.05-x}Br_x)_3$ [5]. El uso de múltiples cationes mejora la eficiencia de fotoconversión de energía obteniendo hasta 23% de eficiencia [6]. Sin embargo, este tipo de perovskita sigue presentando problemas de estabilidad [7].

Las celdas de perovskita con estructuras 2D han demostrado una muy buena estabilidad a la humedad, con la inclusión de cationes voluminosos hidrofóbicos. Las perovskitas 2D están representadas por la fórmula $R_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, donde R = catión voluminoso, A = catión pequeño (MA), B = catión inorgánico (Pb^{2+}), X = halogenuro (I, Br o Cl) y n = número de capas inorgánicas intercaladas entre bicapas orgánicas. Cuando n esta entre 1 y 10 el material se considera dentro del límite 2D, en cambio cuando "n" tiende a infinito (∞), el material se convierte en 3D. A pesar de que los materiales 2D puros muestran una fuerte resistencia a la humedad, las eficiencias obtenidas son muy bajas en comparación con la perovskita 3D [8]. Las estructuras de perovskita 2D/3D, tienen la ventaja de combinar la buena estabilidad a la humedad de perovskita 2D y el rendimiento de perovskita 3D [9]. Actualmente, se encuentran en investigación tanto las celdas de perovskita de múltiples cationes, así como las celdas de perovskita a base de 2D/3D.

Uno de los problemas que enfrentan estas tecnologías está asociado a la histéresis de los dispositivos. Desde un punto de vista eléctrico, la histéresis puede entenderse como el resultado de una acumulación de carga entre las interfaces de la celda de perovskita durante el barrido de voltaje en sentido ascendente. Esto conduce a una respuesta diferenciada en la curva J-V cuando se realiza un barrido de voltaje en sentido descendente. Al comparar ambas curvas estas exhiben un comportamiento distinto. Este comportamiento es asociado a la histéresis del material y puede deberse a distintos fenómenos físicos internos en el dispositivo como son efectos en movimiento de iones, transporte de carga o resistencia a contactos eléctricos en el dispositivo [10].

Estudios recientes han señalado que la histéresis es un fenómeno accesorio que acompaña al fenómeno principal y que no tiene influencia sobre él, causado por la presencia de cargas iónicas móviles y recombinación asistida por trampas y cargas superficiales [11]. Sin embargo, el fenómeno de histéresis es un problema crítico porque está relaciónado con la eficiencia y la estabilidad de la conversión de energía. Aunque los parámetros que generan la histéresis ya se identificaron, se ha generado poca investigación sobre las curvas J-V que dependen de la dirección de exploración y de la composición de la perovskita [12]. La presencia del fenómeno de histéresis debido a la falta de coincidencia de la corriente medida en la polarización hacia adelante y la dirección de polarización inversa sigue siendo un problema importante que frena el desarrollo comercial de las celdas solares de perovskita.

Por esta razón específica podría desarrollase un material de perovskita estable con capas de transporte de cargas mejoradas y pasos de fabricación adecuados. Sin embargo, estos problemas deben resolverse con urgencia, ya que existe una gran cantidad de celdas solares de perovskita (CSP) altamente eficientes, pero con estabilidad cuestionable. La acumulación de carga causada por la migración de iones y vacantes atrapan electrones y huecos, lo que da como resultado una recombinación no radiativa. Desde este punto de vista, parece que eliminar la histéresis es una estrategia eficaz para mejorar el rendimiento fotovoltaico global de las CSP. Esto puede sugerir que el punto clave de los méritos de la eficiencia, la estabilidad y la histéresis están correlaciónadas entre sí [13].

2. ESTRUCTURA 3D, 2D Y 2D/3D

La estructura 3D de perovskitas de haluro orgánico tienen una estructura cristalina de la forma ABX_3, donde A, B y X son el catión orgánico, catión metálico y haluro, respectivamente. La brecha energética se puede sintonizar desde la región ultravioleta hasta la infrarroja al variar los componentes [14]. Algunas propiedades de esta estructura son la alta movilidad de electrones y huecos, altos coeficientes de absorción, una brecha energética favorable, alta tolerancia a los defectos de grano y a los defectos superficiales [15].

La estructura de perovskita bidimensional (2D), ha mostrado una estabilidad mucho mejor que las estructuras de perovskita 3D en una celda solar a base de perovskita [16]. La cristalinidad de la perovskita puede reducirse de 3D a 2D dependiendo de la inclusión de largas cadenas del catión voluminoso. Las perovskitas 2D tienen una fórmula estructural típica de $R_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, donde R es un catión voluminoso, A es el catión pequeño (MA), B es el catión inorgánico (Pb^{+2}), X el haluro (I) y n el número de capas inorgánicas intercaladas en las capas orgánicas. Las capas unitarias se mantienen juntas mediante una combinación de fuerzas de Coulomb y fuerzas hidrofóbicas, que mantienen la integridad estructural.

En la literatura se pueden encontrar investigaciones utilizando diversos cationes voluminosos en celdas 2D como: butilamonio (BA), fenil-etilamonio (PEA), polietilenimina (PEI), ciclopropilamina (CA) y octadecilamina (OA) [17]. Una de las ventajas de esta estructura se encuentra en su estabilidad a la humedad, mostrando una buena eficiencia de fotoconversión de energía hasta por 2 meses expuestas a 50% de humedad relativa [18].

Para el caso de la estructura 2D/3D, se utiliza la fórmula $R_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, donde R = catión , A = catión pequeño (MA), B = catión inorgánico (Pb^{2+}), X = halogenuro (I, Br o Cl) y n = número de capas inorgánicas intercaladas entre bicapas orgánicas. Cuando n esta entre 1 y 10 el material se considera dentro del límite 2D, en cambio cuando n tiende a infinito (∞), el material se convierte en 3D. Para n mayores a 10 se considera una estructura 2D/3D. Utilizando esta estructura en una celda solar de perovskita se han logrado eficiencias de hasta 20% con una excelente estabilidad térmica [19].

3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Las celdas solares basadas en perovskita cuentan con diferentes arquitecturas, es decir, la manera en la que se depositan los materiales sobre el sustrato conductivo. Por lo general, el sustrato es un vidrio transparente conductivo

como óxido de estaño dopado con flúor (FTO) u óxido de estaño dopado con indio (ITO) [20]. Si la celda solar tiene una "estructura normal" en seguida se deposita el material transportador de electrones, después la perovskita, luego el material transportador de huecos y por último el contacto metálico.

Los materiales usados en esta arquitectura son: ITO, SnO_2, catión 2D, perovskita 2D/3D, catión 2D, spiro-OMeTAD, y Au. En la figura 1 se observa un diagrama esquemático de la arquitectura normal usada en este trabajo. Primero se tiene un sustrato de vidrio recubierto con un material conductivo en este caso ITO, el SnO_2 como material trasportador de electrones, perovskita como material activo, spiro-OMeTAD como capa trasportadora de huecos y Au como catado metálico.

En las celdas solares de perovskita se utiliza $FA_{0.9}Cs_{0.1}PbI_3$ con el yoduro de di-iso-propilamonio ($(CH_3CH_2CH_2)_2NH_2I$ = DipI) con un valor de n = 80, como catión separador.

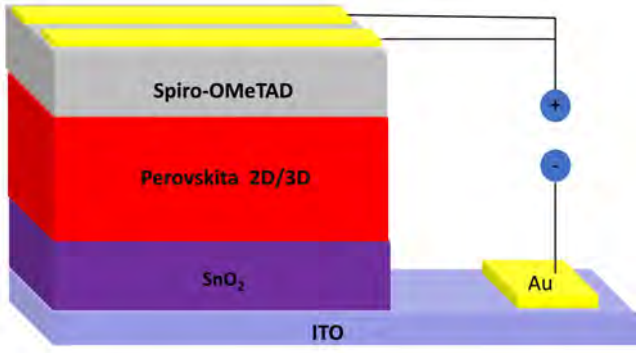


FIGURA 1. Diagrama esquemático de la arquitectura normal de celda solar de perovskita 2D/3D.

4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

El dispositivo con las características antes mencionadas se midió utilizando la misma fuente de voltaje utilizada para medir las propiedades eléctricas de las películas delgadas. Esta fuente está adaptada con una interfaz por computadora para realizar la medición de las curvas IV de los dispositivos. El contacto positivo es colocado en el electrodo de Au de las muestras, y el contacto negativo se coloca sobre el ITO. Se realizan tres mediciones consecutivas: una sin iluminar la celda solar, la segunda iluminando la celda utilizando el simulador solar y la última iluminando la celda haciendo la toma de datos en dirección inversa. La curva en oscuridad se espera que presente un comportamiento de tipo diodo rectificador, mientras que, a partir de las curvas con iluminación ascendente y descendente, se extraen los parámetros fotovoltaicos de la celda. Para la medición en iluminación, se utiliza una máscara de 0.0314 cm^2 de área, que asegura que únicamente el electrodo se encuentre iluminado. Para convertir las curvas I-V en curvas J-V, se divide el valor obtenido de la corriente entre el área del electrodo. La J_{sc} (densidad de corriente de corto-circuito) y el V_{oc} (voltaje en circuito abierto) de las celdas se obtienen a partir de las intersecciones con el eje Y y el eje X de las curvas obtenidas en iluminación donde el barrido fue ascendente y descendente, respectivamente. La eficiencia y el factor de llenado se calculan a partir de los datos obtenidos en la curva. El simulador solar utilizado en este proyecto es un simulador con una intensidad de 100 mW/cm^2.

El paso anterior con iluminación se realizó con 4 tipos diferentes de velocidad de barrido los cuales fueron a 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s y 100 mV/s.

El equipo utilizado para realizar las mediciones de las curvas J-V fue un potenciostato marca Gamry 600 escaneando a las velocidades de barrido indicadas anteriormente. Las muestras fueron iluminadas con un simulador solar marca Oriel Sol 3A al realizar las mediciones de corriente. La intensidad de luz fue ajustada empleando una celda solar de silicio calibrada a un sol de potencia (100 mW/cm^2).

5. MEDICIÓN DE PARÁMETROS ELÉCTRICOS

El parámetro más importante en una celda solar es la eficiencia de conversión de energía. La eficiencia se define como una razón entre la potencia que recibe un dispositivo y la potencia de salida que arroja el dispositivo. La eficiencia de una celda solar esta dada por la ecuación:

$$\boldsymbol{Eficiencia}\ (\%) = \frac{\boldsymbol{Potencia_{máxima}}}{\boldsymbol{Potencia_{incidente}}} \qquad (1)$$

Donde $Potencia_{máxima}$ es la máxima potencia eléctrica obtenida de la celda solar, $Potencia_{incidente}$ es la intensidad de iluminación incidente, Imax es la corriente obtenida a la potencia máxima y Vmax es el voltaje obtenido a la potencia máxima.

El voltaje de circuito abierto (V_{oc}) se define como el voltaje máximo disponible de una celda solar y se obtiene a una corriente igual a cero, es decir cuando la celda se encuentra en circuito abierto. Si la alineación de los niveles de energía, en la estructura de una celda solar, se modifican entonces

cambia V_{oc}, que a la vez afecta a los otros parámetros en la celda solar.

Al aplicarle luz a la celda solar, el V_{oc} aumenta logarítmicamente con la intensidad de la luz. Esto es importante debido a que la eficiencia de la celda solar depende de la linealidad de V_{oc}. La corriente de corto circuito es la corriente a través de la celda solar cuando el voltaje a través de la celda solar es cero (es decir, cuando la celda solar está en corto-circuito) y es la corriente máxima que puede otorgar una celda solar.

El factor de llenado es la tasa entre los electrones fotogenerados en la banda de conducción y los electrones inyectados a la capa transportadora de electrones. Para estimar el factor de llenado, es necesario calcular la potencia eléctrica máxima obtenida en la celda solar (P_{max}), esto proporciona una fotocorriente específica (I_{max}) y voltaje (V_{max}).

$$Factor\ de\ llenado\ (FF) = \frac{P_{Max}}{J_{sc} * V_{oc}}, \quad (2)$$

TABLA 1. Parámetros eléctricos utilizados para calcular el factor de llenado y la eficiencia de conversión de energía eléctrica.

Símbolo	Descripción	Unidades
P_{Max}	Potencia máxima	mW/cm^2
J_{sc}	Densidad de corriente de corto circuito	mA/cm^2
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto	V
P_{Inc}	Un sol de potencia (100 mW/cm^2)	mW/cm^2

En la Tabla 1 se muestran los parámetros utilizados para calcular el factor de llenado, principalmente se puede observar que el factor de llenado se calcula obteniendo tres parámetros importantes obtenidos de la curva J-V. En la Tabla 1, se observan los parámetros utilizados para calcular la eficiencia de conversión de energía en una celda solar. La eficiencia de conversión de energía, el factor de llenado, la densidad de corriente de corto circuito y el voltaje de circuito abierto, son los parámetros más importantes para caracterizar un dispositivo fotovoltaico.

Un parámetro eléctrico de gran interés en celdas solares es la histéresis. La histéresis se puede entender como el resultado de una acumulación de carga entre las interfaces de la celda de perovskita durante el barrido de voltaje en sentido ascendente. El "fenómeno de histéresis" tiene una gama de definiciones diferentes, en nuestro caso, mediremos el índice de histéresis como se muestra en la ecuación 3.

$$Indice\ de\ histeresis = \frac{P_{ascendente} - P_{inversa}}{P_{ascendente} + P_{inversa}}, \quad (3)$$

En la Tabla 2 se muestran los parámetros eléctricos utilizados para calcular el índice de histéresis. La potencia ascendente se entiende como la medición en dirección de corriente de corto circuito a voltaje de circuito abierto, mientras que la potencia inversa es la medición de la curva J-V del voltaje de circuito abierto a la corriente de corto circuito.

TABLA 2. Parámetros eléctricos para la medición del índice de histéresis

Símbolo	Descripción	Unidades
$P_{ascendente}$	Medición en dirección de cortocircuito a circuito abierto	mW/cm^2
$P_{descendente}$	Medición en dirección de circuito abierto a cortocircuito	mW/cm^2

6. RESULTADOS

En la Figura 2 se muestra los niveles de energías de cada material involucrado en la celda solar. El funcionamiento básico de una celda solar de perovskita consta de tres fases generales. Primero: la generación de pares electrón-hueco debido a la absorción de luz por parte del material activo, en este caso la perovskita. Segundo: el transporte de portadores de carga mediante difusión y arrastre. Tercero: transferencia del portador de carga a las respectivas capas de transporte (material transportador de electrones y material transportador de huecos) y posteriormente a los electrodos para su extracción. El diagrama de bandas de energía de los materiales que constituyen el dispositivo muestra el movimiento del par electrón/hueco generado en la absorción de un fotón en el material activo. Es necesario que exista un alineamiento adecuado de las bandas de energía de las diferentes capas para que se produzca una extracción de carga eficiente. La banda de conducción del contacto selectivo de electrones a base de dióxido de estaño (SnO_2) se debe encontrar a niveles de energía más bajos que la banda de conducción del material activo, en este caso la perovskita 2D/3D. Por el lado contrario, la banda de valencia del contacto selectivo de huecos (spiro-OMeTAD) debe estar a niveles de energía más altos que la banda de valencia del

material activo. De esta forma se puede observar en la Figura 2 que es adecuado el flujo de electrones en el dispositivo.

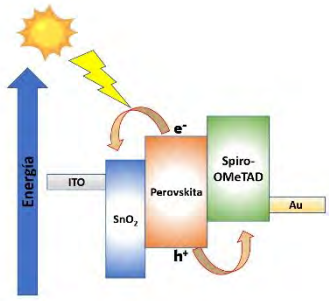


FIGURA 2. Diagrama de energía de celda solar de perovskita 2D/3D.

La Tabla 4 muestra la medición del dispositivo cuya configuración es ITO / SnO_2 / 2D-3D perovskita /spiro-OMeTAD/Au, donde se realizaron mediciones a diferentes velocidades de barrido (25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s, 100 mV/s) de forma ascendente y descendente para la misma muestra. Para 25 mV/s de forma ascendente tenemos 22.815 mA/cm^2 de densidad de corriente de corto circuito, un voltaje de circuito abierto de 1.0998 V, una potencia máxima de 13.8334 mW/cm^2, un factor de llenado del 52.88%, obteniendo una eficiencia de conversión del 13.83%. Para 25 mV/s de forma descendente tenemos 23.78 mA/cm^2 de densidad de corriente de corto circuito, un voltaje de 1.09 V, una potencia máxima de 12.07 mW/cm^2, un factor de llenado del 46.16% y además una eficiencia de conversión del 12.07%. Para el caso de 50 mV/s de forma ascendente tenemos 23.22 mA/cm^2 de densidad de corriente de corto circuito, un voltaje de circuito abierto de 1.09 V, una potencia máxima de 13.57 mW/cm^2, un factor de llenado del 53.16% y además una eficiencia de conversión del 13.57%. Para 50 mV/s de forma descendente tenemos 24 mA/cm^2 de densidad de corriente de corto circuito, un voltaje de 1.09 V, una potencia máxima de 12.1 mW/cm^2, un factor de llenado de 48.23% y además una eficiencia de conversión del 12.1%. Para 75 mV/s de forma ascendente tenemos 23.84 mA/cm^2 de densidad de corriente de corto circuito, un voltaje de circuito abierto de 1.10 V, una potencia máxima de 13.98 mW/cm^2, un factor de llenado del 56.05% y además una eficiencia de conversión del 13.98%. Para 75 mV/s de forma descendente tenemos 23.93 mA/cm^2 de densidad de corriente de corto circuito, un voltaje de 1.10 V, una potencia máxima de 11.82 mW/cm^2, un factor de llenado de 47.21% y además una eficiencia de conversión del 11.82%. Para el caso de 100 mV/s de forma ascendente tenemos 23.92 mA/cm^2 de densidad de corriente de corto circuito, un voltaje de circuito abierto del 1.1 V, una potencia máxima de 14.01 mW/cm^2, un factor de llenado del 55.99% y además una eficiencia de conversión del 14.01%. Finalmente, para 100 mV/s de forma descendente tenemos 24.04 mA/cm^2 de densidad de corriente de corto circuito, un voltaje de 1.1 V, una potencia máxima de 11.88 mW/cm^2, un factor de llenado del 47.26% y además una eficiencia de conversión del 11.88%. Como se puede observar, existe una diferencia significativa entre el valor de la eficiencia obtenida de forma ascendente comparada con la medición de forma descendente, por lo que existe una relación directa entre la eficiencia obtenida y la razón de barrido al obtener la curva J-V.

TABLA 3. Datos para la celda solar sometida a un sol de potencia (100 mW/cm²). Mediciones a diferentes rangos de escaneo con exploración ascendente (dirección de exploración de cortocircuito a circuito abierto) y exploración descendente(dirección de exploración de circuito abierto a cortocircuito).

Barrido	J_{sc}	V_{oc}	P_{max}	FF	η
Unidades	mA/cm^2	V	mW/cm^2	%	%
A-25 mV/s	22.8	1.09	13.8	52.8	13.8
D-25 mV/s	23.7	1.09	12.0	46.1	12.0
A-50 mV/s	23.2	1.09	13.5	53.1	13.5
D-50 mV/s	24.0	1.09	12.1	48.2	12.1
A-75 mV/s	23.8	1.10	13.9	56.0	13.9
D-75 mV/s	23.9	1.10	11.8	47.2	11.8
A-100 mV/s	23.9	1.10	14.0	55.9	14.0
D-100 mV/s	24.0	1.10	11.8	47.2	11.8

Para obtener la diferencia entre las mediciones, en la tabla 5 se muestra el porcentaje del índice de histéresis realizando las mediciones a diferentes velocidades de barrido (25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s, 100 mV/s. Se obtuvo un índice de histéresis de 6.8% a una velocidad de barrido de 25 mV/s, 5.7% a 50 mV/s, 8.4% a 75 mV/s y 8.2% a 100 mV/s. Como se puede observar en los resultados, para valores de 25 y 50 mV/s se obtuvieron índices de histéresis de 6.8% y 5.7%, por lo que se espera que las curvas J-V de forma ascendente y descendente sean más similares entre ellas, mientras si aumenta el índice de histéresis, como es el caso de 75 y 100 mV/s, se obtuvieron valores de 8.4% y 8.2% de índice de histéresis, este resultado indica que si existe una relación directa entre el comportamiento del dispositivo y la velocidad de barrido al hacer la medición.

TABLA 4. Datos para el cálculo del índice de histéresis para celda solares a diferentes velocidades de barrido iluminadas con un sol de potencia.

Barrido	$P_{oc\text{-}sc}$	$P_{sc\text{-}oc}$	IH
Unidades	mW/cm^2	mW/cm^2	%
25 mV/s	13.8	12.0	6.8
50 mV/s	13.5	12.1	5.7
75 mV/s	13.9	11.8	8.4
100 mV/s	14.0	11.8	8.2

En la Figura 3 se muestran las curvas J-V correspondientes a las diferentes velocidades de barrido (25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s y 100 mV/s) de forma ascendente (línea recta) y descendente (línea punteada), donde se aprecia que todas contienen un índice de histéresis.

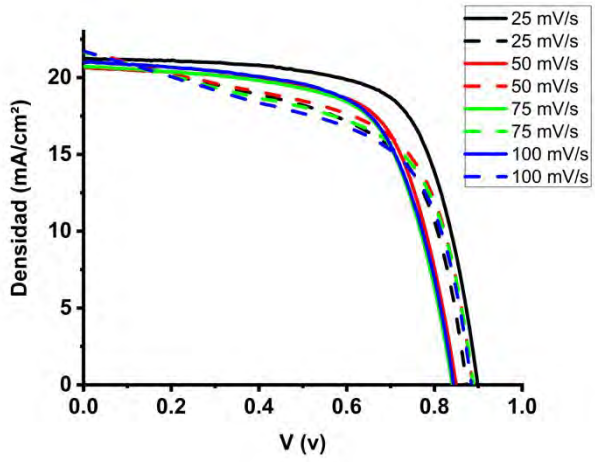


FIGURA 3. Curvas J-V para la celdas solares iluminadas con un sol de potencia (100 mW/cm²). Mediciones a diferentes velocidades de escaneo ascendente (dirección de corto-circuito a circuito abierto) y descendente (dirección de circuito abierto a corto-circuito).

CONCLUSIONES

Las curvas J-V de los dispositivos en este estudio muestran el fenómeno de histéresis para este tipo de estructuras. Se medió el índice de histéresis, el cual es un indicativo de fenómenos físicos internos en el dispositivo y de factores que deterioran el dispositivo como es la humedad, el oxígeno, el calor o la radiación. Se puede observar que el índice de histéresis depende de la velocidad de barrido al generar la curva J-V. Según los resultados obtenidos, la eficiencia de las celdas se eleva a velocidades más altas de barrido. Además, con altas velocidades de barrido, el índice histéresis aumenta. Por el contrario, a menores velocidades de barrido se obtuvieron índices de histéresis más bajos, por lo que es recomendable realizar las mediciones a velocidades menores de barrido. Sin embargo, es necesario realizar más investigación en términos de degradación del material.

AGRADECIMIENTOS

El autor Vladimir Ledesma agradece al CONAHCYT el apoyo financiero para la realización de este trabajo a través de una Beca de Estudios de Posgrado.

REFERENCIAS

Artículos

[1]. SIDHIK, Siraj, et al. *Enhanced photovoltaic performance of mesoscopic perovskite solar cells by controlling the interaction between CH3NH3PbI3 films and CsPbX3 perovskite nanoparticles.* The Journal of Physical Chemistry C, 2017, vol. 121, no 8, p. 4239-4245.

[2]. Soracá Pérez, G. Y., Gómez, J. A., & Vera López, E. *Energía renovable: celdas solares de perovskita.* Investigación Joven, 5, 2018.

[3]. Sanchez-Diaz, J., Torres, J., de la Torre, J., Esparza, D., & Rivas, J. M. *Study of perovskite CH3NH3PbI3 thin films under thermal exposure.* Bulletin of Materials Science, 44, 1-7, 2021.

[4]. Torres, Jeevan, et al. *Degradation Analysis of Triple-Cation Perovskite Solar Cells by Electrochemical Impedance Spectroscopy*. ACS Applied Energy Materials, 2022, vol. 5, no 10, p. 12545-12552.

[5]. Bhandari, S., Mallick, T. K., & Sundaram, S. (2023). *Enlightening the temperature coefficient of triple mesoscopic CH3NH3PbI3− x Cl x/NiO and double mesoscopic CsFAMAPbI3− x Br x/CuSCN carbon perovskite solar cells.* Journal of Physics: Energy, 5(2), 025006.

[6]. Saliba, M., Matsui, T., Seo, J. Y., Domanski, K., Correa-Baena, J. P., Nazeeruddin, M. K., ... & Grätzel, M. (2016). *Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency.* Energy & environmental science, 9(6), 1989-1997.

[7]. Torres, J., Sanchez-Diaz, J., Rivas, J. M., de la Torre, J., Zarazua, I., & Esparza, D. *Electrical properties and J-V modeling of perovskite (CH3NH3PbI3) solar cells after external thermal exposure*. Solar Energy, 222, 95-102, 2021.

[8]. Sutanto, A. A., Szostak, R., Drigo, N., Queloz, V. I., Marchezi, P. E., Germino, J. C., ... & Grancini, G.

(2020). *In situ analysis reveals the role of 2D perovskite in preventing thermal-induced degradation in 2D/3D perovskite interfaces.* Nano letters, 20(5), 3992-3998.

[9]. Rodríguez-Romero, J., Sanchez-Diaz, J., Echeverría-Arrondo, C., Masi, S., Esparza, D., Barea, E. M., & Mora-Seró, I. *Widening the 2D/3D perovskite family for efficient and thermal-resistant solar cells by the use of secondary ammonium cations*, ACS Energy Letters, 5(4), 1013-1021, 2020.

[10]. Majeed, SM, Mohammed, MK y Ahmed, DS. *Células solares de perovskita 2D/3D de dimensiones mixtas eficientes y sin histéresis que utilizan lactato de etilo como aditivo verde para las soluciones precursoras de perovskita*. Revista de química de materiales C, 10 (43), 16480-16491, 2022.

[11]. Habisreutinger, S. N., Noel, N. K., & Snaith, H. J. *Hysteresis index: A figure without merit for quantifying hysteresis in perovskite solar cells.* ACS Energy Letters, 3(10), 2472-2476, 2018.

[12]. Kang, D. H., & Park, N. G. *On the current–voltage hysteresis in perovskite solar cells: dependence on perovskite composition and methods to remove hysteresis,* Advanced Materials, 31(34), 1805214, 2019.

[13]. Kumar, A., Rana, A., Vashistha, N., Garg, K. K., & Singh, R. K. *Defect states influencing hysteresis and performance of perovskite solar cells,* Solar Energy, 211, 345-353, 2020.

[14]. Valle-Pulido, J., Solis, O. E., Esparza, D., Rodríguez-Rojas, R. A., Turren-Cruz, S. H., Rivas, J. M., & Zarazúa, I. *Degradation analysis of perovskite solar cells doped with MABr3 via electrochemical impedance,* Solar Energy, 258, 148-155, 2023.

[15]. Flores, J. J. A. *Análisis de la estructura perovskita LaxSr1-xCryMn1-yO3-δ con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido,* Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 56(2), 73-82, 2017.

[16]. López López, J. E. *Celdas solares de perovskita bidimensionales basadas en yoduros de fosfonio y bismuto* (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León) 2020.

[17]. Ibarra, D. S. *Efecto de los Cationes del Sitio A en Perovskitas de Haluros Metálicos* (Doctoral dissertation, Instituto de Investigaciones en Materiales) 2022.

[18]. Pilo, J., Miranda, Á., Trejo, A., Carvajal, E., & Cruz-Irisson, M. *Bidimensional perovskite systems for spintronic applications*, Journal of Molecular Modeling, 23, 1-7, 2017.

[19]. Esparza, D., Torres, J., Sánchez, J., & Rivas, J. M. *Celdas solares de tercera generación a base de puntos cuánticos y perovskitas,* Investigación Científica, 14(2), 310-315, 2020.

[20]. Acuña Leal, D. A. *Celdas solares utilizando la perovskita híbrida CH3NH3PbI3 como material absorbedor* (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León) 2020.

[21]. Wang, S., Sakurai, T., Wen, W., & Qi, Y. (2018). Energy level alignment at interfaces in metal halide perovskite solar cells. Advanced Materials Interfaces, 5(22), 1800260.

Congreso Internacional de Energía

September, 2023

ID: IEC2023-129

Unprotected transient analysis in lead-cooled fast reactor

Alejandría D. Perez-Valseca[1,2], Alejandro Vázquez-Rodríguez[1], Karla Cervantes-Chavaje[1] and Gilberto Espinosa-Paredes[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Area of Engineering on Energetic Resources, Iztapalapa, CDMX, 09340, Mexico
[2]KTH Royal Institute of Technology, Area of Nuclear Engineering, Stockholm, 11421, Sweden

Corresponding author: Alejandría Pérez-Valseca (e-mail: alpere@kth.se).

ABSTRACT The safety analysis in nuclear reactors is one of the goals of the GenIV reactors. The safety analysis includes the simulation of different transient events which could be derivate from insertion or reactivity, loss of coolant, or loss of heat skin. The lead-cooled fast reactor is one of the six designs of Generation IV reactors, currently, the research and investigation of this technology are growing up, and now is in the phase of simulations in a steady state and transients, to decrease the risk of accidents when the reactors be built. This work presents the analysis of steady state and transient events in a Lead-cooled fast reactor. The tool used is one homemade code, which has been developed at the Universidad Autonoma Metropolitana, this code solves a system of energy, mass, and momentum balance equations applying numerical methods. The transients simulated are the Unprotected Transient Over Power, with insertion of reactivity in the core, and Unprotected Loss of Flow. The lead-cooled fast reactor was selected because is one of the designs of Generation IV nuclear reactors under development.

INDEX TERMS Nuclear reactor, Fast reactor, Natural convection, Heat transfer, Safety analysis.

I. INTRODUCTION

Nuclear technology applied to the energy industry has its origins in the 1950s, when the prototypes of nuclear reactors, also known as experimental reactors, belonging to Generation I, were developed [1].

In the 1970s, Generation II reactors were created, characterized as the first commercial reactors for electricity generation. The systems developed were BWR (Boiling Water Reactor), and PWR (Pressurized Water Reactor), both of which are LWR (Light Water Reactor). In this generation, the CANDU reactor (CANada Deuterium Uranium) was created. In Generation III, the designs of Generation II were improved. The reactors developed in this generation are known as advanced reactors. Following, we have Generation III+, which aims to create reactors with evolutionary designs that yield economic improvements, making them more competitive, and where technological advancements allow for faster construction [1].

Advanced thermal reactors and fast neutron spectrum reactors are part of Generation IV. The Generation IV (GIV) of nuclear reactors emerged by creating highly economical designs with increased safety, minimal radioactive waste, and the purpose of not promoting proliferation [2].

The International Forum on Generation IV (GIF) originated in the year 2000 when the Office of Nuclear Energy, Science, and Technology of the U.S. Department of Energy convened a group of expert representatives from different countries. As a result, GIF has led international efforts for over a decade to develop next-generation nuclear systems. The four main driving objectives for developing this new technology were sustainability, economy, safety and reliability, proliferation resistance, and physical protection [2].

Six technologies were selected for development from the proposed technologies: Gas-Cooled Fast Reactor (GFR), Lead-Cooled Fast Reactor (LFR), Molten Salt Reactor (MSR), Supercritical-Water-Cooled Reactor (SCWR), Sodium-Cooled Fast Reactor (SFR), and Very High-Temperature Reactor (VHTR). Many of these designs are

currently under development, indicating that they will be the reactors of the coming decades [2].

II. THE ALFRED REACTOR

Among the six systems proposed by the GIF (Generation IV International Forum) in Generation IV for research and development, the Lead-cooled Fast Reactor, Sodium-cooled Fast Reactor, and Gas-cooled Fast Reactor have been selected by the European Union for focused research. These systems are considered the most promising candidates for a closed fuel cycle, ensuring highly efficient utilization of uranium resources, and minimizing the generation of long-lived waste [3].

The ALFRED (Advanced Lead-cooled Fast Reactor European Demonstrator) is a lead-cooled fast reactor developed by the European Union under the FP7 (Seventh Framework Programme). Is classified as a small-scale design, featuring a thermal power output of 300 MW, with an approximate electrical power output of 125 MW. The primary characteristics of the reactor are presented in Table I [3].

TABLE I. Characteristics of the ALFRED reactor [3]

Parameter	Units	Value
Thermal Power	MW	300
Fuel type	-	MOX
Maximum fuel temperature	°C	2000
Maximum Pressure	MPa	5 MPa
Clad material	-	15-15 Ti
Maximum clad temperature	°C	550
Coolant	-	Lead
Inlet temperature of the coolant	°C	400
Outlet temperature of the coolant	°C	480
Maximum coolant velocity	m/s	3

In Table II, the properties of the coolant (lead) are presented, in this work, the properties are considered constant.

TABLE II. Properties of coolant [3]

Property	Units	Value
Density	Kg m^{-3}	10520
Specific Heat	J kg^{-1} K^{-1}	147.3
Thermal Conductivity	W m^{-1} K^{-1}	17.1
Viscosity	Pa s	0.001998

III. MATHEMATICAL MODEL

The model used to describe the process in the nuclear reactor includes three main parts: (1) heat transfer process in the fuel rod, (2) thermal fluid process of coolant, and (3) neutronic process, modeled by the neutron point kinetics equation.

A. Fuel heat transfer model

The temperature distribution in the annular fuel pin, considering each section of the rod is given by:

$$(\rho Cp)_\gamma \frac{\partial T_\gamma}{\partial t} = \frac{k_\gamma}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T_\gamma}{\partial t}\right) + q'''(t,z) \quad \text{for } \gamma = f,g,cl \qquad (1)$$

$$q'''(t,z) = 0 \quad \text{in} \quad \gamma = g,cl \qquad (2)$$

The initial condition is given by $T(r,0) = f(r)$, and the boundary conditions are:

$$\frac{dT_f}{dr} = 0, \quad \text{at} \quad r = r_0 \qquad (3)$$

$$-k_g\frac{dT_g}{dr} = h_g\left(T_f - T_g\right), \quad \text{at} \quad r = r_f \qquad (4)$$

$$-k_{cl}\frac{dT_{cl}}{dr} = h_g\left(T_g - T_{cl}\right), \quad \text{at} \quad r = r_g \qquad (5)$$

$$-k_{cl}\frac{dT_{cl}}{dr} = h_c\left(T_{cl} - T_c\right), \quad \text{at} \quad r = r_{cl} \qquad (6)$$

Where ρ is the density, Cp is the specific heat capacity, k is the thermal conductivity, h_c is the coolant heat transfer coefficient, h_g is the gap conductance, and q''' is the heat source given by:

$$q'''(t,z) = \frac{P(t,z)}{V_f} \qquad (7)$$

P(t,z) is the subchannel power and V_f is the fuel volume.

The physical properties of the fuel as a function of temperature are given by Carbajo *et al.* [4].

B. Thermofluid model

The thermofluid in the core is modeled using mass, energy, and momentum balances Eq. 8-10, the physical properties of the coolant are given in Table II.

$$\alpha_c\rho_c\frac{\partial T_c}{\partial t} + \frac{\partial G}{\partial z} = 0 \qquad (8)$$

$$\frac{\partial T_c}{\partial t} = \frac{P_m h_c(T_{cl} - T_c)}{A_f\rho_c Cp_c} - \frac{G}{\rho_c}\frac{\partial T_c}{\partial z} = 0 \qquad (9)$$

$$\frac{\partial G}{\partial t} = -\frac{\xi_{fr}}{2}\left(\frac{G^2}{\rho_c L}\right) - \frac{\partial}{\partial_z}\left(\frac{G^2}{\rho_c}\right) - \rho_c g = 0 \qquad (10)$$

In these equations G is the mass flux, P_m is the wet perimeter, A_f is the flow area (cross-sectional area), L is subchannel length and g is the gravitational acceleration. In the momentum balance given by equation 10, the friction coefficient is calculated with the following equation:

$$\xi_{fr} = \frac{0.210}{Re^{0.25}} \frac{L}{D_h} \left[1 + \left(\frac{l_p}{d_{rod}} - 1\right)^{0.32}\right] \quad 11$$

Where d_{rod} is the rod diameter, the rod pitch l_p. The hydraulic diameter for each array is given by:

$$D_h = \frac{4}{\pi D_{rod}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} l_p^2 - \frac{\pi d_{rod}^2}{4}\right) \quad 12$$

C. Neutronic model

The neutron density is calculated with neutron point kinetics equations with eight precursors of delayed neutrons. The model is given by:

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{\rho_t(t) - \beta}{\Lambda} n(t) + \sum_{i=1}^{m} \lambda_i C_i(t) \quad 13$$

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = \frac{\beta}{\Lambda} n(t) - \lambda_i C_i(t), \text{ for } i = 1,2,\ldots,8 \quad 14$$

Where $n(t)$ is the normalized neutron density, t is the time, ρ_t is the total reactivity, β is the total fraction of the delayed neutron, Λ is the mean neutron generation time, λ_i is the decay constant of delayed neutron precursor, C_i is the concentration of the i-th delayed neutron precursor.

The total reactivity considers the external reactivity, Doppler effects, and expansion effects in fuel, clad, and coolant:

$$\rho_t = \rho_0 + \underbrace{K_D ln\left(\frac{\langle T_f\rangle_{out}}{\langle T_f\rangle_{in}}\right)}_{Doppler} + \underbrace{\alpha_f \Delta\langle T_f\rangle}_{Fuel\ expansion} + \underbrace{\alpha_{cl} \Delta\langle T_{cl}\rangle}_{Clad\ expansion} + \underbrace{\alpha_c \Delta\langle T_c\rangle}_{Coolant\ expansion} \quad 15$$

Where ρ_0 is the reactivity in a stationary state, K_D is Doppler constant, α is the thermal expansion coefficient and the subscripts f, cl and c, correspond to fuel, clad and coolant respectively.

The nuclear parameters used in these simulations are presented in Table III.

TABLE III. Reactivity coefficients [5]

Coefficient	Units	Value
K_D	pcm	-555 pcm
α_f	pcm/K	-0.232 pcm/K
α_{cl}	pcm/K	0.045 pcm/K
α_c	pcm/K	-0.271 pcm/K

The thermal power in the subchannel is given by:

$$P(t,z) = P_0 n(t) \psi(z) \quad 16$$

Where P_0 is nominal thermal power per fuel rod and ψ(z) is the axial power distribution.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

In the study of nuclear reactors, the analysis of the responses in steady state and with some transients is important from the point of view of safety, since it allows determining the limits and characteristics of the materials, as well as identifying possible control systems (i.e., flow and temperature of the reactor and control rods).

During the study of transient states, it is necessary to know a) if after the variation produced the reactor reaches another stationary state, which means that the system is stable, and, b) if it is stable, how it behaves the reactor throughout the transition between the initial and final steady states.

A. Steady-state

In the stationary state it can be observed which are the nominal operating characteristics of the reactor, that is, without any disturbance.

In Fig. 1, the radial profile at different heights of a fuel rod is presented, the first section (FUEL) corresponds to the fuel, the next is the gap and the third is the clad (CLAD). At the beginning of the bar there is the lowest temperature in all sections, in the intermediate part there is the highest axial temperature, and radially it is the highest in the fuel and gap area, however in the clad section, it is less than the temperature at the top of the bar. This behavior is because the axial power distribution of the reactor is not uniform.

Fig. 1 shows the axial profile of temperatures in the fuel rod and the coolant, in this graph, the fuel profile follows the axial power distribution.

The temperature of the coolant increases due to the absorbed heat flow, the coolant inlet temperature is 673.15K and the outlet is 753.15K.

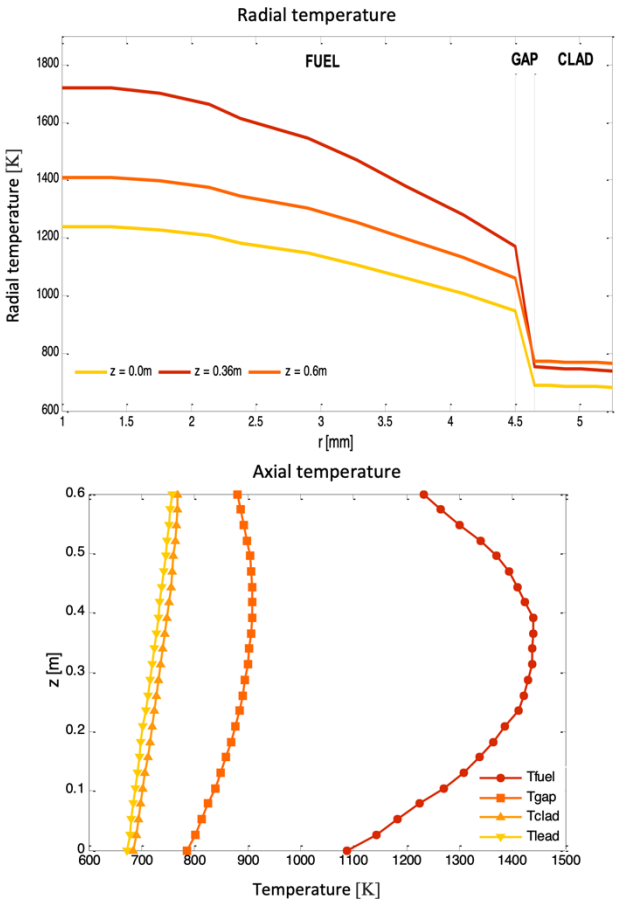


FIGURE 1. Steady-state temperatures profile of ALFRED reactor.

A. Transient state

A transient is defined as an event in a nuclear power plant, which proceeds from a normal state to an abnormal state. This event is produced when there is a disturbance that generates a change in the operating parameters.

In this work, numerical experimentation was carried out with two transients to the reactor: (1) Unprotected Transient Over Power, with insertion of reactivity in the core and, (2) Unprotected Loss of Flow, simulating a change in the inlet velocity of coolant.

The first transients can be generated by insertion or extraction of the control rod, it was considered that the reactivity changes from +20 pcm, -20 pcm, +10 pcm, and -10 pcm, these changes are considered as an Unprotected Transient Over Power.

Fig. 2 shows the effect of reactivity change on power, for positive reactivity changes power increases, and, for negative changes power decreases.

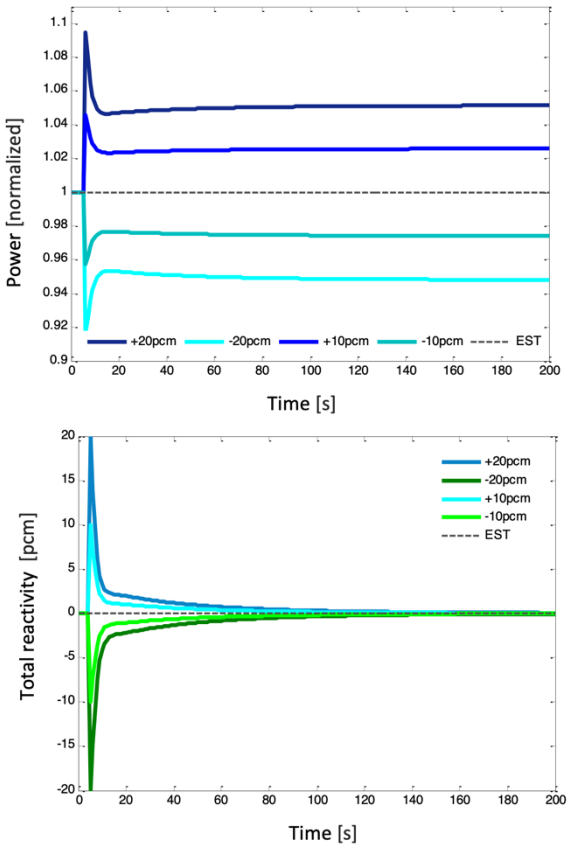


FIGURE 2. Power and reactivity behavior during an Unprotected Transient Over Power.

The second transient simulation was the change of inlet coolant velocity, which means a change in the mass flow. The nominal speed is 2 m/s, the proposed variations are 1 m/s, 1.5 m/s, 2.5 m/s and 3 m/s. In Fig. 3 the results of the transient are presented.

In this case, the effect of variation in velocity is more representative when the value is lower than the nominal, this is due to the change in reactivity. If the velocity decreases, the power decreases; followed by a coolant temperature increase, as well as the fuel, gap, and cladding, a decrease in reactivity will appear.

In Fig. 3, is possible to observe the effect of this transient on the reactivity. Similar to the power behavior, the effect is greater when velocity decreases. During the first 20 seconds, there is a large change in reactivity, and then the reactivity decreases to reach a steady state again.

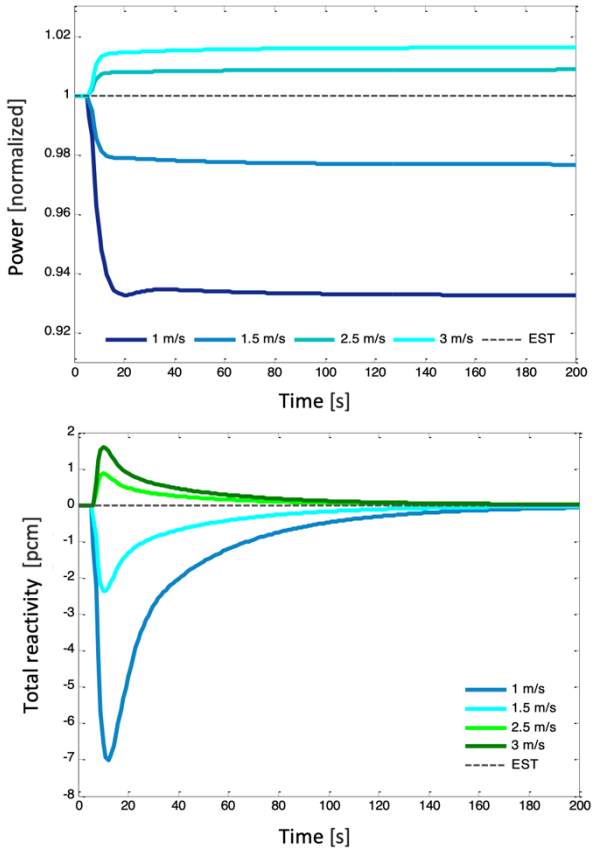


FIGURE 3. Power and reactivity behavior during an Unprotected Transient Over Power.

In the opposite case, when the velocity increase, the reactivity increases and in the same way the power, although the effect is less.

V. CONCLUSION

Numerical experiments were carried out in a steady state, obtaining results of temperatures within the margins established in the ALFRED design. These temperatures are important for the safe operation of the reactor.

The maximum fuel temperature was 1720.06 K, which remains below the design limit, which is 2273.15 K. The maximum temperature of the cladding obtained is 749.43 K, that is, 73.72 K less than the design limit. The outer coolant temperature was 753 K, which is equal to the limit established in ALFRED design.

From the beginning of the transient state, the system returns to a steady state after 150 seconds approximately (in typical reactors it is an order of magnitude less).

For the Unprotected Loss of Flow Accident, the highest temperatures were obtained with 1 m/s, for the fuel it is 1290.48 K, 800.72 K for the cladding and, 783.85 K for the coolant lead outlet.

The power, when the speed is 1 m/s, is 0.93 and the reactivity is -7 pcm, where the greatest contribution is negative due to refrigerant expansion.

In the reactivity transient, Unprotected transient Over Power, with an increase of 20 pcm, the power increased by 10%. The fuel temperature is 1293 K, the clad is 736.91 K and the coolant is 720.46 K.

The simulations carried out show the importance to have tools to simulate the behavior of the reactor under transient events to know if the reactor maintains the power and reactivity under the limits, impacting the temperature of the fuel rod, coolant, and structural materials.

REFERENCES

[1]. Foro Nuclear. 2023. *Portal de Foro Nuclear*. https://www.foronuclear.org/descubre-la-energia-nuclear/glosario-de-terminos/transitorio/. Consulted in July of 2023.

[2]. GIF. (2017). *Generation IV International Forum*. https://www.gen4.org/gif/jcms/c_9260/Public. Consulted in July of 2023.

[3]. Grasso G, Petrovich C, Mattioli D, Artioli C, Sciora P and Gugiu D, *The core design of ALFRED, a demonstrator for the European lead-cooled reactors*. Nuclear Engineering Design 287: 287–301 (2014) 10.1016/j.nucengdes.2014.07.032.

[4]. Carbajo JJ, Yoder GL, Popov GS and Ivanov VK, *A review of the thermophysical properties of MOX and UO2 fuels*, Journal of Nuclear Materials. 299:181–198 (2001). 10.1016/S0022-3115(01)00692-4

[5]. Aufiero M, Cammi A, Fiorina C, Luzzi L, Sartori A, *A multi-physics time-dependent model for the Lead Fast Reactor single-channel analysis*, Nuclear Engineering and Design 256:14–27 (2013). 10.1016/j.nucengdes.2012.11.019.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-132

Pequeñas turbinas eólicas de eje vertical para aplicaciones urbanas

Manuel Reta Hernández, Zyanya Y. Esquivel Corona, Vladimir E. Ledesma García, Jesús M. Rivas Martínez, Diego Esparza Salazar, Aurelio Beltrán Telles, Guillermo Romo Guzmán, y Francisco Bañuelos Ruedas

Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma de Zacatecas. Av. López Velarde 801, Zacatecas, Zac., 98000, México

Autor de Correspondencia: Manuel Reta Hernández (mretah@uaz.edu.mx).

RESUMEN De acuerdo con Global Wind Energy Council, la industria eólica alcanzará en el presente año 1000 GW de capacidad instalada en todo el mundo, lo que equivale a once veces la capacidad instalada total de plantas eléctricas en general en México al 2023. El desarrollo de la tecnología ha permitido la implementación de grandes turbinas eólicas, hasta alcanzar 18 MW de capacidad nominal por turbina. En 2022, el 12% de la electricidad demandada a nivel mundial fue suministrada por energías eólica y solar, donde la gran mayoría de las turbinas eólicas son de gran escala. Debido a que las grandes turbinas eólicas regularmente son de eje horizontal, deben estar instaladas en áreas abiertas, fuera de las zonas urbanas, para recibir el viento con la menor turbulencia posible y con una velocidad mayor a 5 ó 6 m/s. En zonas urbanas o semi-urbanas, el viento es turbulento y con velocidades variables pero más bajas que en campo abierto, y su aprovechamiento a través de pequeñas turbinas eólicas de eje vertical podría ser una excelente opción para generar electricidad de autoconsumo. El presente documento presenta una breve revisión sobre el desarrollo de las pequeñas turbinas eólicas, enfatizando el análisis de sus ventajas y desventajas para aplicaciones urbanas.

PALABRAS CLAVE: Energía eólica, pequeñas turbinas eólicas, VAWT.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, a nivel mundial las buenas decisiones en política energética son de primordial importancia considerando la necesidad de reducir la dependencia de los combustibles fósiles. En varios países europeos, por ejemplo, debido a la pandemia del Covid-19 y la guerra en Ucrania, se han incrementado los precios de la electricidad y del gas natural, lo que ha acelerado la transición a fuentes renovables de energía [1].

La producción de electricidad en sistemas eólicos ha tenido un gran impulso en las últimas dos décadas, y el progresivo desarrollo tecnológico ha permitido la construcción de parques eólicos con enormes turbinas de eje horizontal (HAWT, de sus siglas en inglés), de tres aspas con capacidad nominal desde 1 MW y hasta 18 MW por turbina [2]. Las grandes dimensiones de este tipo de turbinas permiten captar mayor cantidad de energía eólica, obteniendo con ello menores costos de producción de energía eléctrica. La energía eléctrica producida es conectada a la red eléctrica nacional para su transmisión y posterior distribución.

La función de una turbina eólica es convertir la energía cinética del viento que impacta sobre sus aspas en energía mecánica (movimiento del rotor), para mover al eje de un generador eléctrico que, a su vez, convertirá la energía mecánica en energía eléctrica. La potencia en un instante dado que la turbina puede extraer del viento depende de la densidad del aire ρ, en kg/m^3, del área de barrido de las aspas A, en m^2, del cubo de la velocidad del viento, v, en m/s, y del coeficiente de rendimiento C_p de la turbina, como indica la Ecuación (1).

$$P_{turbina} = \frac{1}{2}\rho A v^3 C_p \quad (1)$$

De acuerdo con la Ley de Betz [3], una turbina ideal sólo puede convertir el 59.3% de la potencia cinética del viento en energía mecánica; esto significa que el C_p de una turbina ideal es de 0.593, pero será de menor valor para turbinas reales, dependiendo de su configuración.

Dado que la potencia que pueden extraerle las turbinas eólicas al viento es proporcional al área de barrido de las aspas,

para tener una turbina con alta capacidad nominal se fabrican las aspas de grandes dimensiones.

Las grandes turbinas eólicas deben ubicarse en sitios con velocidades promedio anual de viento generalmente entre 6 y 10 m/s, aunque la capacidad nominal se obtendrá a velocidades entre 12 y 16 m/s, dependiendo de las características particulares de la turbina. Si la velocidad de viento es menor a 5 ó 6 m/s, la turbina no arrancará. El rango de velocidades de viento menores a la velocidad de arranque es desaprovechado.

2. TIPOS DE TURBINAS EÓLICAS

Las turbinas eólicas se clasifican de acuerdo con la posición del eje de rotación: a) turbina eólica de eje horizontal (HAWT) donde el rotor gira paralelo al nivel de piso, y b) turbina eólica de eje vertical (VAWT, por sus siglas en inglés), donde el rotor gira perpendicular al nivel de piso [4]. La Figura 1 muestra los dos tipos de turbinas.

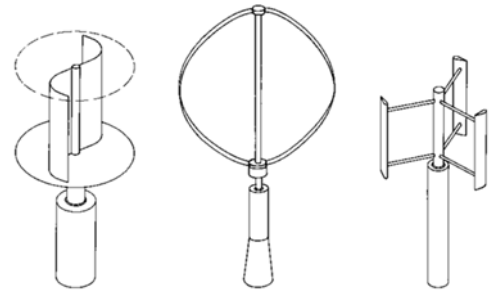
a) b)

FIGURA 1. a) Turbina HAWT de 3 aspas [5], y b) Turbina VAWT de dos aspas [6].

Existen modelos de HAWTs de una, dos, tres y más de tres aspas, pero se ha encontrado que el modelo de tres aspas es el que más estabilidad, menor ruido y mayor coeficiente de rendimiento presenta. La gran mayoría de las grandes turbinas instaladas alrededor del mundo son HAWTs de tres aspas, que tienen un C_p de hasta 45% [7].

Dentro de las VAWTs hay tres diseños básicos: a) Savonius, b) Darrieus de hoja curva y c) Darrieus de hoja recta, como se muestra en la Figura 2 [5].

Si un objeto relativamente plano se enfrenta a un viento incidente, experimenta una fuerza conocida como fuerza aerodinámica, resultante de una componente paralela a la dirección del viento (fuerza de arrastre), y otra componente perpendicular (fuerza de sustentación), como se indica en la Figura 3 [4].



a) b) c)

FIGURA 2. Diseños básicos de VAWTs: a) Savonius, b) Darrieus de hoja curva y c) Darrieus de hoja recta o tipo H [5].

Dependiendo de la forma transversal del objeto (perfil) y de su posición con respecto al viento, predominará alguna de las dos componentes.

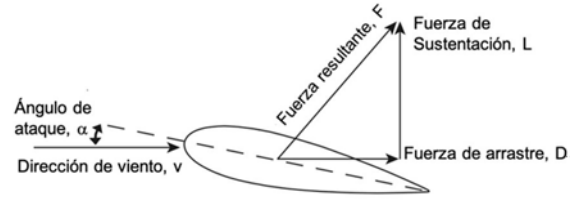


FIGURA 3. Componentes de fuerza de arrastre y fuerza de sustentación actuando en un objeto por la fuerza de viento [4].

El funcionamiento de las VAWTs tipo Savonius se basa en la fuerza de empuje, pero tanto las HAWTs como las VAWTs tipo Darrieus extraen la energía del viento utilizando principalmente la componente de sustentación de la fuerza aerodinámica en sus aspas.

2.1 Características de turbinas de eje horizontal

De acuerdo con Peimani [6], las principales ventajas y deventajas de las HAWTs son las siguientes.

Ventajas:

- La altura de la torre sobre la que se arma la turbina permite recibir vientos con mayor velocidad que a nivel de piso.
- Las aspas están casi perpendicular a la dirección del viento, lo cual permite mayor eficiencia en la conversión de energía eólica a mecánica (principio de sustentación).
- El desarrollo tecnológico de las HAWTs ha alcanzado cierta madurez permitiendo mejor comercialización y reducción de costos.

Desventajas:

- La estructura completa (cimentación, torre, caja de velocidades, generador, eje, aspas) es pesada.

- Los vientos turbulentos afectan al funcionamiento de las turbinas y, por tanto, las grandes turbinas no pueden estar muy cerca una de otra ya que cada una produce turbulencia al pasar el viento por las aspas.
- Las grandes turbinas no pueden operar a bajas velocidades de viento (abajo de 5 ó 6 m/s).
- Por seguridad, las turbinas deben frenarse a velocidades altas (arriba de 20 m/s).
- Requieren de un control de direccionamiento de las aspas, que permita mantener siempre las aspas frente al viento.

2.2. Características de turbinas de eje vertical

Algunas de las principales ventajas y deventajas de las VAWTs son las siguientes [6].

Ventajas:

- Pueden operar con velocidades de viento más bajas que las HAWTs.
- No requieren control de direccionamiento, ya que pueden funcionar con vientos en cualquier dirección.
- Pueden funcionar con vientos turbulentos, permitiendo la instalación de turbinas muy cercanas entre sí. Esto permite la instalación de microturbinas en áreas urbanas donde se presenten vientos turbulentos debido a la presencia de varios obstáculos.
- No requieren grandes torres, ya que el generador puede colocarse cerca del nivel de piso, reduciendo los costos de mantenimiento.

Desventajas:

- Dado que no requieren grandes torres, no pueden aprovechar las altas velocidades de viento que se pudieran presentar a grandes alturas sobre nivel de piso.
- Las turbinas tipo Darrieus requieren una fuente externa para iniciar el giro de las aspas.
- Debido a su principio de funcionamiento, la eficiencia de las VAWTs es menor que la de las HAWTs.

2.3. HAWTs vs. VAWTs

El desarrollo, investigación y comercialización de las turbinas eólicas se ha concentrado sobre todo en las HAWTs debido principalmente a que tienen una mayor eficiencia mayor que las VAWTs. Mientras que las HAWTs modernas presentan una eficiencia máxima hasta del 50%, la eficiencia de las VAWTs tipo Darrieus está por debajo del 40%. La eficiencia de una VAWT tipo Savonius es aún menor, por debajo del 25% [4].

Cuando las grandes HAWTs están agrupadas para formar un parque eólico, el viento que impacta sobre la primera fila de turbinas reduce su velocidad a la salida con cierto grado de turbulencia que puede afectar la eficiencia de las turbinas de la siguiente fila. Ahmadi-Baloutaki [8] comenta que las estelas turbulentas creadas por la primera fila de turbinas en un parque eólico reducen la potencia de salida de las turbinas de atrás hasta en un 40%. Para evitar este problema, las turbinas deben estar separadas grandes distancias entre ellas, dependiendo del díametro de las turbinas y de la altura de las torres, requiriendo gran extensión de terreno.

Hansen et al. [9] presentan un excelente resumen sobre varios estudios realizados por diferentes investigadores en torno a las ventajas de conformar parques eólicos de VAWTs, en lugar de HAWTs, y presentan resultados aplicando dinámica de fluidos computarizado (CFD, de sus siglas en inglés), demostrando que dos VAWTs pueden aumentar el rendimiento de cada una hasta en un 15%, cuando se agrupan adecuadamente. Esto indica que los parques de VAWTs podrían ser una solución alternativa a los parques de HAWTs, sin tener que recurrir a grandes extensiones de terreno, ya que la baja eficiencia de las VAWTs comparada con la eficiencia de las HAWTs puede verse compensada cuando se agrupan para formar un parque eólico [4, 8, 10].

3. PEQUEÑAS TURBINAS EÓLICAS

3.1 Necesidad de pequeñas turbinas eólicas

Las grandes turbinas eólicas son las más empleadas en el mundo debido a su bajo costo de producción eléctrica, la cual es conectada directamente a las grandes redes eléctricas. Aunque es difícil programar la oferta de las grandes turbinas eólicas con la demanda instantánea de energía, debido a las características del viento, lo que podría crear problemas de acumulación de energía y de estabilidad de la frecuencia de la red, esto podría resolverse cambiando la estructura de la red eléctrica tradicional por una red inteligente. Otra solución podría ser el uso masivo de pequeñas turbinas eléctricas aisladas de la red que sustituyeran a las grandes turbinas.

Comparadas con las grandes turbinas, las pequeñas turbinas tienen menores coeficientes de rendimiento (entre 15-25%), y por lo tanto, el costo de generación de energía eléctrica es mayor comparado con el que se tiene en las grandes turbinas; sin embargo, dependiendo del tipo de turbina, pueden iniciar su operación a bajas velocidades del viento. La principal aplicación de las pequeñas turbinas ha sido en la alimentación de electricidad para pequeñas casas o comunidades rurales no conectadas a la red eléctrica y en la alimentación de sistemas de monitoreo en campo abierto.

En países con bajo desarrollo económico, los pequeños sistemas eólicos han sido muy importantes para la electrificación de pequeñas comunidades. Los pequeños

sistemas eólicos pueden ser parte de un mercado eólico distribuido más grande que puede incluir grandes turbinas instaladas en aplicaciones distribuidas [11].

En la última década se ha visto marcado interés en aprovechar el potencial eólico en el entorno urbano a través de pequeñas turbinas eólicas, pero ese entorno requiere involucrar mayores estudios de análisis de recursos, dinámica de fluidos y diseño estructural de los edificaciones, dado que la distribución del viento en zonas urbanas alrededor de edificios es más compleja, caracterizada por bajas velocidades de viento, niveles de turbulencia más altos y una gran variación de la dirección del viento con respecto de los sitios convencionales de campo abierto [12].

3.2 Definición de pequeñas turbinas eólicas

No hay un consenso sobre definición de pequeña turbina eólica. El estándar IEC 61400-2 de la International electrotechnical Commission (IEC) [13] define a una turbina eólica a aquella que tiene un área de barrido de sus aspas menor a 200 m^2 (menos de 16 m de diámetro), a 1000 Vca ó 1500 Vcd para aplicaciones de conexión a la red y aisladas; esto corresponde aproximadamente a 50 kW de capacidad nominal, y a 20 kW para turbinas clase III y IV (lugares con baja y muy baja velocidad de viento). La misma definición aplica la American Wind Energy Association (AWEA) en su estándar 9.1-2009 [14]. Sin embargo, el American National Standards Institute (ANSI), a través del American Clean Power (ACP), sucesora de AWEA, propone al estándar ACP 101-1 [15], el cual define a las pequeñas turbinas con una potencia de hasta 150 kW, y a las micro turbinas con una potencia de hasta 1 kW.

Kishore et al. [16] propusieron la siguiente clasificación de turbinas eólicas, basadas en el diámetro D del rotor de turbinas de eje horizontal:

- Turbina de gran escala: $D > 5$ m.
- Turbina de mediana escala: 1 m $< D \leq 5$ m.
- Turbina de pequeña escala: 10 cm $< D \leq 100$ cm.
- Turbina eólica de microescala: $D \leq 10$ cm.

En el Reino Unido se propuso una subdivision más específica, de acuerdo con la capacidad nominal como se indica enseguida [17]:

- Turbinas pequeñas-medianas: 15-100 kW.
- Turbinas pequeñas: 1.5-15 kW.
- Turbinas micro: 0-1.5 kW.

Esta última definición es la más es utilizada para clasificar a las pequeñas turbinas eólicas.

3.3 Capacidad instalada de pequeñas turbinas eólicas

De acuerdo con Orrel et al. [18], en 2021 se alcanzó a nivel mundial un estimado de 1,815.34 MW de capacidad instalada acumulada en más de un millón de pequenas turbinas eólicas (de 100 kW o menos), donde China y Dinamarca fueron los países con más turbinas instaladas. La Tabla 1 muestra un resumen de la capacidad instalada estimada de pequeñas turbinas eólicas en los principales países al 2021 [8]. Actualmente, el tamaño promedio de las pequeñas turbinas eólicas instaladas es de 1.1 kW, de acuerdo con la Wind World Energy Association (WWEA) [19].

TABLA 1. Principales países con capacidad instalada acumulada en pequeñas turbinas eólicas [18].

País	Acumulado (MW)	Años acumulados
Dinamarca	610.88	1977-2021
China	610.61	2007-2021
Italia	192.92	Al 2021
Estados Unidos	154.47	2013-2021
Reino Unido	141.51	Al 2019
Alemania	35.75	Al 2021
Canadá	13.47	Al 2018
Japón	12.88	Al 2019
Corea del Sur	4.08	Al 2019
Australia	1.47	2001-2021
Brasil	1.11	2013-2021
Nueva Zelanda	0.19	Al 2015
Global	**1,815.34**	

3.4 Pequeñas turbinas eólicas para zonas urbanas

Normalmente, las pequeñas turbinas, tanto HWATs como VAWTs, se han aplicado para necesidades de zonas rurales o semiurbanas, aisladas de la red eléctrica, para suplir pequeñas demandas de electricidad, donde el viento llega a las turbinas sin demasiada turbulencia que afecte a su funcionamiento. Stankovic et al. [20] presentan valores hipotéticos de energía promedio anual para diferentes diámetros del rotor (Tabla 2) producidos por una pequeña HAWT ubicada a nivel del mar (ρ =1.225 kg/m^3), con un C_p de 0.3, recibiendo una velocidad de viento promedio anual de 5.5 m/s, y considerando una distribución Rayleigh del viento a lo largo del año (distribución típica de velocidades de viento). El número de horas al año con distribución Rayleigh se obtiene aproximadamente con las 8,760 horas del año multiplicadas por 1.91 [20]. Los valores de la tabla se obtuvieron multiplicando la potencia eléctrica instantánea y el número de horas al año derivadas de la distribución Rayleigh.

TABLA 2. Energía producida con diferentes diámetros de una HAWT con C_P = 0.3, y velocidad de viento promedio anual de 5.5 m/s, asumiendo distribución Rayleigh de viento [20].

Diámetro (m)	Área de barrido (m^2)	Potencia eólica instantánea del viento (kW)	Potencia eléctrica instantánea de la turbina (kW)	Energía eléctrica obtenida por año (kWh)
1	0.8	0.1	0.02	374
2	3.1	0.3	0.09	1,496
5	19.6	2	0.56	9,350
10	78.6	7.8	2.24	37,401
15	176.8	17.6	5.03	84,153
20	314.3	31.4	8.94	149,605
25	491.1	49	13.97	233,758
30	707.1	70.6	20.12	336,611
35	962.5	96.1	27.38	458,166
40	1,257.1	125.5	35.77	598,420
50	1964.3	196.1	55.88	935,032
60	2828.6	282.4	80.47	1,346,446
70	3859	384.3	109.53	1,832,662
80	5028.6	502	143.06	2,393,681

Los valores de energía producida mostrados en la Tabla 2 indican que aún en pequeñas turbinas con velocidades bajas de viento pueden obtenerse energía eléctrica para cubrir las necesidades básicas.

También en las pequeñas turbinas eólicas ha sido más generalizado el empleo de HAWTs en lugar de VAWTs en zonas rurales. La fabricación de la mayoría de las pequeñas turbinas eólicas es del tipo HAWT, con capacidades de 1 a 50 kW; sin embargo, las VAWTs están ganando mercado en la última década, y las más demandadas se fabrican en capacidades de menos de 1 kW y hasta 5 kW. Las VAWTs requieren más material por m^2 de área barrido que con una HAWT, lo que las hace más costosas, sobre todo en el tipo Darrieus porque debe considerarse control de sobre velocidad [20]. En la literatura hay varios reportes de mediciones de eficiencia entre pequeñas HAWTs y VAWTs aplicadas al entorno abierto o semi abierto, y normalmente se verifica mayor eficiencia en la primera. Por ejemplo, Krasniqi et al. [21] midieron la energía producida durante dos años por una HAWT y una VAWT de 300 W colocadas en la azotea de un edificio de 11 m y la HAWT produjo 3 veces más energía eléctrica que la VAWT.

En general, las pequeñas turbinas eólicas se han utilizado para suministrar energía eléctrica a pequeñas casas, escuelas e instalaciones rurales o suburbanas fuera de la red eléctrica. Sin embargo, hay una marcada tendencia a aplicarse a áreas urbanas, tanto para suministro de edificaciones como para la iluminación de calles y alimentación independiente de sistemas de telecomunicaciones [22].

La aplicación de pequeñas turbinas en zonas urbanas es un asunto más complicado que en zonas abiertas porque las condiciones de viento son muy diferentes. El principal problema se relaciona con la baja velocidad de viento y la menor uniformidad (alta turbulencia, y ráfagas continuas) debido a la interacción del viento con los diferentes edificios. Hay tres sitios de la zona urbana en donde puede recolectarse el viento, como lo indica la Figura 4 [23].

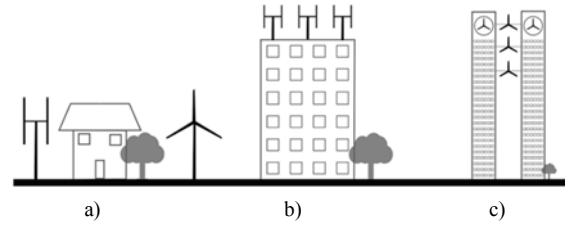


FIGURA 4. Diversos casos de zona urbana: a) Turbina cerca de la vivienda, b) Turbina en azotea de eficio ya existente y c) Turbina integrada al diseño arquitectónico del edificio [23].

En el entorno urbano, la producción de energía eólica es muy limitado debido a la falta de espacio, pero los techos de los edificios son una buena opción para instalar pequeños aerogeneradores. No obstante, los diferentes obstáculos en zonas urbanas hacen cambiar con mayor frecuencia la dirección y la amplitud del viento, afectando la producción de energía y el período de vida sobre todo de las HAWTs; en teoría las VAWTs son menos afectadas puesto que pueden recibir viento en cualquier dirección sin ningún control de direccionamiento, y pueden operar con vientos turbulentos.

La integración de turbinas eólicas al diseño de edificios es un área que requiere de mayor investigación, aunque ya existen algunos casos exitosos [24]. La mayor parte de la literatura se ha centrado en las pequeñas turbinas instaladas en azoteas de edificios ya construidos, o en los sitios aledaños a los edificios. En cualquier caso de zonas urbanas, siempre es necesaria una evaluación completa del recurso eólico para la predicción de la energía eléctrica, y para ello la dinámica de fluidos computacional (CFD) ha sido la herramienta más utilizada.

Las pequeñas turbinas tienen un alto costo específico que aumenta para potencias nominales muy pequeñas. No obstante, el avance en la tecnología de fabricación ha permitido reducir costos. En la Gran Bretaña, por ejemplo, los costos promedio por kW, en turbinas de 1.5 a 15 kW, se redujeron un 10.6% de 2011 al 2014 [25]. De acuerdo con la American Wind Energy Association (AWEA), el costo de los pequeños aerogeneradores actualmente varía entre $3,000 y $5,000 USD/kW, casi tres veces el costo por kW de las grandes turbinas. El costo promedio de mantenimiento por

visita para aerogeneradores pequeños es de aproximadamente $37 USD/kW [22].

Una ventaja que puede tener la VAWT sobre la HAWT en aplicaciones urbanas, además de que puede operar en condiciones de vientos con turbulencias, es que se puede presentar en una variedad de formas y estilos derivados de la Savonius y Darrieus (Figura 5); la estética visual y su adaptación en el entorno urbano es muy importante para la aceptación del público. La empresa New World Wind oferta una microturbina VAWT que integrada en conjunto con otras forman un novedoso arbol (Figura 6).

Las pequeñas VAWTs pueden instalarse en espacios pequeños y pueden generar electricidad a partir de vientos de baja velocidad. En los próximos años, se espera que los avances en tecnología y materiales mejoren los costos de inversión [27].

Figura 5. Algunos prototipos comerciales de pequeñas VAWT: a) Winside [28], b) Pacwind [29], Kliux [30], d) Pacwind [29], e) Quiterevolution [31] y f) McCamley [32].

Figura 6. Árbol formado por varias microturbinas aeroleaf [33]

De acuerdo con Vertical Wind [34], los principales fabricantes de pequeñas VAWT se indican en la Tabla 3.

TABLA 3. Principales fabricantes de pequeñas VAWT [34].

Arborwind (EUA)	Ropatec (Italia)
Astralux LTD (Ucrania)	Sauer Energy (EUA)
Cleanfield Energy (Canadá)	Urban Green Energy (EUA)
Global Wind Group (Canadá)	VBINE Energy (Canadá)
Gual StatoEolien (Francia)	Venger Wind (EUA)
Hi-VAWT (Taiwan)	Windside (Finlandia)
McCamley UK (Inglaterra)	Windspire (EUA)

El reto a futuro es desarrollar pequeñas turbinas más ligeras, estables, con la menor vibración, y a más bajo costo.

4. CONCLUSIONES

La aplicación de pequeñas turbinas eólicas en zonas rurales o semiabiertas se ha venido realizando utilizando mayormente HAWTs, dada su mayor eficiencia respecto de las VAWTs. Sin embargo, en zonas urbanas, el viento se comporta de manera muy diferente al de las zonas abiertas o semi-abiertas debido a los diferentes obstáculos que encuentra a su paso, y la aplicación de pequeñas turbinas requiere de una investigación más detallada de los sitios específicos.

Hay resultados en algunas aplicaciones de pequeñas turbinas en áreas urbanas pero se requiere mucha más investigación por realizar en el comportamiento del viento a fin de tener prototipos comerciales desarrollados a costos accesibles. La variedad de estilos de las pequeñas VAWTs, por sus características más adaptables a vientos irregulares, parecen ser una buena perspectiva a futuro.

REFERENCIAS

[1]. E. Tzen, K. Rossis, and N. Stefanatos. *The energy crisis as a challenge of small scale wind energy in urban areas - The case of Greece*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Vol. 1196. No. 1. IOP Publishing, 2023.

[2]. A. Sanchís, *Un monstruo con aspas de 128 metros: China acaba de construir la turbina más grande del mundo*. https://www.xataka.com/energia/monstruo-aspas-128-metros-china-acaba-construir-turbina-eolica-grande-mundo

[3]. Ragheb M. *Wind energy conversion theory, betz equation*. Wind Energy, 2014.

[4]. Kishore R., Priya S., and Stewart C. W*ind energy harvesting: micro-to-small scale turbines.* Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018.

[5]. Hau E. *Wind turbines: fundamentals, technologies, application, economics*. Springer Science & Business Media, 2013.

[6]. Peimani H. *Appropriate technologies for removing barriers to the expansion of renewable energy in Asia: Vertical axis wind turbines*. No. 1250. ADBI Working Paper Series, 2021.

[7]. Ozgener O., and Ozgener L. *Exergy and reliability analysis of wind turbine systems: a case study*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 11.8 (2007): 1811-1826.

[8]. Ahmadi-Baloutaki M. *Analysis and improvement of aerodynamic performance of straight bladed vertical axis wind turbines*. Dissertation. University of Windsor, Ontario, Canada, 2015.

[9]. Hansen J. T., Mahak M., and Tzanakis I. *Numerical modelling and optimization of vertical axis wind turbine pairs: A scale up approach*. Renewable Energy 171 (2021): 1371-1381.

[10]. Arcadia. *Vertical Axis Wind Turbines Advantages & Disadvantages*. https://blog.arcadia.com/vertical-axis-wind-turbines-advantages-disadvantages/

[11]. Bianchini A., et al. *Current status and grand challenges for small wind turbine technology*. Wind Energy Science 7.5 (2022): 2003-2037.

[12]. Battisti L., Dell'Anna S., Raciti Castelli M., and Brighenti A. *Effectiveness of Wind Turbines in Urban Environment*. In Wind Energy Exploitation in Urban Environment: TUrbWind 2018 Colloquium 2 (pp. 255-269). Springer International Publishing, 2019.

[13]. International Electrotechnical Commission, *IEC 61400-2:2013 Wind turbines - Part 2: Small wind turbines*.

[14]. Standard AWEA. *AWEA small wind turbine performance and safety standard*. Technical report, American Wind Energy Association, 2009.

[15]. Summerville B. et al. *Justification for Updates to ANSI/ACP Small Wind Turbine Standard. No. NREL/TP-5000-79775*. National Renewable Energy Lab., Golden, CO (United States), 2021.

[16]. Kishore R. A., Coudron T., and Priya S. *Small-scale wind energy portable turbine (SWEPT)*. Journal of wind engineering and industrial aerodynamics 116 (2013): 21-31.

[17]. Tzen E. *Small wind turbines for on grid and off grid applications*. IOP conference series: Earth and environmental science. Vol. 410. No. 1. IOP Publishing, 2020.

[18]. Orrell, A. C., Sheridan L. M., and Kazimierczuk K. *Distributed wind market report: 2022 edition*. No. PNNL-33097. Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States), 2022.

[19]. World Wind Energy Association (WWEA) https://smallwind.wwindea.org/knowledge-base/

[20]. Stankovic, S., Campbell, and Harries A. *Urban wind energy*. Routledge, 2009.

[21]. Krasniqi G., Dimitrieska C., and Lajqi S. *Wind Energy Potential in Urban Area: Case study Prishtina*. Wind Energy 13.3 (2022): 572-584.

[22]. Mordor Intelligence LLP, *Small Wind Turbine Market -Growth, Trends, And Forecasts (2023 - 2028),* March, 2023https://www.reportlinker.com/p06431215/Small-Wind-Turbine-Market-Growth-Trends-And-Forecasts.html?utm_source=GNW.

[23]. Rezaeiha A., Montazeri H., and Blocken B. *A framework for preliminary large-scale urban wind energy potential assessment: Roof-mounted wind turbines*. Energy Conversion and Management 214 (2020): 112770.

[24]. Chrysochou A. K. *Urban wind turbines-a literature review on current research*. Thesis. Universidad de Viena, 2021.

[25]. Bianchini A., *Trends, Prospects, and R&D Directions in Wind Turbine Technology*, Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Elsevier, 2019.

[26]. New world Wind. https://www.newworldwind.com/

[27]. Acumen. *Vertical Axis Wind Turbine Market Size-Global Industry, Share, Analysis, Trends and Forecast 2023-2032*. https://www.acumenresearchandconsulting.com/vertical-axis-wind-turbine-market

[28]. Oy Windside Production Ltd https://windside.com

[29]. Pacwind Inc https://en.wind-turbine-models.com/manufacturers/413-pacwind.

[30]. Kliux energies https://www.kliux.com/en/productos/aerogenerador-de-eje-vertical/

[31]. Quiterevolution vertical axis wind turbines https://www.quietrevolution.com.

[32]. McCamley UK https://verticalwindturbineinfo.com/vawt-manufacturers/mccamley-uk/

[33]. New World Wind https://www.newworldwind.com

[34]. Vertical Wind https://verticalwindturbineinfo.com/vawt-manufacturers/

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-134

Modelado multiescala de un reactor de lecho empacado para la deshidrogenación oxidativa de etano

Alberto Hernández Aguirre y Carlos O. Castillo Araiza

Laboratorio de ingeniería de reactores catalíticos aplicada a procesos químicos y biológicos, Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Secc, Iztapalapa, Ciudad de México, 09340, México

Autor de Correspondencia: Alberto Hernández Aguirre (e-mail:al.hdez@gmail.com).

RESUMEN En este trabajo se realiza el modelado multiescala de un reactor de lecho empacado donde toma lugar la deshidrogenación oxidativa de etano. El modelado tiene un enfoque multiescala que consiste en realizar un análisis teórico basado en simulaciones de partículas resuelta que permite caracterizar la hidrodinámica y la transferencia de calor. Las simulaciones de partícula resuelta se utilizan para transferir información microscópica local al modelo pseudo-continuo del reactor a través de descriptores de estructura y de transporte, los cuales son dependientes de la posición. En concreto, se determinan los descriptores de estructura, como la fracción vacía, de hidrodinámica, como la permeabilidad aparente, y de transferencia de calor, como las componentes axial y radial de la conductividad térmica efectiva y el coeficiente de transporte de calor interfacial. El modelo pseudo-continuo del reactor se utiliza para simular, bajo condiciones industriales, el comportamiento de la deshidrogenación oxidativa de etano.

PALABRAS CLAVE: Deshidrogenación oxidativa de etano, reactor de lecho empacado, simulaciones de partícula resuelta, simulaciones pseudo-continuas.

1. INTRODUCCIÓN

El etileno es un componente clave en la industria química, ya que es utilizado como materia prima para la producción de una amplia variedad de compuestos químicos en diversas industrias. El etileno es el compuesto que más se produce en la industria petroquímica a nivel mundial, superando los 156 millones de toneladas en el 2021 y se prevé una tasa de crecimiento anual del 4 % para el periodo 2021-2035[1]. Tradicionalmente el etileno se produce a partir del craqueo térmico. Esta reacción es altamente endotérmica y se lleva a cabo a temperaturas alrededor de 800-1100 °C [2]. Por lo que también es considerada una reacción energéticamente demandante (17-21 GJ/Ton C_2H_4) [2]. Además, el craqueo térmico presenta algunas desventajas como la producción de coque, dificultades en la separación de los productos, alta producción de contaminantes, se estima que se produce 1.0-1.2 Ton CO_2/Ton C_2H_4 [3]. Esto representa más de 260 millones de toneladas de CO_2 emitidas anualmente a nivel mundial (casi el 0.8 %, de las emisiones totales de carbono), lo que posiciona al craqueo térmico como uno de los procesos más contaminantes en la industria química en términos de emisiones de CO_2 a la atmósfera.

En la actualidad, los esfuerzos en la disminución de la producción de gases de efecto invernadero influye constantemente en la industria química y la encaminan a la generación de nuevas tecnologías y/o procesos de producción que permitan transitar a sistemas que sean eficientes energéticamente y de baja o nula generación de CO_2. En este sentido, la deshidrogenación oxidativa de etano (DHO-E) es una de las rutas catalíticas que puede reducir las emisiones de CO_2 en más del 60 % y tener una mejor eficiencia energética si se diseña un catalizador apropiado. La DHO-E ofrece algunas ventajas frente al craqueo térmico: (1) La DHO-E, a diferencia del craqueo térmico, se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas (300-550°C con un catalizador adecuado); (2) La naturaleza exotérmica de la reacción junto a la baja temperatura de reacción reduce la demanda energética en más de 30 % comparada con procesos de craqueo térmico [4]; (3) El bajo número de reacciones y productos secundarios disminuye hasta cinco veces el uso de energía en la separación cuando se compara con el craqueo térmico [5]. Si bien la DHO-E plantea un camino de transición a la descarbonización en la industria química, aún existen algunos retos que deben superarse para su implementación a escala industrial. En particular, algunos desafíos son: (i) Diseñar un catalizador activo, con conversiones de etano mayores al 60 % y selectividades hacia la formación de etileno mayores al 90 % a temperaturas

de reacción menores a 500 °C [6] y (ii) el diseño del reactor que permita llevar a cabo la reacción con el mejor desempeño catalítico [7].

Algunos esfuerzos han sido enfocados en el diseño y síntesis de catalizadores para la DHO-E donde una amplia variedad de formulaciones catalíticas se ha propuesto para la producción de etileno. Algunos de estos basados en vanadio (V) y níquel (Ni) logrando conversiones de etano y selectividades a etileno prometedoras. Los catalizadores a base de V y de Ni han alcanzado selectividades a etileno mayores a 90 %. No obstante, la conversión de etano que se tiene para alcanzar esta selectividad es todavía baja (<10 %). Algunas otras propuestas de catalizadores para la DHO-E han sido presentadas en patentes [8, 9] en las que se obtienen conversiones entre 57-67 % y selectividades entre 62-93% usando catalizadores de óxidos mixtos basados en MoVTeNb. A la fecha estos catalizadores son los materiales catalíticos más eficientes.

Por otro lado, un menor número de investigaciones se han concentrado en el diseño del reactor a escala industrial [10], donde el reactor de lecho empacado enfriado por la pared (WCPBR, por sus siglas en inglés) y que presenta una baja relación diámetro de tubo a diámetro de partícula parece ser una alternativa prometedora para alcanzar la industrialización de la DHO-E. El diseño de este reactor depende de una apropiada descripción microscópica de la actividad, selectividad hacia compuestos deseados y la desactivación del catalizador [11, 12]. De tal forma que, hasta el día de hoy, para su diseño y optimización se requiere del desarrollo de modelos que simulen de manera confiable el comportamiento del reactor.

En general existen dos enfoques principales de modelado de un WCPBR. Por un lado (i) las simulaciones de partícula resuelta (PRS, por sus siglas en inglés) que consideran la topología real del arreglo de partículas, y donde las ecuaciones que gobiernan el flujo de fluido, transferencia de calor y masa se resuelven en los intersticios entre las partículas [13]; y por el otro lado (ii) las simulaciones pseudo-continuas (PCS, por sus siglas en inglés) donde las fases sólida y fluida son consideradas como una o varias fases pseudo-continuas. En este enfoque no se pueden diferenciar las fronteras que delimitan ambas fases. Sin embargo, las características de estas nuevas fases pseudo-continuas son descritas a través de coeficientes o términos (descriptores) que contienen contribuciones de ambas fases. La derivación formal de los modelos pseudo-continuos generalmente se lleva a cabo por métodos de homogeneización, como el método del promedio volumétrico en el que la información a diferentes escalas se traslada entre escalas a través de términos y coeficientes promedios [40-42].

Las PRS proporcionan una información detallada de la fracción vacía, velocidad, temperatura, concentración y presión con alta resolución espacial e incluso temporal en algunos casos [14, 15]. Al imponer pocas suposiciones al modelo, las PRS son una herramienta ideal para modelar un WCPBR. Sin embargo, la alta demanda computacional de las PRS las hace una opción inviable para el diseño y la optimización de un WCPBR a nivel industrial, por lo que es necesario desarrollar modelos o esquemas de simulación de bajo costo computacional.

En este sentido, las PCS resultan atractivas para la simulación de un WCPBR debido a su bajo costo computacional, lo que las convierte en la herramienta de diseño y optimización de WCPBR más utilizada en la actualidad [10, 11, 16]. Se han propuesto diferentes modelos para modelar el WCPBR [17, 18], sin embargo, la mayoría de ellos son modelos pseudo-continuos unidimensionales que no consideran las variaciones radiales en la estructura del empaque ni los diferentes mecanismos de transporte que surgen naturalmente debido a estas variaciones. Aunque estos modelos 1D son preferidos en el diseño y optimización de los WCPBR por su bajo costo computacional, sus aplicaciones están limitadas a WCPBR con $d_t/d_p >> 10$, lo que lleva a la pérdida de información importante en cuanto a los fenómenos de transporte relevantes en sistemas con una $d_t/d_p < 10$.

En particular, en los WCPBR donde ocurren reacciones altamente exotérmicas, la hidrodinámica y la transferencia de calor son los principales mecanismos de transporte que impactan tanto en el desempeño cinético del catalizador y en el comportamiento microscópico del reactor [19, 20]. Por lo tanto, se han propuesto modelos pseudo-continuos bidimensionales que consideran la hidrodinámica, la transferencia de calor y masa acopladas a la cinética de la reacción para describir de manera confiable los perfiles de velocidad, temperatura y concentración en esta clase de reactores [21-23]. Sin embargo, la precisión de estas predicciones depende de una caracterización adecuada de la hidrodinámica y del transporte de calor, lo cual no se ha conseguido hasta hoy en día.

Aunque el modelado de WCPBR se ha realizado desde hace más de 60 años, solo un número reducido de trabajos ha incluido las variaciones radiales de la velocidad en el análisis de la transferencia de calor [23, 24], e incluso, aun cuando se ha establecido la presencia de variaciones radiales de la estructura de los empaques solo un número reducido de trabajos ha considera la incorporación de coeficientes dependientes de estructura radial del lecho {romero limones}. En estas propuestas los coeficientes han sido determinados a partir de metodologías que generalmente se basan en la estimación de los parámetros a partir de regresiones no lineales utilizando observaciones experimentales [11, 25-27] o simulaciones de partícula resuelta [28], sin embargo, hasta el momento no se ha obtenido certidumbre estadística en los parámetros [29, 30] e incluso, debido a la complejidad de la geometría del reactor, las dificultades en la medición de las temperaturas internas del reactor, la variabilidad de las propiedades térmicas de los materiales utilizados en la construcción del reactor, entre otras circunstancias [31-33] hasta ahora los parámetros de transporte disponibles para la descripción de perfiles de temperatura continúan siendo la limitante en el desarrollo de PCS.

En este trabajo se desarrolla un modelo pseudo-continuo del WCPBR que presenta una baja relación d_t/d_p. El desarrollo del modelo y la obtención de los descriptores de estructura y de transporte se lleva a cabo siguiendo una metodología multiescala que consiste en el análisis de la hidrodinámica y la transferencia de calor a nivel microscópico llevando a cabo PRS y la determinación los descriptores de transporte a partir de la propuesta de metodologías de promediado de la información microscópica obtenida de PRS. Una vez determinados los perfiles radiales de los descriptores, tanto estructural como de transporte, son transferidos al modelo pseudo-continuo y validados frente a observaciones obtenidas en experimentos en ausencia de reacción. Finalmente, el modelo PCS basado en información obtenida de PRS (PCS-PRS) es acoplado a la cinética de reacción para llevar a cabo simulaciones de un reactor multitubular.

2. METODOLOGÍA

2.1. Sistema en estudio

El caso de estudio consiste en un reactor multitubular que consiste en 10000 tubos dentro de una coraza. A través de la corza circula una mezcla de sales fundidas a base de KNO_3 y NaNO donde cada uno de los tubos se encuentra empacado con partículas de catalizador de MoVTeNbO soportado en esferas de TiO_2 de 8.2 cm de diámetro. El tubo tiene una longitud de 10 m y un diámetro interno de 2.5 cm. A través del lecho de partículas circula una mezcla que consiste en etano, oxígeno y nitrógeno (revisar [11]). Las condiciones de operación y descripciones del sistema industrial son descritas en [25].

2.2. Simulaciones de partícula resuelta

Un punto de partida para llevar a cabo PRS es la construcción aleatoria del empaque. En este trabajo la construcción de los empaques se lleva a cabo siguiendo la metodología descrita en [34] donde se determina una sección representativa del sistema que permite caracterizar la estructura periódica del empaque. A partir de la identificación de la celda unitaria, la estructura del empaque obtenida es utilizada para llevar a cabo PRS de la hidrodinámica y la transferencia de calor. Aquí se acoplan y resuelven las ecuaciones microscópicas de cantidad de movimiento y transporte de calor que son expresadas como sigue

$$\rho_f C_{p,f}\frac{\partial T_f}{\partial t}+\rho_f C_{p,f}\mathbf{u}\cdot\nabla T_f = \nabla\cdot\left(k_f\nabla T_f\right)-\frac{T_f}{\rho_f}\left(\frac{\partial\rho_f}{\partial T_f}\right)_p\left(\mathbf{u}\cdot\nabla p\right)+\underline{\mathbf{T}}:\nabla\mathbf{u} \tag{1}$$

$$\frac{\partial\rho_f}{\partial t}+\nabla\cdot\left(\rho_f\mathbf{u}\right)=0 \tag{2}$$

$$\frac{\partial\rho_f\mathbf{u}}{\partial t}+\nabla\cdot\left(\rho_f\mathbf{u}\mathbf{u}\right)=\nabla\cdot\underline{\mathbf{T}}+\rho_f\mathbf{g} \tag{3}$$

$$0=\nabla\cdot\left(k_s\nabla T_s\right) \tag{4}$$

$$\underline{\mathbf{T}}=-p\underline{\mathbf{I}}+\mu_f\left[\nabla\mathbf{u}+\left(\nabla\mathbf{u}\right)^{\mathrm{T}}\right]-\frac{2}{3}\mu_f\left(\nabla\cdot\mathbf{u}\right)\underline{\mathbf{I}} \tag{5}$$

En las ecuaciones anteriores, T_f y T_s representan la temperatura del sólido y del fluido, $\mathbf{u}$ representa el vector de velocidad, ρ_f es la densidad del fluido, $C_{p,f}$ y $C_{p,s}$ son las capacidades caloríficas a presión constante del fluido y del sólido, respectivamente. Finalmente, μ_f es la viscosidad dinámica del fluido.

2.3. Simulaciones pseudo-continuas

El modelo pseudo-continuo desarrollado en este trabajo consiste en las ecuaciones de continuidad, de transporte de cantidad de movimiento para las componentes axial y radial de la velocidad para flujo compresible, las ecuaciones de conservación de energía en la pseudo-fase fluida y sólida, y las ecuaciones de conservación de masa de ambas pseudo-fases, y la ecuación de conservación de energía del lado del arreglo de tubos, respectivamente.

$$\frac{\partial\left(\varepsilon(r)\rho_f\overline{u}_r\right)}{\partial r}+\varepsilon(r)\rho_f\frac{\overline{u}_r}{r}+\varepsilon(r)\frac{\partial\left(\rho_f\overline{u}_z\right)}{\partial z}=0 \tag{6}$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial r\rho_f\varepsilon(r)\overline{u}_r\overline{u}_z}{\partial r}+\varepsilon(r)\frac{\partial\rho_f\overline{u}_z\overline{u}_z}{\partial z}= -\varepsilon(r)\frac{\partial\overline{p}}{\partial z}+\nabla\cdot\left(\varepsilon(r)\mu_f\nabla\overline{\mathbf{u}}\right)+\Phi_z-F_z\left(r\right)+\varepsilon(r)\rho_f g_z \tag{7}$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial r\rho_f\varepsilon(r)\overline{u}_r\overline{u}_r}{\partial r}+\varepsilon(r)\frac{\partial\rho_f\overline{u}_r\overline{u}_z}{\partial z}= -\frac{\partial\varepsilon(r)\overline{p}}{\partial r}+\nabla\cdot\left(\varepsilon(r)\mu_f\nabla\overline{\mathbf{u}}\right)+\Phi_r-F_r\left(r\right)+\varepsilon(r)\rho_f g_r \tag{8}$$

$$\varepsilon\left(r\right)\rho_f C_{p_f}\left(\overline{u}_z\frac{\partial\overline{T}^f}{\partial z}+\overline{u}_r\frac{\partial\overline{T}^f}{\partial r}\right)=\frac{\partial}{\partial z}\left(k_{\text{eff},z}\left(r\right)\frac{\partial\overline{T}^f}{\partial z}\right)+ \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rk_{\text{eff},r}\left(r\right)\frac{\partial\overline{T}^f}{\partial r}\right)+\left(1-\varepsilon\left(r\right)\right)h_G(r)a_s\left(\overline{T}^s-\overline{T}^f\right) \tag{9}$$

$$0=\left(1-\varepsilon\left(r\right)\right)h_G(r)a_s\left(\overline{T}^f-\overline{T}^s\right)+\rho_s\sum_i\left(-\Delta H_i^{rxn}\right)r_i \tag{10}$$

$$\varepsilon\left(r\right)\left(\overline{u}_z\frac{\partial\overline{c}_i^f}{\partial z}+\overline{u}_r\frac{\partial\overline{c}_i^f}{\partial r}\right)=\frac{\partial}{\partial z}\left(D_z^e\frac{\partial\overline{c}_i^f}{\partial z}\right)+ \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial z}\left(rD_r^e\frac{\partial\overline{c}_i^f}{\partial z}\right)+\left(1-\varepsilon\left(r\right)\right)k_G(r)a_s\left(\overline{c}_i^s-\overline{c}_i^f\right) \tag{11}$$

$$0=\left(1-\varepsilon(r)\right)k_G(r)a_s\left(\overline{c}_i^f-\overline{c}_i^s\right)+\rho_s\sum_n\nu_{n,i}r_n \tag{12}$$

$$F_{m,c}C_{p,c}\frac{dT_c}{dz}=N_tUA_o\left(T^f_{|r=R_t}-T_c\right) \tag{13}$$

Por brevedad el modelo cinético utilizado en este trabajo no es presentado, pero puede ser consultado en [11].

El modelo pseudo-continuo requiere de los descriptores de estructura y de transporte (fracción vacía $\varepsilon(r)$, resistencias al flujo sólido-fluido F_z, conductividades térmicas efectivas axial y radial $k_{\text{eff},i}(r)$ y coeficiente de transporte interfacial de calor $h_G(r)$). Estos coeficientes son determinados a partir de información microscópica obtenida de PRS utilizando la metodología propuesta en [34]. Bajo la metodología multiescala propuesta, los descriptores de transporte se determinan sin el uso de parámetros de ajuste, por lo que su origen puede ser considerado intrínseco.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El comportamiento del WCBR se analiza a tres condiciones de flujo, Re_p: 750, 1050 y 1400. En cada simulación la alimentación al reactor se mantuvo en la relación $C_2H_6/O_2/N_2$ = 9/7/84. En la Figura 1 se comparan los perfiles axiales de temperatura, tomados en el centro del reactor, que se predicen a partir del modelo que se construye a partir de la información de PRS (PCS-PRS), y dos modelos reportados en literatura: i) el modelo reportado por [11] (PCS-CG) que estima algunos de los descriptores de transporte a partir de un análisis de regresión y ii) el modelo convencional encontrado en literatura que hace uso parametros obtenidos de correlaciones disponibles en literatura (PCS-ZSW). Estas correlaciones son tomadas de [35-38].

Analizando los perfiles de temperatura del modelo PCS-PRS a diferentes condiciones de flujo. En la Figura 1 se observa un rápido ascenso de la temperatura en los primeros 60 cm del reactor para Re_p=750,1050, mientras que para flujo a Re_p=1400 el incremento en la temperatura es menor, prolongando la aparición del punto máximo de la temperatura hasta los 90 cm. Los perfiles de temperatura en el reactor cambian de 200 °C hasta valores máximos de alrededor de 470, 462 y 452 °C para Re_p= 750, 1050 y 1400, respectivamente. Estos incrementos establecen cambios de hasta 30 grados respecto a la temperatura del medio de enfriamiento. De acuerdo con lo encontrado, la aparición del punto caliente se ve desplazado en dirección positiva al eje *z* como respuesta al incremento de la contribución convectiva del transporte de calor.

Comparando las predicciones del modelo PCS-PRS frente a lo obtenido usando el modelo PCS-CG se observan desviaciones en la magnitud y la localización del punto caliente. Estas desviaciones en la magnitud del punto caliente van de 5 a 20 ° C y de 20 a 50 cm en su localización.

Resultados similares se encuentran cuando se compara con el modelo PCS-ZSW. En este caso la tendencia y la magnitud de los resultados son similares a los obtenidos por el modelo PCS-CG. Estas diferencias son el resultado de las desviaciones en los valores de los descriptores, lo cual se asocia con la metodología para su obtención.

La Figura 2 muestra los campos espaciales 2D de temperatura a un de Re_p de 750. En la Figura 2a se muestra el campo de temperatura en la fase sólida para las coordenadas *r* y *z*. Primero, se observa un incremento lineal de la temperatura del sólido en los primeros 50 cm de longitud del reactor.

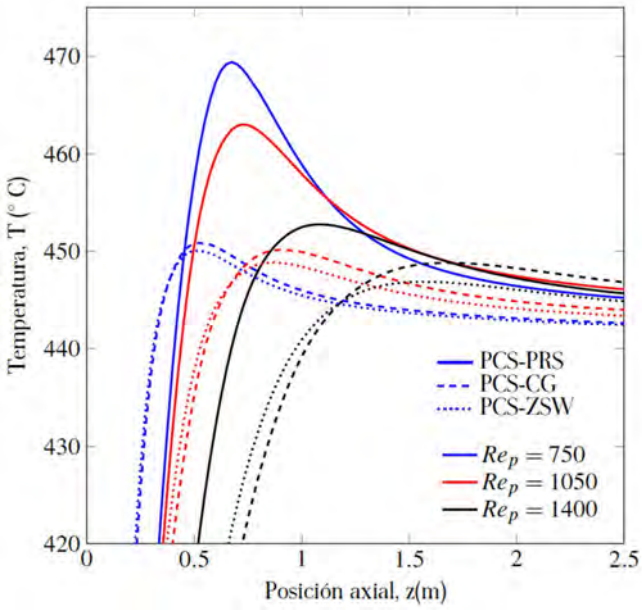


FIGURA 1. Comparación de las predicciones de los perfiles axiales de temperatura en el reactor obtenidos por modelos pseudo-continuos usando las correlaciones de Zehner y Schlünder (1970) y Winterberg et al. (2000) (PCS-ZSW), coeficientes estimados de Che-Galicia et al. (2020) (PCS-CG) y el modelo basado en PRS (PCS-PRS).

En esta primera sección del reactor la temperatura en el sólido asciende de 200-430 °C. Posterior a esta longitud (*z*=0.5-1.4 m), la temperatura incrementa considerablemente hasta alcanzar valores alrededor de 470 °C. En esta sección del reactor, se tienen gradientes de temperatura a lo largo del radio del reactor. Se observan oscilaciones en la temperatura radial en el intervalo de 470-450 °C.

En esta parte del reactor, el campo de temperatura presenta dos puntos máximos, el primero localizado en *r*=0 y el segundo en *r*=0.8 cm. También se pueden observar dos puntos mínimos, que se encuentran en *r*=0.4 cm y *r*=1.25 cm. Estos puntos máximos y mínimos en la temperatura radial del reactor se encuentran ubicados en las posiciones correspondientes a los máximos y mínimos de fracción de sólidos, respectivamente. La temperatura en el reactor se ve influenciada por una combinación de factores. Por un lado, la baja conductividad radial en las regiones con alta fracción vacía juega un papel importante. Por otro lado, las altas tasas de reacción en las zonas con alta fracción de sólidos también contribuyen significativamente al aumento de la temperatura en la fase sólida. Además, de acuerdo con los perfiles de velocidad y del coeficiente de transporte interfacial, se tiene resistencia al transporte de calor desde el sólido al fluido, lo que limita la disipación de energía generada por la reacción hacia el fluido circundante. Todo en consecuencia conduce al aumento de la energía en el centro del reactor y a la presencia de regiones de enfriamiento del reactor por mecanismos de transporte convectivo presentes en las zonas de alta fracción vacía, zonas donde se encuentran las mayores velocidades del fluido. Después de la zona de alta generación de energía en la superficie del catalizador, la temperatura del sólido disminuye hasta alcanzar valores de aproximadamente 445 °C a la salida del reactor.

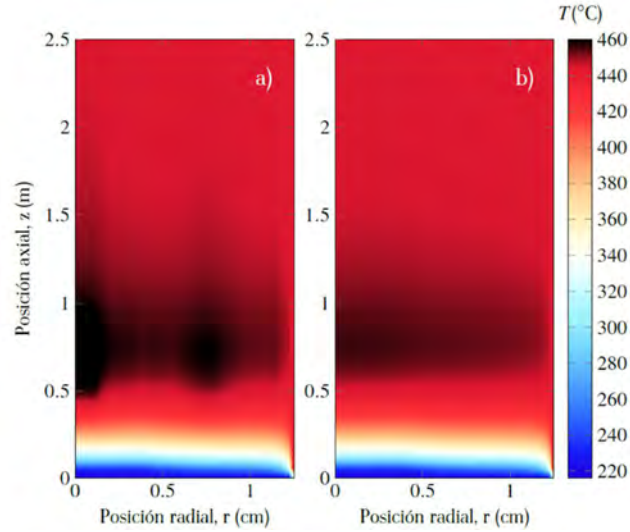


FIGURA 2. Campos de temperatura en el reactor a Re_p = 750 para la fase: a) sólida y b) fluida.

Por otro lado, la temperatura del fluido se presenta en la Figura 2b. En este campo se observa la presencia de variaciones axiales de la temperatura en el fluido, mostrando la presencia de una zona de alta temperatura localizada en el intervalo *z*=0.5-1.4 m. En esta zona la magnitud de la temperatura en el fluido está aproximadamente 5 grados por debajo de la temperatura en el sólido, elucidando de manera indirecta el efecto de la resistencia al transporte de calor en la interfase partícula-fluido. La fase fluida no muestra

oscilaciones radiales importantes en la zona del punto caliente. Sin embargo, existen diferencias de 13 grados entre el centro y la pared del WCPBR. De hecho, la temperatura del fluido disminuye hasta en 6 grados en la región cercana a la pared como resultado de la presencia de transporte convectivo de calor en esta zona.

La Figura 3a-c muestran los campos de conversión de etano y rendimientos en la formación de agua y etileno, respectivamente, para un flujo asociado con un Re_p=750. Se observa un comportamiento con gradientes radiales despreciables para todas estas variables, mostrando oscilaciones tenues que no sobrepasan cambios de 0.001 unidades en sus valores. Las variaciones más importantes ocurren en la dirección axial, donde la conversión cambia de X_{C2H6}=0 en la entrada a X_{C2H6}=39 % en la salida del reactor. Los mayores cambios de conversión suceden en los primeros 50-90 cm del reactor, zona donde se encuentra localizado el punto caliente. Respecto al rendimiento de agua y etileno, se observa una tendencia similar a la observada para la conversión de etano. Las principales variaciones surgen en la dirección axial mostrando cambios importantes en las mismas posiciones que la conversión. Note que las reacciones favorecen la formación de agua, alcanzando mayores rendimientos a la salida en comparación con el etileno. Esto se debe en gran medida a la estequiometría de la reacción global.

En la Figura 4 se muestran los campos 2D de las fracciones de sitios ocupados por agua y aquellos sitios disponibles. Los sitios (θ_{H2O}) presentan distribuciones significativas en las coordenadas *r* y *z*. Primero en la región cercana a la entrada del reactor se observa que el agua ocupa una cantidad importante de sitios catalíticos, alcanzando valores cercanos a θ_{H2O} =0.97. Posterior a esta zona (*z*=0.2-1 m) los sitios ocupados por agua disminuyen a θ_{H2O} =0.92-0.8, mientras que logran alcanzar nuevamente valores altos en *z*=1-2.5 m. De acuerdo con lo observado experimentalmente por [38], el agua es el compuesto que se adsorbe con más fuerza en la superficie del catalizador a base de MoVTeNbO que otras especies. Esto conduce a efectos negativos sobre las velocidades de reacción debido a los altos

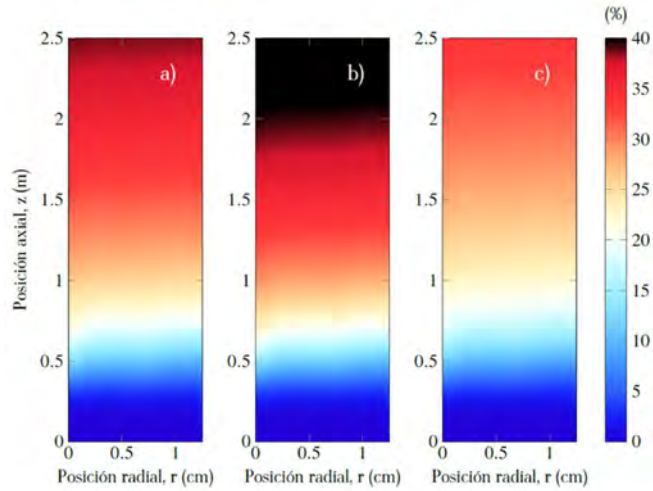


FIGURA 3. Perfiles espaciales a Re_p = 750 de: a) conversión de etano (X_{C2H6}), b) rendimiento al agua (R_{H2O}) y c) rendimiento al etileno (R_{C2H4}).

niveles de concentración del agua en el reactor y a su afinidad hacia los sitios activos, que produce inhibición en la reacción de DHO-E.

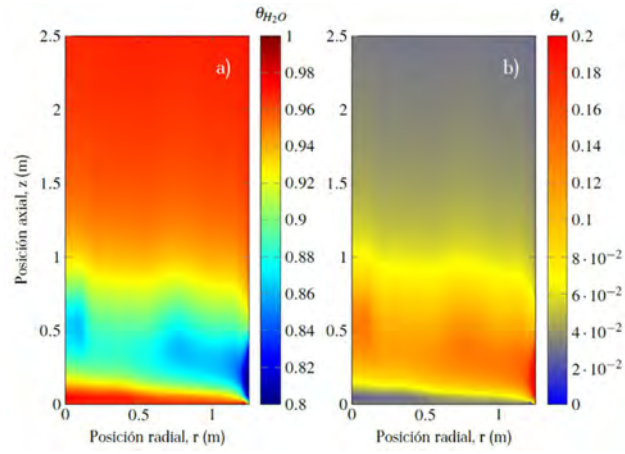


FIGURA 4. Perfiles espaciales a Re_p = 750 de: a) sitios ocupados por agua (θ_{H2O}) y b) sitios disponibles (θ_*).

Además, la baja fracción de sitios ocupados por el oxígeno (que no se presenta por brevedad, pero que alcanza valores de, $\theta_{O2} \approx 1\times10^{-5}$) elucida la actividad de esta especie en la superficie y justifica la alta selectividad que puede tener el catalizador a base de MoVTeNbO para producir etileno.

4. CONCLUSIONES

En este estudio se presentó un enfoque de modelado multiescala para el reactor de lecho empacado operado de manera no isotérmica y no adiabática que presenta baja

relación d_t/d_p donde toma lugar la reacción exotérmica de deshidrogenación oxidativa de etano sobre un catalizador a base de MoVTeNbO. El estudio consistió en el desarrollo de simulaciones a nivel de PRS, las cuales fueron usadas para el desarrollo de un modelo pseudo-continuo mediante la determinación de descriptores de transporte y estructura. Es decir, la información de la escala microscópica fue transferida a la escala pseudo-continua a través de expresiones fundamentadas en conceptos básicos de fenómenos de transporte que descansan en los descriptores de transporte.

La comparación entre los modelos convencionales y el desarrollado en esta investigación mostraron diferencias significativas asociadas con la incertidumbre que se tiene en los descriptores estructurales y de transporte.

REFERENCIAS

[1]. Chemanalyst. *Ethylene market analysis: Plant capacity, production, operating efficiency, demand & supply, end-user industries, sales channel, regional demand, foreign trade, company shere*, 2015-2035. [online] (2022).

[2]. H. Zimmermann, R. Walzl, *Ethylene* (2012). 10.1002/14356007.a10_045.pub3.

[3]. T. Ren, M. K. Patel, K. Blok, *Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO2 emissions and production costs*, Energy 33 (5) (2008) 817–833. 10.1016/j.energy.2008.01.002.

[4]. G. J. Maffia, A. M. Gaffney, O. M. Mason, *Technoeconomic analysis of oxidative dehydrogenation options*, Topics in Catalysis 59 (17) (2016) 1573–1579.

[5]. V. P. Haribal, L. M. Neal, F. Li, *Oxidative dehydrogenation of ethane under a cyclic redox scheme – Process simulations and analysis*, Energy 119 (2017) 1024–1035. 10.1016/j.energy.2016.11.039.

[6]. A. M. Gaffney, O. M. Mason, *Ethylene production via Oxidative Dehydrogenation of Ethane using M1 catalyst*, Catalysis Today 285 (2017) (2017) 159–165. 10.1016/j.cattod.2017.01.020.

[7]. F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation?*, Catalysis Today 127 (1-4) (2007) 113–131. 10.1016/j.cattod.2007.05.009.

[8]. G. Mestl, K. Wanninger, D. Melzer, M. Sanchez-Sanchez, J. Tseglakova, J. Lercher, *Synthesis of a MoVNbTe catalyst having a reduced niobium and tellurium content and higher activity for the oxidative dehydrogenation of ethane*, patent No. US 11097254 B2 (2017).

[9]. J. S. Valente, J. M. L. Nieto, H. A. Herrera, A. M. Ramirez, F. I. Barcelo, M. d. L. A. G. Castillo, R. Q. Solorzano, A. R. Hernandez, P. D. A. Vicente, E. M. Flores, *Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene and preparation of multi-metal mixed oxides as catalysts for such a process*, patent No. US 9409156 B2 (2013).

[10]. A. Peschel, F. Karst, H. Freund, K. Sundmacher, *Analysis and optimal design of an ethylene oxide reactor*, Chemical Engineering Science 66 (2011) 6453–6469.

[11]. G. Che-Galicia, F. López-Isunza, E. Corona-Jiménez, C. O. Castillo-Araiza, *The role of kinetics and heat transfer on the performance of an industrial wall-cooled packed-bed reactor: Oxidative dehydrogenation of ethane*, AIChE Journal 66 (4) (2020) . 10.1002/aic.16900.

[12]. J. S. Valente, R. Quintana-Solórzano, H. Armendáriz-Herrera, G. Barragán-Rodríguez, J. M. López-Nieto, *Kinetic Study of Oxidative Dehydrogenation of Ethane over MoVTeNb Mixed-Oxide Catalyst*, Industrial & Engineering Chemistry Research 53 (5) (2014) 1775–1786. 10.1021/ie402447h.

[13]. A. G. Dixon, B. Partopour, *Computational Fluid Dynamics for Fixed Bed Reactor Design*, Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering 11 (2020) 109–130. 10.1146/annurev-chembioeng-092319-075328.

[14]. A. G. Dixon, M. Nijemeisland, E. H. Stitt, *Packed tubular reactor modeling and catalyst design using computational fluid dynamics*, Advances in Chemical Engineering 31 (2006) 307–389.

[15]. G. Karthik, V. V. Buwa, *Effect of particle shape on fluid flow and heat transfer for methane steam reforming reactions in a packed bed*, AIChE Journal 63 (1) (2017) 366–377.

[16]. G. F. Froment, *Kinetics and Reactor Design in the Thermal Cracking for Olefins Production*, Chemical Engineering Science 47 (9) (1992) 2163–2177.

[17]. J. J. Carberry, D. White, *On the Role of Transport Phenomena in Catalytic Reactor Behavior: Digital*

Simulation of Naphthalene Oxidation Over V2O5, Industrial & Engineering Chemistry 61 (7) (1969) 27–35. 10.1021/ie50715a008.

[18]. G. Eigenberger, W. Ruppel, *Catalytic Fixed-Bed Reactors*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2012).

[19]. W. R. Paterson, J. J. Carberry, *Fixed bed catalytic reactor modelling. The heat transfer problem*, Chemical Engineering Science 38 (1) (1983) 175–180. 10.1016/0009-2509(83)80149-3.

[20]. A. G. Dixon, *Local transport and reaction rates in a fixed bed reactor tube: Exothermic partial oxidation of ethylene*, Chemical Engineering Science 231 (2021) 116305. 10.1016/j.ces.2020.116305.

[21]. H. Delmas, G. Froment, *A simulation model accounting for structural radial nonuniformities in fixed bed reactor*s, Chemical Engineering Science 43 (8) (1988) 2281 – 2287. 1016/0009-2509(88)87116-1.

[22]. G. Froment, *Fixed bed catalytic reactors. technological and fundamental design aspects*, Chemie Ingenieur Technik 46 (9) (1974) 374–386.

[23]. G. Aparicio-Mauricio, R. S. Ruiz, F. López-Isunza, C. O. Castillo-Araiza, *A simple approach to describe hydrodynamics and its effect on heat and mass transport in an industrial wall-cooled fixed bed catalytic reactor: ODH of ethane on a MoVNbTeO formulation*, Chemical Engineering Journal 321 (2017) 584 – 599. 10.1016/j.cej.2017.03.043.

[24]. C. O. Castillo-Araiza, *Decoding complexity during the modeling of the microscopic energetic path in a wall-cooled packed-bed reactor*, Energy: Science, Technology, and Management 1 (1) (2019).

[25]. F. Lopez-Isunza, *Steady state and dynamic behaviour of an industrial scale fixed bed catalytic reactor*, Ph.D. thesis, University of London (1983).

[26]. C. O. Castillo-Araiza, F. López-Isunza, *Modeling the partial oxidation of o-xylene in an industrial packed-bed catalytic reactor: The role of hydrodynamics and catalyst activity in the heat transport*, Industrial and Engineering Chemistry Research 49 (15) (2010) 6845–6853. 10.1021/ie901720z.

[27]. A. Romero-Limones, J. Poissonnier, J. W. Thybaut, C. O. Castillo-Araiza, *A pseudo-local heat transfer approach in a low tube to particle diameter ratio packed bed catalytic reactor: Oxidative dehydrogenation of ethane as a case study*, Chemical Engineering Journal 454 (2023) 140392.

[28]. A. G. Dixon, B. Partopour, Computational fluid dynamics for fixed bed reactor design, Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering 11 (2020) 109–130.

[29]. C. O. Castillo-Araiza, F. Lopez-Isunza, *Hydrodynamic models for packed beds with low tuve to-particle diameter ratio*, International Journal of Chemical Reactor Engineering 6 (1). 10.2202/1542-6580.1550.

[30]. C. O. Castillo-Araiza, H. Jiménez-Islas, F. López-Isunza, *Heat-transfer studies in packed bed catalytic reactors of low tube/particle diameter ratio*, Industrial & Engineering Chemistry Research 46 (23) (2007) 7426–7435. 10.1021/ie070097z.

[31]. O. Bey, G. Eigenberger, *Gas flow and heat transfer through catalyst filled tube*, International Journal of Thermal Sciences 40 (2001) 152–164. 10.1016/S1290-0729(00)01204-7.

[32]. A. De Wasch, G. Froment, Heat transfer in packed beds, Chemical Engineering Science 27 (1972) 567–576. 10.1016/00092509(72)87012-X.

[33]. A. G. Dixon, *Fixed bed catalytic reactor modelling-the radial heat transfer problem*, The Canadian Journal of Chemical Engineering 90 (3) (2012) 507–527. 10.1002/cjce.21630.

[34]. A. Hernandez-Aguirre, E. Hernandez-Martinez, F. López-Isunza, C. O. Castillo, *Framing a novel approach for pseudo continuous modeling using Direct Numerical Simulations (DNS): Fluid dynamics in a packed bed reactor*, Chemical Engineering Journal 429 (July 2021). 10.1016/j.cej.2021.132061.

[35]. P. Zehner, E. U. Schlünder, *Warmeleitfahigkeit von Schuttungen bei mässigen Temperaturen*, Chemie Ingenieur Technik 42 (1970) 933–941.

[36]. M. Winterberg, E. Tsotsas, A. Krischke, D. Vortmeyer, *A simple and coherent set of coefficients for modelling of heat and mass transport with and without chemical reaction in tubes filled with spheres*, Chemical Engineering Science 55 (5) (2000) 967–979. 10.1016/S0009-2509(99)00379-6.

[37]. S. Ergun, *Fluid flow through packed columns*, Chem. Eng. Prog. 48 (1952) 89–94.

[38]. A. de Klerk, Voidage variation in packed beds at small column to particle diameter ratio, AIChE Journal 49 (8) (2003) 2022–2029. 10.1002/aic.690490812

[39]. G. Che-Galicia, R. Quintana-Solórzano, R. S. Ruiz-Martínez, J. S. Valente, C. O. Castillo-Araiza, *Kinetic modeling of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a MoVTeNbO catalytic system*, Chemical Engineering Journal 252 (2014) 75–88. 10.1016/j.cej.2014.04.042.

[40]. S. Whitaker, *Flow in Porous Media I: A Theoretical Derivation of Darcy ' s Law*, Transport in porous media 1 (1) (1986) 3–25. 10.1007/ BF01036523.

[41]. S. Whitaker, *The Forchheimer equation: A theoretical development*, Transp. Porous Media 25 (1) (1996) 27–61. 10.1007/BF00141261.

[42]. S. Whitaker. *The role of the volume-averaged temperature in the analysis of nonisothermal nonisothermal multiphase transport phenomena*. Chemical Engineering Communications, 58 (1987) 171–183. 10.1080/00986448708911966

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-135

Dispositivos eléctricos utilizados en vehículos eléctricos: estado del arte

Oscar E. Medina-Frías, Diego Esparza, Aurelio Beltrán, Guillermo Romo, Manuel Reta y Jesús M. Rivas

Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma de Zacatecas,
Ave. Ramón López Velarde 801, Col. Centro, 98060, Zacatecas, ZAC, México

oscarmedina170301@gmail.com

El apoyo financiero para este proyecto fue proporcionado por la Universidad Autónoma de Zacatecas y el Laboratorio de Energías Renovables y Eficiencia Energética de la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica de la UAZ.

RESUMEN Los automóviles eléctricos y sus baterías se han convertido en una opción cada vez más popular en el sector automotriz impulsados por la creciente preocupación por el medio ambiente y la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Esta investigación tiene como objetivo proporcionar una visión general completa de los autos eléctricos y las baterías que los alimentan, centrándose en su funcionamiento, tecnología, ventajas, desafíos y perspectivas futuras. En específico se analizan los motores eléctricos incluyendo su eficiencia y ventajas sobre los motores de combustión interna. El sistema de carga utilizados para recargar las baterías de los autos eléctricos, como la carga en casa, la carga pública y la carga rápida, los tipos de baterías, la tecnología de las baterías, su capacidad y autonomía, así como su vida útil. Se analizan las ventajas y desventajas y los desafíos que enfrenta esta tecnología. La investigación y la innovación continua en el campo de las baterías jugarán un papel fundamental en la mejora de la autonomía, la reducción de costos y la sostenibilidad de los autos eléctricos, allanando el camino hacia un futuro más limpio y eficiente en el transporte.

PALABRAS CLAVE: Autos eléctricos, Baterías a base de litio, Motores eléctricos

1. Introducción

La movilidad eléctrica se avecina como la siguiente generación de movilidad en el mundo. La principal razón del cambio de automóviles de combustión a automóviles eléctricos, está asociada a la contaminación que se genera con el uso de automóviles de combustión [1].

Actualmente, se pueden ver medidas de contención en ciudades con mucha movilidad, por ejemplo, si la calidad del aire no es buena, entonces se implementan programas para reducir la cantidad de automóviles en las ciudades. Los autos eléctricos por su parte, reducirían en gran medida la contaminación que podrían generar [2]. Sin embargo, existen varias interrogantes sobre la contaminación que generaría un auto eléctrico. Algunas de estas interrogantes se enfocan en los materiales utilizados en la fabricación de las baterías. Comúnmente, las baterías se fabrican a base de plomo, níquel, zinc, litio, etc., [3]. A partir de esto, varios de estos materiales son considerados tóxicos y podrían contaminar después de terminar su vida útil, por lo que es importante contar con sistemas de reciclado de estos materiales [4].

Otro punto importante, es la fuente de energía que suministra directamente a la batería. En este caso, se promueve el uso de energías renovables, por ejemplo, la energía solar, eólica, etc. Sin embargo, si no se cuenta con una fuente de este tipo, entonces la energía necesaria tendría que ser abastecida por medio de la red eléctrica, en la cual un gran porcentaje de esta energía es producida por la quema de combustibles. Aun así, la contaminación generada con el uso de autos eléctricos se considera más baja en comparación con los autos de combustión.

Los autos eléctricos cuentan con varios dispositivos eléctricos [5]. En este estudio exploraremos los diversos dispositivos eléctricos que componen un auto eléctrico,

como son los motores eléctricos, las diversas tecnologías de baterías, los métodos de carga y los sistemas de control. En un contexto donde la sostenibilidad y la eficiencia energética son prioridades, ya que se han convertido en pilares fundamentales para la transformación del transporte y la industria buscando dar soluciones mas limpias para el medio ambiente.

Desde los motores eléctricos que impulsan los vehículos eléctricos hasta las baterías que almacenan y liberan energía, los sistemas de control que optimizan el rendimiento y la seguridad, cada uno de estos componentes es una pieza esencial para el panorama de la movilidad y la electrificación [6].

2. Motores eléctricos

2.1. Motor de escobillas

El motor eléctrico de escobillas es el clásico motor eléctrico. El movimiento del motor se mantiene cambiando la polaridad usando un conmutador conectado por escobillas como se puede observar en la Figura 1. Una de las principales desventajas es que las escobillas pueden causar chispas y mal funcionamiento y necesitan reemplazos regulares, por lo que requiere mucho mantenimiento. Por esta razón, este tipo de motor ya no se utiliza en vehículos eléctricos.

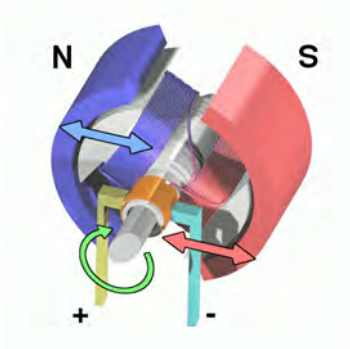


FIGURA 1. Motor eléctrico de escobillas, imagen obtenida del sitio web: electric motor, autor Abnormaal, de la pagina Wikipedia [7].

2.2. Motor de inducción

El motor de inducción funciona a través de un campo magnético el cual actúa sobre el estator de devanados electrificados, por medio de la inducción magnética. El rotor se magnetiza y se alinea al estator. Al alternar corriente eléctrica, el estator produce un campo magnético. Al girar el campo magnético, es seguido por el rotor, como se puede observar en la Figura 2. Debido a este giro, el rotor atrasa un poco su movimiento, por lo que se considera un motor asíncrono. Este tipo de motor es muy utilizado en motores industriales y se puede controlar la velocidad por medio de un variador de frecuencia. Es un motor eléctrico robusto, no utiliza escobillas, como el caso del motor de escobillas, sin embargo, existen perdidas y calor debido a las corrientes inducidas en el rotor [8].

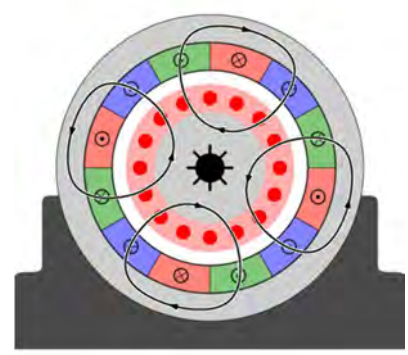


FIGURA 2. Motor eléctrico de inducción, imagen obtenida del sitio web: Asynchron motor animation, autor Burnsburnsburns, de la pagina Wikipedia [9].

2.3. Motor de imán permanente

En este tipo de motor, el rotor es magnetizado usando imanes permanentes, produciendo un campo magnético que rota a velocidad constante, sin presencia de corriente eléctrica inducida, por lo que no presenta perdidas por calor. Se considera que es un motor síncrono. Este motor es cada vez más utilizado en aplicaciones del alto rendimiento, por lo que es cada vez más utilizado en automóviles eléctricos. Es un motor que no produce mucho ruido, es eficiente a velocidades bajas y no es de dimensiones grandes [10].

2.4. Motor de reluctancia síncrono

El motor de reluctancia síncrono es similar al motor de imanes permanentes, la única diferencia es que el rotor es de acero y este se alinea a las líneas de flujo de campo magnético. Este tipo de motor es eficiente a velocidad altas y a velocidades bajas aumenta aún más su eficiencia. Es barato y no contiene imanes permanentes [11].

3. Tipos de baterías

3.1 Baterías de plomo-ácido

La batería de plomo-ácido (Figura 3), es un tipo de batería recargable que utiliza placas de plomo sumergidas en una solución de acido sulfúrico. La placa negativa (cátodo) es de plomo y la positiva (ánodo) también es de plomo, pero está recubierta de dióxido de plomo. Estas placas se encuentran sumergidas en un contenedor de electrolito ácido. Entre el ánodo y el cátodo hay un aislante para evitar un cortocircuito [12].

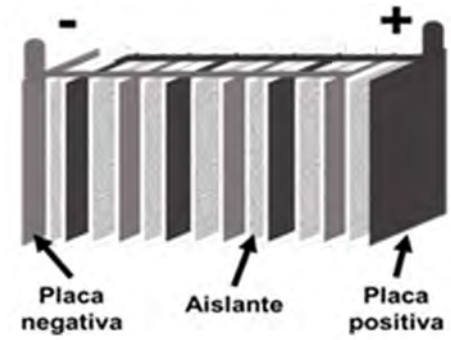


FIGURA 3. Estructura de una celda en una batería de plomo-ácido [12].

Es una tecnología muy confiable y de bajo costo, aunque tiene algunas limitaciones como lo son: su peso, tamaño relativamente grande y la necesidad de mantenimiento frecuente. Además, por ser fabricadas a base de plomo, se consideran peligrosas para la salud si se manejan sin los cuidados necesarios para uso y mantenimiento. El uso de esta tecnología en vehículos eléctricos no es del todo adecuado debido a la sensibilidad a la temperatura y el ciclo de vida de este tipo de baterías.

3.2 Baterías basadas en níquel

Hay dos tipos principales de baterías de níquel: níquel-cadmio y níquel-hidruro metálico

- Baterías de níquel-cadmio: Estas baterías emplean óxido de níquel como cátodo, cadmio metálico como ánodo y un electrolito alcalino como el hidróxido de potasio. Han sido utilizadas en el pasado por ser económicas, requerir poco mantenimiento, poseer una larga vida de servicio, su pequeño tamaño, alta capacidad de carga, larga capacidad de ciclos de carga y poseer el doble de energía específica que una batería de plomo-ácido. Sin embargo, presentan problemas con relación al medio ambiente debido al contenido de cadmio, que es un metal tóxico [13].
- Baterías de níquel-hidruro metálico: Estas baterías emplean electrodos hechos de hidruro de metal e hidróxido de níquel, así como un electrolito alcalino, son una alternativa más ecológica ya que no contiene materiales tóxicos.

En comparación entre los dos tipos de baterías, las baterías de níquel-cadmio presentan características específicas en términos de energía y potencia, aunque la toxicidad del cadmio podría generar problemas ambientales.

3.3 Baterías de alta temperatura

Baterías de litio-polímero: Son similares a las baterías de iones de litio, la diferencia es que poseen un electrolito polimérico que es inflamable y a la vez actúa como separador, su fabricación es costosa y se emplea en algunos vehículos eléctricos.

En este tipo de baterías, un parámetro importante es la temperatura de funcionamiento. Normalmente este tipo de baterías funciona a temperaturas alrededor de 300 ºC. Al necesitar estas temperaturas de trabajo, regularmente se requiere de energía para su funcionamiento, por lo que no son ideales para vehículos que no tienen mucha movilidad. Son ideales para vehículos eléctricos que se usan continuamente [13].

3.4 Baterías de metal-aire

Baterías de litio-aire: Están compuestas por litio metálico como ánodo, un separador sólido y oxígeno en el cátodo para inducir un flujo de corriente el cual se disipa a través del electrolito. Esto permite tener una densidad de energía superior comparada con otras baterías, es una buena opción para el transporte ya que tiene una gran capacidad de almacenamiento de energía.

Dentro de esta categoría de baterías también se encuentran las baterías basadas en aluminio-aire y zinc-aire. Este tipo de baterías usan oxígeno de la atmosfera en la descarga y lo expulsan al cargarse. Las baterías de aluminio-aire consumen el electrodo de aluminio, por lo que su mantenimiento es alto. Las baterías de zinc-aire tienen problemas similares, donde los electrodos de zinc son removibles por lo que se reemplazan al descargarse. Este tipo de tecnología presenta problemas de autonomía, por lo que no son recomendables para vehículos que recorren largas distancias [14].

3.5 Baterías basadas en litio

Las baterías basadas en litio, también conocidas como baterías de iones de litio, son una tecnología de almacenamiento de energía muy utilizada en vehículos eléctricos, así como en dispositivos electrónicos debido a que el litio es un metal de naturaleza liviana.

Ventajas:

- Alta densidad de energía
- Baja tasa de auto-descarga
- No tiene efecto memoria
- Ciclo de vida duradero

Debido a que es un elemento raro en la tierra su manufactura es costosa, 40% más caras que las baterías basadas en níquel. Además, es importante mencionar que estas baterías son sensibles a ciertas condiciones extremas, como altas temperaturas o sobrecargas [15].

4. Métodos de carga eléctrica

4.1 Carga conductiva - CA y CC

Por medio del método de carga conductiva se pueden cargar las baterías de un vehículo eléctrico. Existen dos formas de realizar la carga, por medio de corriente alterna (CA) o de corriente continua (CC). En la Figura 4 se muestra una imagen esquemática de este tipo de carga eléctrica conductiva. Utilizando CA, es la forma más sencilla de carga, debido a que puede cargarse en cualquier lugar donde se tenga acceso a una toma de corriente eléctrica. La desventaja es que la potencia de salida es limitada y el tiempo de carga es relativamente largo.

Para el caso de CC, se tiene acceso a este tipo de carga con una alta inversión, hay mayor flexibilidad en el nivel de potencia y por lo tanto en menos tiempo se puede cargar el automóvil. Sin embargo, el nivel de demanda de energía puede generar impactos adversos en la red eléctrica.

Figura 4. Muestra una imagen esquemática de carga eléctrica conductiva.

4.2 Carga por inducción

La carga por inducción se basa principalmente en el principio de inducción creado por Tesla, por medio de la bobina de Tesla [16]. La idea se basa en el uso de dos bobinas enlazadas electromagnéticamente, como se observa en la Figura 5. La bobina primaria se ubica fuera del vehículo y regularmente debe estar conectada a la red eléctrica. La segunda bobina debe estar sobre el vehículo. La idea principal es generar frecuencia de alta potencia y transferir la energía por medio de inducción electromagnética. Este tipo de tecnología podría ser conveniente para carga en vehículos eléctricos, sin embargo, es costosa, por lo que la inversión inicial seria muy alta, además de problemas de espacio y perdidas de potencia.

Figura 5. Muestra una imagen esquemática de carga eléctrica por medio de inducción.

4.3 Tecnología de intercambio de batería

Esta tecnología se basa en el cambio directo de una batería sin carga por una batería cargada. Prácticamente consiste en llevar la batería agotada a una estación de servicio para realizar el intercambio directo por una batería igual. Dentro de las desventajas de este tipo de tecnologías es la garantía del estado de las baterías y el manejo adecuado de instalación-desinstalación de las baterías. Una ventaja importante es el tiempo para obtener baterías con carga

eléctrica, aunque se presentan problemas con el tipo de vehículo y el tipo de batería específica que utiliza.

5. Sistemas de control

En el desarrollo e implementación de los vehículos eléctricos o vehículos eléctricos híbridos (HEV) el control juega un papel preponderante y se requiere aplicarlo en las diferentes partes que conforman el vehículo para lograr máxima eficiencia. Entre las partes más importantes se encuentran: el motor eléctrico, baterías, celdas de combustible, sistema de frenado, etc. El control del motor del vehículo depende en gran parte del tipo de motor utilizado ya que es necesario controlar la velocidad, torque, posición del eje, para lo cual es necesario considerar si el motor es de corriente directa, motor de corriente directa sin escobillas (BLDC), motor síncrono de imanes permanentes (PMSM), motor de inducción trifásico y motores de reluctancia conmutada (SRM) [17]. Además, el control interactúa con la pila de baterías y con los convertidores de potencia. La Figura 6, muestra un automóvil eléctrico indicando las partes principales. Para lograr el control de estos elementos se aplican diferentes algoritmos de control. Para el motor están control directo de torque (DTC), control directo de torque difuso (FDTC), control de torque directo utilizando modelo predictivo (MPDTC) [17,18]. El control difuso, el basado en modelo predictivo acompañado de regulación cuadrática lineal (LQR) se utilizan también para manejar la carga y utilización de la energía almacenada en las baterías buscando que la propulsión del vehículo sea lo más eficiente posible [19]. Para obtener los datos de los parámetros a controlar se usan sensores que pueden ser de efecto Hall, "encoders" y "resolvers." Para el control de vehículos eléctricos autónomos que es otro campo en desarrollo pueden utilizarse: control basado en algoritmos genéticos, evolutivos, y redes neuronales además de utilizar ampliamente la red de internet y sistemas de localización.

FIGURA 6. Automóvil eléctrico y partes que lo conforman [18].

También se está desarrollando el control de pequeños prototipos de vehículos eléctricos como pueden ser mini-robots, carros, etc. Por lo general estos cuentan con motores de CC en dos de sus ruedas para darle movimiento a cada una de manera independiente. Estos motores pueden sólo tener las terminales de alimentación del motor, otros tienen un encoder que consiste en un disco ranurado y un sensor óptico que permite en base al número de ranuras del disco y los pulsos que entregue el sensor óptico determinar la velocidad de giro de la llanta y la posibilidad de controlarla. Otros motores cuentan con un encoder en cuadratura que permite obtener dos señales de pulsos con los cuales se puede determinar la velocidad y sentido del giro del motor y por lo tanto de la rueda. Este último sistema permite controlar la velocidad hacia adelante y hacia atrás y su posición. Para que el motor pueda girar en uno u otro sentido se requiere un dispositivo de potencia conocido como driver, que consiste en un arreglo denominado puente H con el cual alimentando las señales de control de manera adecuada al driver, este alimenta el motor con el voltaje adecuado para que gire en cualquiera de los dos sentidos y con la velocidad requerida. En la figura 7, se muestra un vehículo que se puede considerar robot o auto autónomo.

FIGURA 7. Auto o robot autónomo.

Para lograr el control adecuado del movimiento del carro, mini-robot, u otro dispositivo móvil, se requiere utilizar un microprocesador que permita ser programado con el algoritmo de control que hará que los movimientos del vehículo sean los deseados. Además de añadirle sensores, por ejemplo de ultrasonido, infrarrojos o laser, con los cuales detectar obstáculos, o la distancia a la cual se encuentra del objetivo, etc.

REFERENCIAS

[1]. CATALÁ, Javier Tomás. *El coche eléctrico: pasado, presente y futuro. Presente y futuro de las tecnologías verdes:* Contribuciones desde la Universitat de València, 2020, vol. 95.

[2]. MA, Hongrui, et al. *A new comparison between the life cycle greenhouse gas emissions of battery electric vehicles and internal combustion vehicles.* Energy policy, 2012, vol. 44, p. 160-173.

[3]. HUGGINS, Robert. Advanced batteries: materials science aspects. Springer Science & Business Media, 2008.

[4]. HARPER, Gavin, et al. *Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles*. nature, 2019, vol. 575, no 7781, p. 75-86.

[5]. DING, Ning; PRASAD, Krishnamachar; LIE, Tek Tjing. *The electric vehicle: a review*. International Journal of Electric and Hybrid Vehicles, 2017, vol. 9, no 1, p. 49-66.

[6]. AJAO, Qasim; SADEEQ, Lanre. Overview Analysis of Recent Developments on Self-Driving Electric Vehicles. arXiv preprint arXiv:2307.00016, 2023.

[7]. Abnormaal, electric motor, obtenida desde la pagina web:https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electric_motor.gif. 2023.

[8]. BENBOUZID, M. El Hachemi. *A review of induction motors signature analysis as a medium for faults detection.* IEEE transactions on industrial electronics, 2000, vol. 47, no 5, p. 984-993.

[9]. Burnsburnsburns, asynchron motor animation, obtenida des la pagina web: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Asynchronmotor_animation.gif, 2023.

[10]. LEWIS, Laura H.; JIMÉNEZ-VILLACORTA, Félix. *Perspectives on permanent magnetic materials for energy conversion and power generation.* Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, vol. 44, p. 2-20.

[11]. TORRES PÉREZ, Joaquín. *Diseño, construcción y control de un motor de reluctancia conmutada.* 2017. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de la Ciudad de México: Colegio de Ciencia y Tecnología: Licenciatura en Ingeniería en Sistemas Electrónicos Industriales.

[12]. DE ALBA PADILLA, Carlos Antonio, et al. *Estudio y fabricación de una batería ácido plomo*. REPOSITORIO NACIONAL CONACYT, 2017.

[13]. ROSALES-LASNIBAT, René Valdemar; DE JESÚS, Josselyn. *Análisis comparativo de los diferentes tipos de baterías para vehículos eléctricos e híbridos*. Revista Ingeniantes, 2023, vol. 10, no 1, p. 2.

[14]. GIL AGUSTÍ, María Teresa, et al. *Baterías: Estado actual y futuras tendencias (1ª parte)*. DYNA: Ingeniería e Industria, 2014, vol. 89, no 6, p. 584-589.

[15]. SCROSATI, Bruno. History of lithium batteries. Journal of solid state electrochemistry, 2011, vol. 15, no 7-8, p. 1623-1630.

[16]. GEREKOS, Christopher. *The tesla coil*. Physics Department, Université Libre de Bruxelles, Brussels, 2012, p. 20-22.

[17]. Kakouche K., Oubelaid A., Mezani S., Rekioua D. and Rekioua T., *Diferent Control Techniques of Permanent Magnet Synchronous Motor with Fuzzy Logic for Electric Vehicles: Analysis, Modelling, and Comparison* Energies 2023, 16, 3116. https://doi.org/10.3390/en16073116

[18]. D. Zhang, S. Wu, X. Luo, H. Ren and Y. Wu, *Study on the Vehicle Controller of Hybrid Electric Vehicle based on fuzzy logic*, 2010 International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering, Wuhan, China, 2010, pp. 5575-5578, doi: 10.1109/MACE.2010.5535693

[19]. S. Saib, Z. Hamouda and K. Marouani, "Energy management in a fuel cell hybrid electric vehicle using a fuzzy logic approach," 2017 5th International Conference on Electrical Engineering - Boumerdes (ICEE-B), Boumerdes, Algeria, 2017, pp. 1-4, doi: 10.1109/ICEE-B.2017.819219

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-136

Subestaciones eléctricas para parques marítimos

FRANCISCO BAÑUELOS RUEDAS, CARLOS A. VÁZQUEZ BADILLO, RICARDO MISAEL PARGAS, , GUILLERMO ROMO GUZMÁN, MANUEL RETA HERNÁNDEZ, DIEGO ESPARZA

Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica de la Universidad Autónoma de Zacatecas

Autor de Correspondencia: Francisco Bañuelos Ruedas (fbanuelosrs@uaz.edu.mx)

RESUMEN La energía eléctrica es fundamental en la vida actual, pues es casi imposible pensar en el desarrollo y bienestar de un pueblo o nación sin ella. El uso de las fuentes alternas no convencionales para generar energía eléctrica ha sido cada vez más necesario para evitar o mitigar el calentamiento global debido a los gases de efecto invernadero. Para usar casi cualquier tipo de energía eléctrica después de generarla es necesario tener una subestación eléctrica, que eleve el voltaje y pueda transmitirse o interconectarse a una red eléctrica o para usarse en forma aislada. En este documento se presenta el desarrollo de una investigación documental acerca de subestaciones de parques marítimos, las cuales desempeñan un papel crucial en la transmisión y distribución de energía producida por las energías marítimas. Se abordan los temas de energías renovables y no renovables, las energías marítimas, las subestaciones eléctricas y sus elementos principales a considerar para el diseño de subestaciones para un parque marítimo. El objetivo principal de este estudio fue recabar la mayor información posible acerca de las subestaciones marítimas. ya que se investigó acerca de sus generalidades, los tipos de subestaciones y el equipo principal que compone una subestación, se describe cada elemento, como también se menciona su funcionalidad, la importancia que tienen las subestaciones marítimas y como se encuentran en desarrollo nuevas tecnologías para su implementación, como es el caso de las subestaciones en corriente directa de alto voltaje (HVDC) y sus partes fundamentales de esta tecnología, al igual que se mencionan las consideraciones de construcción y funcionamiento de las subestaciones marítimas.

PALABRAS CLAVE: Energías renovables, subestaciones, parque marítimo, cambio climático, energía oceánica.

1. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda mundial de energía se satisface en un 80 % con combustibles fósiles, uno de los principales motivos que provocan el problema del cambio climático [1]. El uso de energías renovables como la eólica, la solar y la oceánica, pueden contribuir a la solución de dicho problema. Alrededor del 70 % de la superficie de la tierra contiene agua y la energía ilimitada que contiene está en gran parte sin explotar [2], la cual tiene gran potencial para la generación de energías renovables. México cuenta con una gran extensión de mares, en los que existe gran potencia para la generación de energía. Para los años 2024, 2035 y 2050, México tiene el compromiso de disminuir el nivel de consumo de combustibles fósiles utilizados para generar energía eléctrica al 65 %, 60 % y 50 %, respectivamente [3]. En los mares es donde se puede obtener gran provecho para producir energía y contribuir a la reducción de combustibles fósiles. Existen una variedad de energías renovables viables en los mares, que se pueden explotar. Algunas de estas energías son, mareomotriz, undimotriz, osmótica, eólica marítima y térmica oceánica. La creación de las subestaciones marítimas facilita la captación y transmisión de la energía generada por un parque marítimo mediante cables submarinos especializados, principalmente en grandes plantas generadoras. Las subestaciones marítimas son cruciales para estabilizar y optimizar la tensión generada mar adentro, lo que reduce las posibles pérdidas eléctricas y transmite la electricidad de manera económica [4].

2. ENERGÍAS NO RENOVABLES Y RENOVABLES

2.1. Energías no renovables

Estas energías son de uso limitado, ya que una vez que se consumen en su totalidad se ve agotado el abastecimiento. En general, la generación de cierto tipo de energía eléctrica consiste en la transformación de la energía (cinética, térmica, nuclear, lumínica, etc.) a energía eléctrica. En el país existen

diversas centrales eléctricas, las cuales más del 70 % requieren de la quema de fósiles para su generación.
Algunas de las centrales eléctricas que se basan en la quema de combustibles fósiles son:

- Termoeléctricas
- Carboeléctricas
- Turbinas de vapor
- Turbogas
- Combustión interna
- Ciclo combinado.

En la mayoría de las plantas anteriores, por ejemplo en termoeléctricas, la energía eléctrica se obtiene a partir de la energía liberada en forma de calor, mediante la combustión de combustibles fósiles como el petróleo, el gas natural o el carbón. Dicha energía se obtiene a partir del vapor formado al hervir el agua en una caldera. El vapor que se genera tiene una gran presión, el cual llega a las turbinas para expandirse y ser capaz de mover los alabes de las turbinas. Al final, el vapor que se utiliza para el movimiento de los alabes de la turbina se condensa y se transfiere el residuo de la energía térmica hacia un circuito independiente de refrigeración, retornando el agua a la caldera para completar el ciclo (figura1).

FIGURA 1. Proceso de una termoeléctrica [5].

2.2. Energías renovables

Son las energías derivadas de fuentes naturales que llegan a reponerse más rápido de lo que pueden consumirse. Por ejemplo, la luz solar y el viento son fuentes que se renuevan constantemente.

Dentro de las energías renovables, se tiene:

- Energía hidroeléctrica
- Energía eólica
- Energía geotérmica
- Energía solar fotovoltaica y térmica
- Energía bioenergía

La energía hidroeléctrica es la energía que se genera al transformar la fuerza de la caída del agua en energía eléctrica. Para aprovechar dicha fuerza, se construyen grandes infraestructuras hidráulicas capaces de extraer el máximo potencial de este recurso renovable, libre de emisiones.

Estas centrales convierten en energía eléctrica la diferencia de energía potencial que tiene una determinada cantidad de agua al trasladarla entre dos puntos que están situados a distinta altitud.

Su funcionamiento hace circular un caudal de agua por un circuito hidráulico a desnivel entre dos puntos, donde el agua adquiere una velocidad a medida que la energía potencial se va transformando en energía cinética. Luego la turbina se encarga de transformar la energía cinética en energía mecánica, para que el generador la transforme en energía eléctrica. La cantidad de electricidad que se puede generar depende de la altura del agua y de la cantidad de ésta que se mueve a través del sistema. En la figura 2 se muestra un esquema de una central hidroeléctrica.

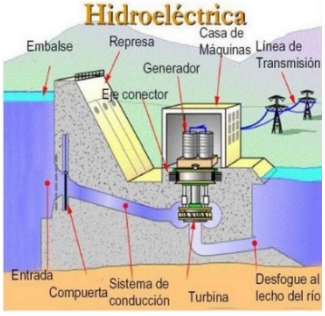


FIGURA 2. Central hidroeléctrica [6].

Energía eólica

Es la energía que transforma la energía del viento en energía eléctrica. El buen aprovechamiento del viento requiere de la instalación de parques eólicos, ya sean en tierra o en mar. A través de un generador que transforma la energía cinética de las corrientes de aire en energía mecánica y luego en energía eléctrica. Todo se realiza gracias a una turbina y aun generador, los cuales transforman a energía mecánica a eléctrica, respectivamente. Para producir la energía, los aerogeneradores deben de orientarse frente de la dirección del viento. A partir de ahí, las corrientes de viento pondrán en movimiento a las aspas de la turbina, las cuales captan la fuerza del viento y la convierten en energía mecánica de rotación. La figura 3 muestra cómo funciona la energía eólica y su interconexión a la red y posteriormente hacerla llegar a los usuarios.

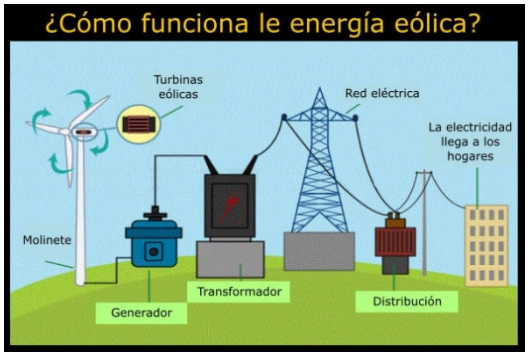


FIGURA 3. La energía eólica y su interconexión a la red [7].

Energía geotérmica

Es una energía que se obtiene mediante el aprovechamiento del calor en el interior de la tierra. Se transmite a través de los cuerpos de piedra caliente, donde se suscitan procesos de interacción de agua subterránea y piedras. Se consideran cuatro yacimientos geotérmicos, a los que se conocen como: de agua caliente, secos, géiseres y vapor seco. Esta es una fuente de energía que disminuye la dependencia energética de los combustibles fósiles y de otros recursos no renovables. Producen residuos mínimos y ocasionan un menor impacto ambiental, a diferencia del petróleo y el carbono. La figura 4 muestra el esquema de la energía geotérmica.

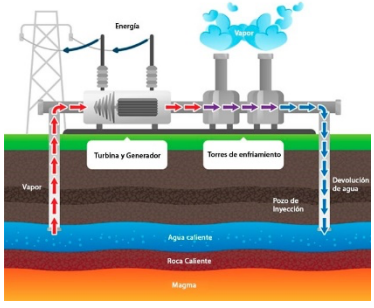


FIGURA 4. Esquema de la energía geotérmica [8].

Energía solar fotovoltaica

Es una energía proveniente de la radiación electromagnética del sol. Esta energía, en forma de calor y luz, puede aprovecharse por medio de células fotovoltaicas, heliostatos o colectores solares, que la convierten en energía eléctrica o térmica. La energía solar fotovoltaica transforma de manera directa la luz solar en electricidad, usando tecnología de efecto fotovoltaico. Cuando los rayos del sol están de manera perpendicular a los paneles solares, se produce una diferencia de potencial eléctrico entre ambas caras, lo cual hace que los electrones salten de un lugar a otro, hasta generar corriente eléctrica. Esta energía se considera inagotable y no contamina, contribuyendo al desarrollo sostenible, ya que no genera gases de efecto invernadero. De todas estas ventajas, es importante destacar que la energía solar fotovoltaica no emite sustancias tóxicas ni contaminantes del aire, que pueden ser muy perjudiciales para el medio ambiente y el ser humano. La figura 5 muestra el esquema de energía solar fotovoltaica.

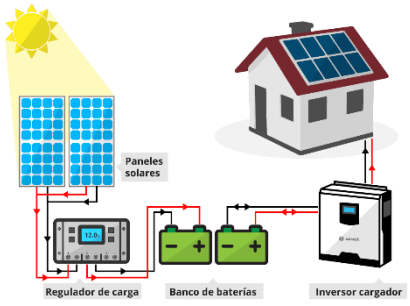


FIGURA 5. Esquema de energía solar fotovoltaica [9].

Bioenergía

Es la energía procedente de la biomasa. La biomasa es el material de origen biológico, por ejemplo, madera, estiércol o carbón vegetal y excluye el material incrustado en formaciones geológicas y transformado en fósiles. La biomasa se considera como un elemento central con fin de lograr un crecimiento neto. La formación de biomasa se da a de la energía solar, la cual se lleva a cabo por el proceso denominado fotosíntesis. Mediante la fotosíntesis, las plantas que contienen clorofila, transforman el bióxido de carbono y el agua de productos minerales sin valor energético, en materiales orgánicos con alto contenido energético y que a su vez sirven de alimento para otros seres vivos.

Mediante este proceso se almacena la energía solar en forma de biomasa. La energía que se almacena a en este proceso se puede transformar en energía térmica o eléctrica. Se caracteriza por tener un bajo contenido de carbono y un alto contenido de oxígeno. Es renovable ya que no contribuye al aumento de los gases de efecto invernadero, sino que libera el mismo carbono que esta fijo en la tierra. En la figura 6 se muestra el ciclo de la biomasa.

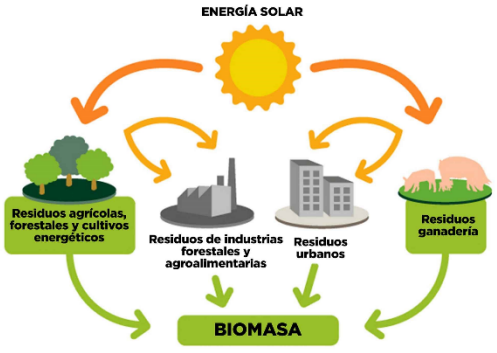


FIGURA 6. Ciclo de la biomasa [10].

3. ENERGIAS MARÍTIMAS

La energía marina o energía de los mares (también denominada a veces energía de los océanos) se refiere a la energía renovable transportada por las olas del mar, las mareas, las corrientes submarinas, la salinidad y las diferencias de temperatura del océano. El movimiento del agua en los océanos crea un vasto almacén de energía cinética o energía en movimiento. Esta energía se puede aprovechar para generar electricidad. Toda la energía marina es prácticamente inutilizable, además de generar un potencial inagotable. Si se aprovechara por completo la energía de los mares y océanos, sería posible cubrir el consumo total de energía proyectada para 2035.

Los sistemas de generación de energía marina están estrechamente unidos al desarrollo tecnológico. Cuando la innovación alcance el nivel adecuado de desarrollo técnico y comercial, la producción de energía marina será mucho más rentable.

Aparte de ser una fuente de energía renovable, su principal ventaja es que no contamina, referente a que no contribuye a las emisiones de gases de efecto invernadero. Como lo comenta Vanegas y Cerón [3] "Para los años 2024, 2035 y 2050, México tiene el compromiso de disminuir el nivel de consumo de combustibles fósiles utilizados para generar energía eléctrica al 65 %, 60 % y 50 %, respectivamente".

3.1. Energía mareomotriz

La energía mareomotriz se produce gracias al movimiento generado por las mareas. Esta energía es aprovechada por turbinas, las cuales a su vez mueven el eje de un alternador que genera energía eléctrica, finalmente este último está conectado con una central en tierra que distribuye la energía hacia la comunidad y las industrias. Se origina gracias a la fuerza gravitatoria de la luna, la tierra y el sol. Es decir, la diferencia de altura medida de los mares según la posición relativa de los astros. Tiene la cualidad de ser renovable en tanto que la fuente de energía primaria no se agota por su explotación, y es limpia, ya que en la transformación energética no se producen subproductos contaminantes durante la fase de explotación. De acuerdo con Gonzáles [11] "la relación entre la cantidad de energía que se puede obtener con los medios actuales y el costo económico y el impacto ambiental de instalar los dispositivos para su proceso han impedido una proliferación notable de este tipo de energía".

Esta energía es la que aprovecha la energía generada por las mareas para producir electricidad. Se necesitan grandes desniveles de marea para producirse, lo que ocurre en pocos lugares del mundo. La energía mareomotriz es limpia, inagotable y silenciosa. La figura 7 muestra una presa de marea para la generación de energía eléctrica.

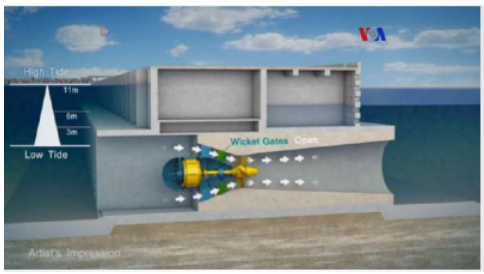


FIGURA 7. Presa de marea para generación de energía [12].

3.2. Energía undimotriz

La Energía undimotriz es la energía producida por el movimiento de las olas. Existen diferentes sistemas que convierten la energía undimotriz en energía eléctrica los cuales se pueden clasificar en fijos o flotantes. Las olas son provocadas por el viento, cuya fricción con la superficie del agua produce un cierto arrastre, formando rizaduras (arrugas) en la superficie del agua de sólo unos milímetros de altura. Cuando la superficie pierde su lisura, el efecto de fricción se intensifica y las pequeñas rizaduras iniciales se transforman en olas de mayor tamaño. Cuanto mayor es la altura de las olas, mayor es la cantidad de energía que pueden extraer del viento, de forma que se produce una realimentación positiva. La altura de las olas viene a depender de tres parámetros del viento, que son su velocidad, su persistencia en el tiempo y, por último, la estabilidad de su dirección.

Un ejemplo de las diferentes formas de aprovechar esta energía es la Pelamis (Serpiente marina). Es una estructura semisumergida, alineada en paralelo a la dirección de las olas. Se compone de cilindros unidos por bisagras, donde el movimiento de las olas hace que bombeen aceite a alta presión a través de los generadores hidráulicos, los cuales hacen que se produzca la electricidad (figura 8).

FIGURA 8. Pelamis (Serpiente marina) [13].

4. SUBESTACIONES ELÉCTRICAS

4.1. Definición

Una subestación eléctrica es un conjunto de dispositivos y aparatos eléctricos como los son transformadores, convertidores, protecciones y controles, que forman un sistema eléctrico de potencia y sus funciones principales son transformar tensiones, derivar circuitos de potencia y la distribuir la energía eléctrica [14]. Las subestaciones eléctricas son parte fundamental de un Sistema Eléctrico de potencia, como puede apreciarse en la Figura 9.

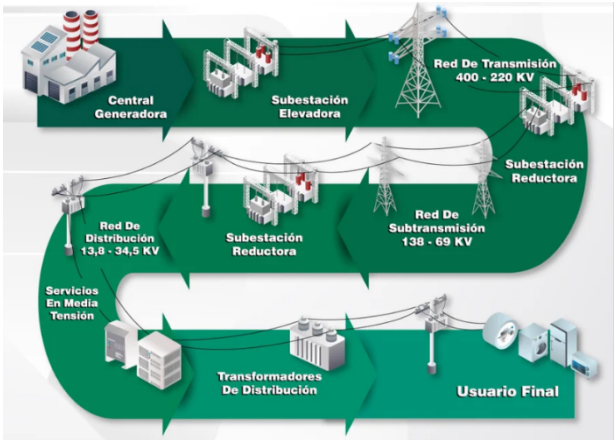


FIGURA 9. Red eléctrica típica de CFE con subestaciones variadoras de tensión (elevadoras y reductoras) [15].

4.2. Tipos de subestaciones eléctricas

Las subestaciones eléctricas se pueden clasificar de acuerdo con:

Por el tipo de función que desarrollan:

- Subestaciones variadoras de tensión.
- Subestaciones de maniobra o seccionadoras de circuito.
- Subestaciones mixtas (mezcla de las dos anteriores) [16].

De acuerdo con la potencia y tensión que manejan las subestaciones, se clasifican en:

- Subestaciones de transmisión. Arriba de 230 kV.
- Subestaciones de subtransmisión. Entre 230 y 115 kV.
- Subestaciones de distribución primaria. Entre 115 y 23 kV.
- Subestaciones de distribución secundaria. Abajo de 23 kV.

De acuerdo a su construcción, se clasifican en:

- Tipo Intemperie.
- Tipo Interior.
- Tipo Blindado.
- En gas (SF6). Ver Figura 10

FIGURA 10. Subestación típica encapsulada en SF6 [17].

4.2. Equipo principal de subestaciones eléctricas convencionales

Los elementos más importantes en los las subestaciones eléctricas convencionales son los siguientes:

- Transformadores
- Bancos de tierra
- Interruptores
- Transformadores de instrumentos

- Dispositivos de Potencial
- Capacitores
- Apartarrayos
- Cuchillas
- Fusibles
- Reactores
- Cargadores de baterías

De los equipos anteriormente mencionados el más importante o corazón de una subestación es el transformador, pues su función principal es aumentar o disminuir una tensión eléctrica, con un mínimo cambio en su potencia. La figura 11 muestra una típica subestación con transformadores de potencia.

FIGURA 11. Subestación convencional y sus transformadores [18].

4.3. Equipos primarios y secundarios para subestaciones para parques marítimos

Al generar energía a través de las corrientes marinas o de eólica offshore esta llega en forma de corriente altera, sin embargo; debido a la frecuencia variable que generan, por la velocidad de las corrientes marinas o la velocidad del viento, es de suma importante tener en cuenta convertidores de CA/CD y de CD/CA y así estabilizar la frecuencia. La energía producida por las fuentes marítimas se encuentra a kilómetros mar adentro y es aquí donde entra el problema al construir las subestaciones para este tipo de fuentes de energía, ya que se deben tomar en cuenta varios conceptos importantes para su realización, como por ejemplo necesita ser ubicada en una gran estructura protectora con un entorno interno controlado que proteja los equipos contra la variación de las temperaturas, el clima, el viento y las olas [19]. Ver Figura 12.

FIGURA 12. Plataforma marítima con subestación y transformador "Galloper" [19]

Los equipos primarios de estas subestaciones son los siguientes:

- Convertidores de CA a CD
- Convertidores de CD/CD
- Casquillos (Conductores rodeados de un aislante, la mayoría de las veces porcelana.

Los equipos secundarios para estas subestaciones marítimas son:

- Dispositivos de medición
- Control
- Dispositivos electrónicos inteligentes para la protección.
- Comunicación
- Sistemas de tierras.

El diseño típico de una subestación marina se observa en la figura 13.

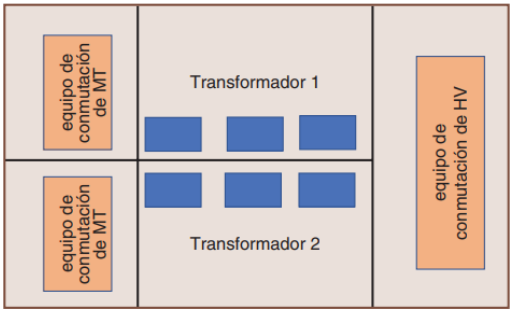


FIGURA 13. Diseño típico de una subestación marítima de media tensión [19].

Mantenimiento de las subestaciones marítimas.

El mantenimiento de la subestación consiste en inspecciones no intrusivas del equipo conmutación y de los transformadores de la parte superior con un requisito de servicios reparaciones intrusivas poco frecuentes, según el tipo de equipo de conmutación y de transformadores instalados. Normalmente, lo lleva a cabo el fabricante de equipo original. Las operaciones de reparación más serias, como el reemplazo de transformadores, requerirán el uso de buques de carga pesada.

Las actividades de mantenimiento planificadas mientras se llevan a cabo traen como resultado una reducción de la capacidad de exportación de electricidad disponible. La duración del mantenimiento depende tipo de diseño de la infraestructura de transmisión y del grado de redundancia del sistema. Para los transformadores ubicados en la parte superior de la plataforma marítima generalmente no se requerirá mantenimiento intrusivo. Existen varios dispositivos de monitoreo en tiempo real conectados al transformador que requerirán un mantenimiento periódico.

Lo indispensable para el mantenimiento de transformadores marítimos incluye:

- Pruebas de aceite de transformador (analizan el contenido de agua, carbono.) cada cinco años durante los primeros 10 años y luego cada dos años.
- Pruebas de Buchholz (verificaciones de fallas internas, como sobrecalentamiento o formación de arcos, bajo nivel de aceite o fugas) cada tres años.
- Controles periódicos del equipo de monitoreo y del respiradero de gel de sílice.
- Pruebas de activación de protección del transformador al sistema de protección cada tres años.
- Pruebas de protección y control cada tres años.
- Limpieza general del transformador.
- Controles de fugas de aceite en cada visita a la subestación.
- Retoques a la pintura.

5. CONCLUSIONES

Tras una investigación sobre las subestaciones marítimas y de acuerdo a la información recabada se llegó a la conclusión, que debido a la gran demanda de electricidad que hay cada vez mas, al igual que la contaminación que esto provoca, es necesario aumentar la generación de energía, y esto de la mano de las energías limpias.

Los océanos pueden llegar ser una parte fundamental para la obtención de la energía limpia necesaria ya que cuentan con un inmenso potencial para la extracción de esta energía, con la ayuda de las subestaciones marítimas puede sacarse un mayor provecho a la extracción y distribución de la energía, ocasionando una mayor eficiencia de las energías marítimas.

En conclusión, las subestaciones marítimas son una solución viable y eficiente para la generación y distribución de energía que pueden ser utilizadas en una amplia gama de aplicaciones. Se necesita mayor información precisa y actualizada para fomentar su desarrollo y utilización, ademas de su normatividad nacional para su adecuado diseño y uso.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica de la Universidad Autónoma de Zacatecas, por el apoyo brindado, así como al CEMIE-OCEANO por el apoyo económico que se le dio a Carlos Alberto Vázquez Badillo y a Ricardo Misael Pargas Hernández durante la realización de este trabajo de investigación

REFERENCIAS

[1]. M. Raugei, *Net energy analysis must not compare apples and oranges.* Net Energy 4: 86-88 (2019) 10.1038/s41560-019-0327-0.

[2]. H. Chen and et all, “Attraction, challenge and current status of marine current energy,” IEEE Access, vol. 6, 2018. 10.1109/ACCESS.2018.2795708

[3]. Vanegas, G. P., Cerón, V. C., Fontes, J. V. H., Cueto, Y. R., Sánchez, G. C., Delgado, A. F., ... & Casarín, R. S. Marinas en México. Tópicos de Agenda para la Sostenibilidad de Costas y Mares Mexicanos, 255. 10.26359/epomex.0519

[4]. V. Hamad and et all, “Subestaciones, el corazón y el cerebro de la red,” IEE power and energy, vol. 17, no. 4, pp. 74–78, 2019.

[5]. Tecnoparador, “Centrales termoeléctricas.” http://tecnoparador.es/actividades/centrales/centrales_termoelctricas.html, 2013.

[6]. Electrotec, "Elementos de una central hidroeléctrica." https://scontent.fbjx1-1.fna.fbcdn.net/v/t1.64359/56323660_20115132456147 06_652987352584133017 6_n.jpg?_nc_cat=108&ccb=17&_nc_sid =730e14&_nc_ohc=6sB0H7nVxHsAX8a BzZh&_nc_ht=scontent.fbjx11.fna&oh= 00_AfBL25Zo_u5eH_HiC9foFhhq8En0 H62xa6KAUBmtyxQ5A&oe=647FA52B , 2019.

[7]. GEOLOGIAWEB, "¿cómo funciona la energía eólica?." https://geologiaweb.com/recursos-naturales/como-funciona-energia-eolica/, 2021.

[8]. GEOTERMIAVERTICAL, "¿qué es la energía geotérmica?." https://www.geotermiavertical.es/energia-geotermica/, 2012.

[9]. solartik, "¿que es un sistema solar off grid?." https://solartik.ar/que-es-un-sistema-solar-off-grid/, 2020.

[10]. DeshollinSegovia, "Biomasa." https://deshollinsegovia.com/que-es-biomasa/, 2022.

[11]. V. Gonzales, "Energía mareomotriz," CITE Energía, 2020.

[12]. V. of America, "Tidal energy taking hold in england." https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=2U4_p3AjoKo , 2017.

[13]. NEOTEO, "Pelamis, la serpiente marina robótica que proporciona energía eléctrica."https://www.neoteo.com/pelamis-la-serpiente-marina-robotica-que/,2008.

[14]. O. Reyes, Subestaciones eléctricas, manual de asignatura. Universidad Tecnológica de Puebla, 2004.

[15]. Red eléctrica típica de CFE con subestaciones variadoras de tensión (elevadoras y reductoras). [https://twitter.com/CFEmx/status/14944 39262866980864]

[16]. J. R. Martín, Diseño de subestaciones eléctricas. UNAM, Facultad de Ingeniería, 2000.

[17]. Subestación típica encapsulada enSF6.[https://cenacixt.cfe.mx/cvust/course/info.php?id=8]

[18]. Rte de México, Tipo de subestaciones electrica, https://rte.mx/tipos-de-subestaciones-electricas, 2020.

[19]. D. V. Hertem and et all, "Subestaciones, el corazón y el cerebro de la red," IEE power and energy, vol. 17, no. 4, pp. 64–75, 2019.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-137

Fuentes de energía en México y la disponibilidad de agua para su generación

Jersain Gómez[1], Jorge Ramírez[1], Rojacques Mompremier[1], Román Guadarrama[2], Luis A. Duarte[3]

[1] Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo Xalpa 180, Reynosa Tamaulipas 02200, Ciudad de México, México.

[2] TecNM: Instituto Tecnológico Superior de El Mante, Academia de Ingeniería Química, Tamaulipas, C.P. 89930, México.

[3] Escuela Superior Tepeji, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Av. del maestro 41, Noxtongo Segunda sección 42855, Tepeji del Rio de Ocampo, Hidalgo, México.

Autor de Correspondencia: Jersain (e-mail: jgnr@azc.uam.mx).

RESUMEN Uno de los criterios en México y en el Mundo para llevar a cabo la transición de fuentes de energía es la reducción de emisiones de CO2; sin embargo, se deben considerar otros factores como los mercados de electricidad, la seguridad eléctrica, la disponibilidad de agua, entre otros. La disponibilidad de agua en cantidad y calidad es determinante para la generación de energía, sin importar de que fuente se trate; por ejemplo: es empleada en la extracción de combustibles fósiles, en el cultivo de biocombustibles, en el procesamiento y refinación de combustibles, en la generación de vapor y en el enfriamiento de centrales térmicas, en la generación hidroeléctrica, etc.; así a su vez, la generación de electricidad tiene impacto en la cantidad y calidad del agua disponible. En el presente trabajo se hace una revisión de la tendencia en la generación de energía en México y los volúmenes de agua concesionados por grupos consuntivos (agrícola, abastecimiento público, industria autoabastecida, generación de energía eléctrica y no consuntivos (hidroelectricidad). De forma simultánea se analiza la presión sobre los recursos hídricos y su posible impacto sobre las diferentes fuentes de generación de la energía eléctrica al año 2035.

PALABRAS CLAVE: Disponibilidad de agua, generación de energía, tendencia de generación, agua concesionada, fuentes de energía.

1. INTRODUCCIÓN

La planeación del Sistema Eléctrico Nacional busca el desarrollo equilibrado, confiable, eficiente, sostenible regional del país; así, como viabilidad técnica y económica para incorporar energías limpias. El presente artículo pretende además considerar la disponibilidad de agua en los sitios de generación. La ubicación geográfica y el relieve generan una variabilidad espacial de la disponibilidad de agua en México e implica que dos terceras partes del territorio (centro y norte) sean áridas o semiáridas, porque tienen precipitaciones anuales menores a los 500 mm. La tercera parte restante de territorio (sureste) es considerado húmedo, con precipitaciones anuales que superan los 2,000 mm. También existe una variabilidad temporal que hace que en la mayor parte del territorio la lluvia sea más intensa en el verano. Por otra parte, en el pronóstico de la demanda y el consumo de energía eléctrica para los próximos años se considera el crecimiento poblacional, económico, la estacionalidad, las pérdidas, el precio de combustibles y de la energía eléctrica, entre otros; sin embargo, no se considera la disponibilidad de agua para la generación de esta energía.

2. DEMANDA, CONSUMO DE ENERGÍA Y ENTORNO ECONÓMICO

La Secretaria de Energía (SENER) organiza la información de la energía eléctrica por Gerencias de Control Regional (GCR) que integran en Sistema Interconectado Nacional (SIN): Central (CEN), Oriental (ORI), Occidental (OCC), Noroeste (NOR), Norte (NTE), Noreste (NES) y Peninsular (PEN). Así como los sistemas interconectados de: Baja California (SIBC), de Baja California Sur (SIBCS) y de Mulegué (SIMUL); que en total integran el SEN, mostrado en la Figura 1 y tomado de la Referencia [1].

FIGURA 1. **Regiones de control operativo del sistema Eléctrico Nacional**

En general, el SEN tuvo un incremento en el consumo de energía de 3.3 en 2022 con respecto a 2021. Este consumo de energía está altamente correlacionado al entorno económico, porque la electricidad es un insumo importante para llevar a cabo gran parte de las actividades productivas. Una forma de medir este entorno económico es a través del Producto Interno Bruto (PIB) que en 2022 creció 3.1% y se esperaba que el crecimiento para 2023 fuera de 2.2% [1]. La SENER realiza un pronóstico anual de la demanda del consumo de energía eléctrica en función de consumo final, usos propios, pérdidas totales, intercambios con países vecinos, consumo neto y bruto del año previo [1]. El pronóstico para el escenario de planeación en el PIB global es con una tasa media de crecimiento anual (TMCA) de 2.4%. El pronóstico de estas tasas lo hace la SENER [1] a mediano plazo en el periodo 2023-2028 y a largo plazo 2023-2037 y se muestra en la Tabla 1; sin embargo, existe una mayor incertidumbre en el largo plazo.

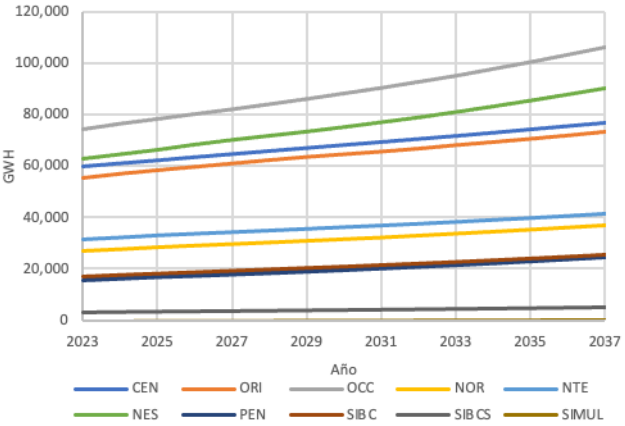
TABLA 1. **Consumo, incremento y pronostico neto de energía eléctrica**

Sistema	2022		2023-2028	2023-2037
	GWh	% Inc	%Inc	%Inc
CEN	58,099	2.2	2.3	2.4
ORI	53,321	2.4	2.4	2.1
OCC	72,679	4.0	2.4	2.5
NOR	25,735	0.7	2.2	2.3
NTE	29,735	2.7	2.0	2.0
NES	60,277	5.5	2.4	2.5
PEN	14,470	6.8	2.0	2.2
SIBC	16,233	4.9	2.6	2.7
SIBCS	2,964	4.9	3.6	3.3
SIMUL	148	-1.4	3.6	3.3
SEN	333,662	3.4	2.3	2.4

2022, 2023-2028 y 2023-2037 por gerencias y por sistemas

La SENER [1] a partir de la capacidad instalada en el SEN de 2,316 MW en 2022 hace una proyección de subir a 11,442 MW para el 2037. En la Figura 2, se muestra este crecimiento año por años, hasta 2037.

FIGURA 2. **Pronóstico de consumo de energía eléctrica por gerencias y sistemas para 2023-2037.**



2.1 Disponibilidad del agua en México

En el ciclo hidrológico, una parte importante de la precipitación se evapotranspira y regresa a la atmosfera. Del volumen restante una porción escurre por corrientes y cuerpos (agua superficial) y la otra porción se infiltra al subsuelo (agua subterránea). La Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) administra las aguas nacionales y publica su disponibilidad de acuerdo con la NOM-011CONAGUA-2000. Las cuencas del país se encuentran agrupadas en 13 regiones hidrológico-administrativas (RHA) por cuencas hidrológicas integradas por cuencas; mientras que las aguas subterráneas se han dividido en 653 acuíferos. De acuerdo con datos de 2020, México recibe 1,449,471 Mm^3 de agua en forma de precipitación y se estima que el 71.4% se evapotranspira, el 22.2% escurre por ríos y arroyos, y el 6.4% se infiltra a los acuíferos. Las RHA se muestran en la Figura 3 y son: I Península de Baja California, II Noroeste, III Pacifico Norte, IV Balsas, V Pacifico Sur, VI Río Bravo, VII Cuencas Centrales del Norte, VIII Lerma Santiago Pacifico, IX Golfo Norte, X Golfo Centro, XI Frontera Sur, XII Península de Yucatán y XIII Aguas del Valle de México.

FIGURA 3. Regiones Hidrológico-Administrativas consideradas por las Conagua, tomada de la Referencia [2]

El agua renovable corresponde a la cantidad máxima que es factible explotar anualmente en una región y resulta de considerar la precipitación total, el escurrimiento superficial, la recarga de los acuíferos, las entradas y las salidas. En México en 2020, recibió una precipitación de 1,449,471 Mm^3, de los cuales 71.4% se evapotranspiró y regresó a la atmosfera. El 22.2% restante escurrió en ríos o arroyos, y el 6.4% restante se infiltró a los acuíferos. Considerando lo anterior, las importaciones y exportaciones, resultó un volumen anual de 461,640 Mm^3 de agua renovable. Estos datos detallados por RHA se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2. Agua renovable en México en 2020, Referencia [2]

RHA	Escurrimiento superficial (hm^3/año)	Recarga media de acuíferos (hm^3/año)	Agua renovable (hm^3/año)
I	3,312	1,648	4,960
II	5,068	3,207	8,275
III	23,570	3,061	26,630
IV	18,575	4,871	23,446
V	29,374	1,936	31,310
VI	6,675	6,370	13,045
VII	2,206	2,462	4,667
VIII	25,416	9,831	35,247
IX	24,596	4,099	28,695
X	90,424	4,599	95,022
XI	135,303	22,718	158,021
XII	3,562	25,718	28,878
XIII	1,115	2,289	3,444
Total	369,236	92,404	461,640

2.2 Usos del agua

El agua se usa en diferentes actividades humanas, que van desde necesidades básicas y hasta producir o realizar bienes y servicios. La CONAGUA es la encargada de concesionar o asignar los volúmenes de agua que son asentados en el Registro Público de Derechos del Agua (REPDA). Estas concesiones son en diferentes rubros a su vez agrupados en consuntivos y no consuntivos. Los primeros son aquellos donde el agua es consumida, los segundo donde el agua es regresada nuevamente. En la Tabla 3 se muestran los usos y volúmenes concesionados a nivel nacional del REPDA con datos de 2020, Referencia [2].

TABLA 3. Volúmenes concesionados en el REPDA, CONAGUA (2020)

Rubro	Vol (hm3)	Agrupado	Vol (hm3)	%
Agricola A	60,460	Agricola A+D+G+I+L	67,827	75.7
Agroindustrial B	5.4			
Doméstico C	38			
Acuacultura D	1,169	Abastecimiento público C+H	13,165	14.7
Servicios E	1,703			
Industrial F1	2,751			
Termoeléctricas F2	4,095	Industrial integrado B+E+F1+K	4,460	5.0
Pecuario G	234			
Público Urbano H	13,128			
Múltiples I	5,963	Electricidad excluyendo hidroeléctricidad F2	4,095	4.57
Comercio K	0.10			
Otros L	0.76			
Subtotal consuntivo		88,840		100
Hidroeléctricas J		177,643		
Conservación ecológica N		9.46		
Subtotal no consutivo		177,652		
Total		271,353		

En el uso agrupado del volumen concesionado para electricidad se consideran a las centrales de vapor duales, carboeléctricas, ciclos combinados, turbogás y de combustión interna; incluidas las tecnologías renovables (eólica, solar fotovoltaica y geotérmica).

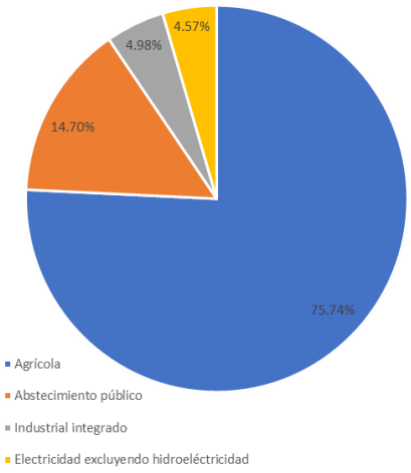


FIGURA 3. Volúmenes concesionados agrupados en 2020

Con datos de la SENER tomados de la Referecnia [1] las centrales de la CFE y productores independiente de energía tuvieron una capacidad efectiva de 42,256 MW, que representa el 77.6% del total nacional; sin embargo, en ese año su generación representó el 85.5%. Lo anterior implica que la mayor generación recae en las termoeléctricas y que hubo una baja producción de las hidroeléctricas como consecuencia de la sequía en el territorio nacional. Otro dato relevante, es que el 85% del agua superficial concesionada a este uso es para la Carboeléctrica de Petacalco, en el estado de Guerrero. En la Figura 4 se muestra la capacidad efectiva y la generación bruta en el año 2020, con el objetivo de comparar en términos de porcentaje.

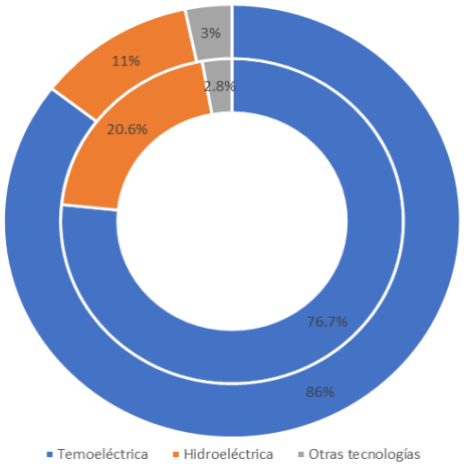


FIGURA 4. Capacidad instalada y generación bruta en 2020

2.3 Presión sobre los recursos hídricos

El porcentaje del agua empleada en usos consuntivos con respecto del agua renovable indica la presión sobre los recursos hídricos (PSRH) y la clasificación es de “muy alto” cuando es mayor al 100%, “alto” de 40% a 100%, “medio” de 20% a 39%, “bajo” de 10% a 19% y “sin estrés” menor a 10%. A escala nacional, la PSRH en 2020 fue de 19.4%; sin embargo, por RHA resulta distinto y se detalla en la Figura 5.

FIGURA 5. Presión sobre los recursos hídricos por Región Hidrológica Administrativa, tomada de la Referencia [2]

La RHA XIII Aguas del Valle de México es la de mayor PSRH, como “muy alto”, mientras que, al norte del país, las RHA I Península de baja California, II Noroeste, VI Río Bravo, VII Cuencas Centrales del Norte y III Pacifico Norte con grado “alto”. En el centro del país, en las RHA IV Balsas y VIII Lerma-Santiago-Pacifico su PSRH es “media” y “alta”, respectivamente. Las RHA IX Golfo Norte y XII Península de Yucatán tienen una PSRH de “bajo” y “medio”, respectivamente; mientras que X Golfo Centro, V Pacifico Sur y XI Frontera Sur carecen de estrés.

Los volúmenes concesionados para usos consuntivos han tenido cambios a lo largo del tiempo, consecuencia del gado de estrés hídrico en las RHA. Por otro lado, el agua renovable puede variar drásticamente con la precipitación y por consecuencia el estrés hídrico, sobre todo en sequias como la que ha afectado a la mayor parte del país en los últimos años, sobre todo al norte, Referencia [3]. Esta situación se verá reflejada en la próxima actualización de la disponibilidad de aguas nacionales, dado que la última publicada corresponde al 2020, Referencia [2].

3. FUENTES DE ENERGÍA A IMPLEMENTAR EN LOS PRÓXIMOS AÑOS

El incremento del consumo de energía que se pronostica y la PSRH permiten determinar que tipos de fuente de energía son factibles por instalar para incrementar lo menos posible el volumen concesionado y a la vez, aumentar lo menos posible la PSRH. En la Tabla 4 se muestra esta relación para las diferentes gerencias y sistemas.

TABLA 4. Fuentes de energía considerando la presión sobre los recursos hídricos por gerencia y sistema

Sistema	RHA	PSRH	Tipo de fuentes
CEN	IV y XIII	Muy alto y alto	No térmicas
ORI	V, X y XI	Sin estrés	Térmicas
OCC	IV y VIII	Alto	No térmicas
NOR	II y III	Alto	No térmicas
NTE	VI y VII	Alto	No térmicas
NES	VII y IX	Alto y medio	Térmicas y no térmicas
PEN	XII	Bajo	Térmicas
SIBC	I	Alto	No térmicas
SIBCS			
SIMUL			

6. CONCLUSIONES

En México actualmente emplea el 4.57% de su agua concesionada en generar energía eléctrica de modo consuntivo, principalmente con termoeléctricas que requieren grandes volúmenes de agua y que representan el 76.7% de la capacidad instalada a nivel nacional, pero que generaron el 86% de la energía nacional en 2020. La presión sobre los recursos hídricos en las regiones hidrológicas es variada, en el centro es “muy alto” (>100%); en el norte es mayormente “alto” (40% a 100%) y “medio” (20% a 39%); en el sureste es “bajo” (10% al 19%) y “sin estrés” (<20%). Lo anterior y el pronóstico del incremento en la demanda y consumo de energía de 2.3% y 2.4% anual a 2028 y 2037, respectivamente; deben considerarse en la planeación del tipo de fuentes de energía a instalar. En las regiones centro y norte no es recomendable la instalación de fuentes del alto consumo de agua, como son las termoeléctricas. En las regiones oriente y sureste si es posible la instalación de fuentes de energía térmicas.

Lo anterior mencionado, en conjunto con otras decisiones van a contribuir en la presión sobre los recursos hídricos que tendrá el país sobre cada región en el futuro; así como poder cumplir con el crecimiento en la demanda y consumo de energía.

REFERENCIAS

[1]. SENER *Programa de Desarrollo del Sistema Eléctrico Nacional (PRODESEN)*, 2022. https://www.gob.mx/sener/articulos/programa-de-desarrollo-del-sistema-electrico-nacional-2023-2037

[2]. CONAGUA Estadísticas del Agua en México, 2021. https://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/EAM_2021.pdf

[3]. Lobato R. y Mejía P.I. *Perspectiva sobre la sequia actual en México*, Perspectivas IMTA 16:1-3 (2021). 10.24850/b-imta-perspectivas-2021-16

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-138

Análisis multiescala de la dinámica de fluidos para el desarrollo de modelos pseudo-continuos en lechos empacados para diferente geometría de empaque con baja relación de d_t/d_p aplicado a biorreaciones sólido-gas

Dalia Nayeli Dorantes Landa[1], Alberto Hernandez Aguirre[1], Sergio Huerta Ochoa[2] And Carlos Omar Castillo Araiza[1]

[1] Laboratorio de Ingeniería de Reactores catalíticos aplicados a sistemas químicos y biológicos, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina C.P., 09340 Ciudad de México, México;
[2] Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Biotecnología, 09340, México.
Autor de Correspondencia: Alberto Hernandez Aguirre (e-mail: al.hdez.ag@xanum.uam.mx).

RESUMEN En este trabajo se lleva a cabo el análisis de la dinámica de fluidos en un biorreacctor sólido-gas que consiste en un tubo empacado con partículas no esféricas. El análisis hace uso de una metodología multiescala que permite caracterizar los patrones de flujo y las resistencias hidrodinámicas que surgen por la presencia del sólido a partir de simulaciones microscópicas de la dinámica de fluidos. La información tanto estructural como hidrodinámica obtenida de simulaciones en el biorreactor se transfiere a través de expresiones que permiten el desarrollo de dos modelos pseudo-continuos, que capturan, bajo diferentes concepciones, el efecto de las resistencias al flujo del fluido. El primer modelo considera las resistencias sólido-fluido a través de los términos de Darcy y Forchheimer, mientras que el segundo modelo considera estas resistencias a través de una permeabilidad aparente. El análisis se lleva a cabo para Re_p entre 1 y 1335. Los resultados indican que la metodología multiescala permite describir perfiles de velocidad en biorreactores de lecho empacado a partir del uso de modelos pseudo-continuos que incorporan información a nivel microscópico dentro de los descriptores hidrodinámicos y estructurales.

PALABRAS CLAVE: Lecho empacado, Simulaciones de partícula resuelta, Biocatálisis, Porosidad, Permeabilidad

1. INTRODUCCIÓN

El reactor de lecho empacado (RLE) con baja relación de diámetro de tubo a diámetro de partícula ($d_t/d_p<10$) tiene distintas aplicaciones: en la industria petroquímica [1], para el tratamiento de contaminantes [2], para la producción de enzimas [3] y, recientemente, para la producción de compuestos aromáticos a partir de rutas biotecnológicas sólido-gas [4], esta última ha sido de interés debido a la rentabilidad en cuanto a costos de operación, post-tratamiento y un mejor aprovechamiento de recursos comparado con las biorreacciones en medio líquido. Esta clase de RLE presentan algunas características que los hacen atractivos para llevar a cabo la reacciones químicas o biológicas de interés, entre ellas destaca la presencia de variaciones estructurales y, por ende, la presencia de perfiles radiales de velocidad que favorecen la disipación de energía, mejorando la distribución axial y radial de la temperatura que aumenta el desempeño catalítico para la producción de compuestos de interés.

Debido a esto, diversos trabajos reportan estudios sobre la estructura del empaque para diferentes configuraciones y relaciones d_t/d_p [5, 6, 7], sus resultados sugieren la importancia de conocer la estructura del empaque en la distribución de la fracción vacía ya que mantiene una fuerte relación con los perfiles de velocidad dentro del RLE, principalmente cuando las partículas que conforman el empaque presentan geometría no esférica [9, 12]. Por ello, se han implementado metodologías basadas en simulaciones de cuerpo rígido (SCR) [9] o elemento discreto [21] enfocadas a la representación sintética del empaque que permitan la

caracterización confiable de la distribución de partículas en el lecho y la distribución axial, radial y angular de los intersticios [8, 9, 10, 11]. Aunado a esto, las simulaciones de partícula resuelta (SPR) han permitido la descripción detallada de la velocidad, presión y esfuerzos de corte [10,12] presentes en la dinámica de fluidos dentro de un biorreactor de lecho empacado. En las SPR se describe la dinámica de fluidos en la estructura real del lecho empacado, donde se resuelven las ecuaciones microscópicas de transferencia de cantidad de movimiento entre los intersticios del lecho. Si bien las SPR brindan información útil para el análisis de la hidrodinámica en lechos empacados, el costo computacional requerido por las SPR para aplicaciones de monitoreo, control u optimización en línea resulta hasta la fecha intratable. Es así como las simulaciones pseudo-continuas (SPC) son una alternativa de bajo costo computacional. En las SPC se hace uso de modelos en los que considera que la fase sólida y la fase fluida son una única fase pseudo-homogénea que posee características efectivas y que son incluidas en el modelo a través de términos y/o coeficientes, por lo tanto, la confianza de estos modelos se basa en la determinación de los coeficientes o descriptores de transporte [4, 16]. Sin embargo, para sistemas biológicos, la determinación confiable de los descriptores de transporte no es una tarea simple por la sensibilidad y complejidad del sistema.

Diferentes propuestas se han realizado en el modelado de biorreactores de lecho empacado. Por un lado, están las propuestas de modelos que hacen suposiciones de flujo pistón y proponen modelos unidimensionales [31, 32, 33]. Por el otro lado se encuentran las propuestas de modelos que consideran las variaciones radiales de la estructura y consideran las variaciones radiales de la velocidad [12, 13, 14, 15, 30]. En estos últimos se han propuesto modelos basados en aproximaciones macroscópicas en las que las resistencias al flujo debidas a la presencia de las partículas sólidas son capturadas por términos de Darcy y Forchheimer, que son acoplados a modelos de Brinkman o Navier-stokes. Otras investigaciones han propuesto un análisis multiescala donde incorporan el perfil de velocidad obtenido de SPR en modelos pseudo-continuos para llevar a cabo simulaciones de la transferencia de calor bajo la concepción del pseudo-continuo [13,14,15]. Si bien estos análisis permiten tener una mayor confianza en la transferencia de calor, para la dinámica de fluidos, hasta donde se sabe no se tienen modelos pseudo-continuos que describan adecuadamente los perfiles de velocidad en biorreactores empacados sólido-gas con relaciones $d_t/d_p < 10$. Si bien se han realizado estudios acerca de la cuantificación de las resistencias al flujo en lechos empacados, estos se han restringido a relaciones $d_t/d_p>10$ o a estudios macroscópicos de la hidrodinámica [4, 30]. Por lo que la caracterización y cuantificación de los descriptores de estructura e hidrodinámicos, como la fracción vacía y la permeabilidad aparente continúa siendo un problema abierto. El objetivo de este trabajo es caracterizar y modelar la dinámica de fluidos en un biorreactor de lecho fijo empacado con partículas cilíndricas y que presenta una relación $d_t/d_p=3$ operado a condiciones de flujo de $Re_p=1.3356$, 13.356, 133.56 y 1335.6. Esto se realiza a través del análisis de las SPR de la hidrodinámica, donde la información respecto a los esfuerzos de corte y fuerzas de fricción debidas a la presencia del sólido es transferida al modelo pseudo-continuo a través de una definición multiescala de la permeabilidad aparente. La construcción del empaque para las SPR se lleva a cabo por medio de SCR y se definen divisiones virtuales para capturar las resistencias sólido-fluido radialmente. El modelo pseudo-continuo propuesto es comparado frente a modelos convencionales de Navier-Stokes-Darcy-Forchheimer. Los resultados presentados muestran una mejor descripción del modelo pseudo-continuo con la aproximación multiescala que los modelos pseudo-continuos convencionales, esto aporta un panorama amplio para determinar estos coeficientes importantes para el diseño y escalamiento de sistemas, especialmente en el área de biorreacciones donde todavía falta la caracterización de los coeficientes de transporte en soportes donde generalmente son orgánicos.

2. METODOLOGÍA

2.1. Descripción del sistema

El biorreactor consiste en un tubo de 6 cm de diámetro interno y 50 cm de longitud que es empacado con partículas cilíndricas sólidas de 2 mm que soportan lipasa B de *Candida antarctica* para la generación de compuestos aromáticos.

2.2 Construcción del empaque
Simulaciones de cuerpo rígido

El empaque sintético se construye a partir de simulaciones de cuerpo rígido (SCR) llevadas a cabo en el software libre Blender que incluye la "bullet physics library". La construcción del empaque sintético se lleva a cabo simulando la caída de partículas cilíndricas dentro de un tubo. El movimiento rotacional y traslacional de las partículas se describe a partir de las ecuaciones de Newton-Euler para cuerpos rígidos, a partir de considerar las fuerzas involucradas en las interacciones entre partículas y partículas-pared en colisión [8, 9, 17, 18]. Un aspecto

importante que debe tomarse en cuenta es el efecto de algunos parámetros de las SCR como lo son el coeficiente de fricción que representa la resistencia al deslizamiento entre las partículas, el coeficiente de restitución que representa el rebote que existe después de la colisión entre partículas, el paso de simulación en el tiempo y el número de caras de las partículas. En la Tabla 1 se muestran los valores de los parámetros utilizados para la construcción del empaque con cilindros que permitieron llevar a cabo las SCR de manera satisfactoria.

TABLA 1. Especificaciones para las simulaciones de cuerpo rígido en Blender.

Parámetro/Partícula	Cilindro
No. de caras	200
Coeficiente de restitución	0.7
Coeficiente de fricción	0.67
Paso del tiempo	0.01 s
Relación d_t/d_p	3
Diámetro del tubo d_t	6 cm
Longitud del empaque	17 cm

La construcción del empaque a partir de las SCR se llevó a cabo con 42 partículas cilíndricas con una relación de $h_p/d_p=1$ donde h_p y d_p son la longitud y diámetro de la partícula, respectivamente, la partícula se ubican dentro de un cilindro con diámetro de 6 cm considerando una relación $d_t/d_p=3$, en este sistema se ha reportado que el número de partículas mencionadas compone un elemento de volumen representativo del empaque (celda unitaria) [19], esto es la longitud del empaque mínima que permita determinar los descriptores geométricos e hidrodinámicos confiables que logren reproducir estos efectos en empaques con longitudes mayores. La validación del empaque se lleva a cabo comparando la fracción vacía global con correlaciones reportadas en la literatura, este parámetro es ampliamente utilizado cuando no existen perfiles radiales de fracción para la relación d_t/d_p utilizada. La validación se muestra a detalle en el Apéndice A.

2.2. Ecuaciones gobernantes

Simulaciones de partícula resuelta

Para las SPR se considera fluido newtoniano, flujo incompresible e isotérmico por lo que las ecuaciones de cantidad de movimiento toman la forma

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

$$\rho_f \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho_f \nabla \cdot \mathbf{u}\mathbf{u} = \mu_f \nabla^2 \mathbf{u} - \nabla \cdot p\mathbf{I} + \rho_f \mathbf{g} \quad (2)$$

Donde $\mathbf{u}$, ρ_f, μ_f, $\mathbf{g}$ son el vector de velocidad, la densidad del fluido, la viscosidad dinámica del fluido y el vector de gravedad, respectivamente. Los términos de la Ecuación (2) de izquierda a derecha representan la aceleración del fluido, el término convectivo, las fuerzas viscosas, normales y gravitacionales, respectivamente. Las condiciones de frontera empleadas para las ecuaciones (1) y (2) consideran en la entrada de la corriente una velocidad inicial normal, condición de no deslizamiento en las paredes y las partículas del empaque y en la salida del empaque se considera la presión atmosférica. Las SPR se llevan a cabo en el software Comsol Multiphysics 5.4 para resolver la dinámica de fluidos en el arreglo de partículas dentro del empaque, las ecuaciones gobernantes son discretizadas por el método de elemento finito y resueltas por medio de métodos iterativos que minimizan la función a una tolerancia de 1×10^{-3}.

Simulaciones pseudo-continuas

Las ecuaciones pseudo-continuas para lechos empacados se desarrollan considerando que, debido a la estructura del empaque, el impacto de los esfuerzos de corte originados por la pared del lecho, y la dirección del flujo de entrada, la componente de la velocidad axial en función de la dirección radial toma mayor importancia (i.e. la caída de presión tangencial y radial es mucho menor que la caída de presión axial). De esta forma la componente de la velocidad axial es la única necesaria para tener una descripción aceptable de la dinámica de fluidos en el lecho empacado. A partir de esto se tiene que

$$\frac{\partial \varepsilon(r)\langle u_z\rangle}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

$$\varepsilon(r)\frac{\partial \langle u_z\rangle}{\partial z}\langle u_z\rangle = -\varepsilon(r)\frac{\partial \langle p\rangle}{\partial z} + \frac{\mu_f}{r}\frac{\partial \varepsilon(r)\langle u_z\rangle}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r}\left(\mu_f \frac{\partial \varepsilon(r)\langle u_z\rangle}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\mu_f \varepsilon(r)\frac{\partial \langle u_z\rangle}{\partial z}\right) + \varepsilon(r)\rho_f g_z - D_z(r) \quad (4)$$

donde $D_z(r)$ considera las resistencias sólido-fluido dentro del lecho. Considerando que estas fuerzas están relacionadas directamente con la caída de presión, el término $D_z(r)$ tradicionalmente es descrito a través de los términos de Darcy-Forchheimer cuando

$$D_z(r)=\frac{\mu_f\alpha(1-\varepsilon(r))^2}{\varphi^2\varepsilon(r)^3 d_p^2}\langle u_z\rangle+\frac{\rho_f\beta(1-\varepsilon(r))}{\varphi\varepsilon(r)^3 d_p}\langle u_z\rangle^2 \quad (5)$$

Normalmente, los coeficientes α y β en la Ecuación (5) son obtenidos a partir del ajuste a datos experimentales macroscópicos de caída de presión en el lecho empacado. Para lechos empacados con partícula esférica se ha encontrado que α =150 y β =1.75 [20]. Si bien esta aproximación ha permitido el diseño y estudio de reactores de lecho empacado, existe poca confianza cuando esta correlación es extrapolada a lechos empacados con partículas no esférica. Recientemente, Hernandez-Aguirre et al. [16] desarrollaron una metodología multiescala que permite transferir información microscópica a modelos pseudo-continuos a través de una definición de las resistencias sólido-fluido en términos de una permeabilidad aparente de la forma

$$D_z(r)=\mu_f H_{zz}(r)^{-1}\langle u_z\rangle \quad (6)$$

donde $H_{zz}(r)^{-1}$es determinado a partir de la inversa del tensor de permeabilidad aparente, $\underline{\mathbf{H}}^{-1}(r)$, establecido como

$$\mu_f\underline{\mathbf{H}}^{-1}(\mathbf{r})=\varepsilon(\mathbf{r})(\mathbf{S_F}-\mathbf{V_F})\langle\mathbf{u}\rangle\cdot(\langle\mathbf{u}\rangle\langle\mathbf{u}\rangle)^{-1} \quad (7)$$

Donde los términos

$$\mathbf{S_F}=\frac{1}{V(\mathbf{x})_f}\iint_{A_{s\to f}}\mathbf{n}_{s\to f}pdA(\mathbf{x})_f \quad (8)$$

$$\mathbf{V_F}=\frac{1}{V(\mathbf{x})_f}\iiint\nabla pdV(\mathbf{x})_f \quad (9)$$

son definidos como las fuerzas superficiales y volumétricas, respectivamente. En la Ecuación (7), $\langle\mathbf{u}\rangle$ representa el vector de velocidad superficial. Cabe mencionarse que el tensor de permeabilidad es determinado directamente del promedio volumétrico y superficial de cantidades microscópicas que provienen de SPR, por lo que esta definición no requiere de la estimación de ningún parámetro del modelo.

2.3. Determinación de descriptores

Tratamiento del empaque

Con el objetivo de respetar los principios de la derivación de los modelos pseudo-continuos a partir de metodologías de escalamiento como el promedio volumétrico y calcular las fuerzas volumétricas y de superficie mostradas en la Ecuación (8) y (9) para obtener la permeabilidad aparente, se realizan divisiones radiales virtuales formando volúmenes anulares a lo largo del empaque. Aquí, el número de divisiones influye en la determinación de los descriptores. En este trabajo se consideran 50 divisiones con un espesor Δr_i. Si bien estas divisiones no influyen en el comportamiento hidrodinámico dentro del empaque, afecta en el número de elementos finales de la malla computacional, por ello, es necesario considerar si la división virtual se encuentra cerca de un punto de contacto, ya que es posible que presente un sobre-refinamiento de la malla computacional en esa zona y la solución numérica requiera un alto costo computacional, entonces, cambiando el valor en el espesor Δr_i será posible evitar estos problemas de solución. Además, un análisis de independencia de malla se llevó a cabo y se definió una malla de 45 millones de elementos (ver Apéndice B).

Fracción vacía y permeabilidad aparente

Los descriptores geométricos y de transporte, como se mencionó anteriormente son calculados a partir de los volúmenes virtuales dentro del empaque, la fracción vacía se define como la relación entre el volumen ocupado por el fluido y el volumen total de la muestra [9, 21] como se muestra en la Ecuación (10)

$$\phi(\mathbf{r})=\frac{V_f(\mathbf{r})}{V_T(\mathbf{r})} \quad (10)$$

La Figura 1 muestra el perfil de la fracción vacía para un empaque con partículas cilíndricas y los volúmenes vacíos utilizados para determinar la fracción vacía en el perfil para $0.1d_p$, $0.35d_p$, $0.75d_p$, $1d_p$ y $1.45d_p$, aproximadamente.

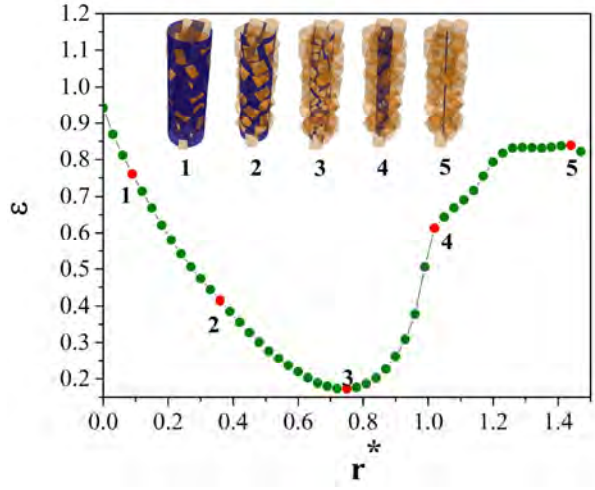


FIGURA 1. Fracción vacía radial a partir de la división de volúmenes dentro del empaque.

Para determinar la permeabilidad aparente es necesario calcular las integrales de volumen y de área definidas como

se muestra en las ecuaciones (8) y (9). La integral de volumen de la ecuación (9) al igual que la fracción vacía es determinada en cada uno de los volúmenes anulares.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Simulaciones de partícula resuelta

Fracción vacía

La construcción del empaque realizado a partir de las SCR se muestra en la Figura 2A, el cual presenta una longitud de empaque de $9d_p$ aproximadamente, también se observa que la orientación de las partículas se encuentra mayormente a un ángulo de 60-90° (más información sobre la orientación de las partículas en el Apéndice A). La Figura 2B muestra la distribución radial y angular de los puntos de contacto entre partículas (representado con puntos rojos). En esta figura se observa que existe una región de alta densidad de contactos entre partículas que están localizadas en una banda comprendida entre un radio de 1×10^{-2} m y 1.8×10^{-2} m. Dentro de esa zona radial, las divisiones virtuales son construidas de modo que la distancia mínima entre el punto de contacto y la división virtual sea mayor a $0.083d_p$. Finalmente, la Figura 2C muestra el empaque utilizado para llevar a cabo las SPR con las divisiones para determinar los descriptores geométricos (fracción vacía) y de transporte (permeabilidad aparente), debido a la orientación de las partículas se observa que para la misma división se tienen tamaños diferentes de una partícula u otra.

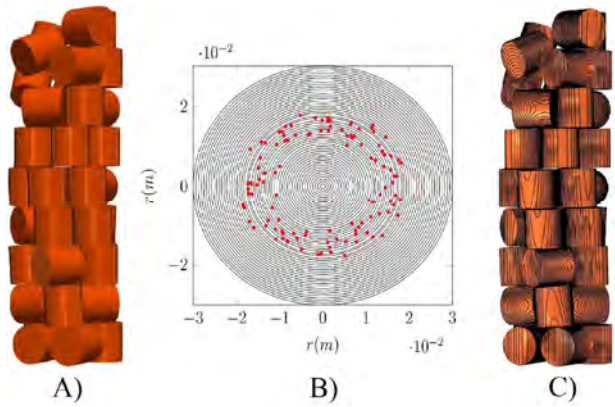


FIGURA 2. Construcción de A) empaque sintético obtenido de simulaciones de cuerpo rígido, B) puntos de contacto (puntos rojos) y divisiones ubicación de divisiones y C) empaque dividido a partir de los puntos de contacto.

Para validar las divisiones utilizadas, se compara la fracción vacía que se obtiene al utilizar los 50 volúmenes virtuales en el empaque frente a la fracción vacía que se obtiene al variar el conjunto de dominios, de tal manera que el espesor Δr del volumen anular tienda a comportarse como una lámina. Al utilizar esta definición, el análisis se vuelve preciso y se conserva el significado volumétrico de las variables calculadas, permitiendo obtener resultados confiables.

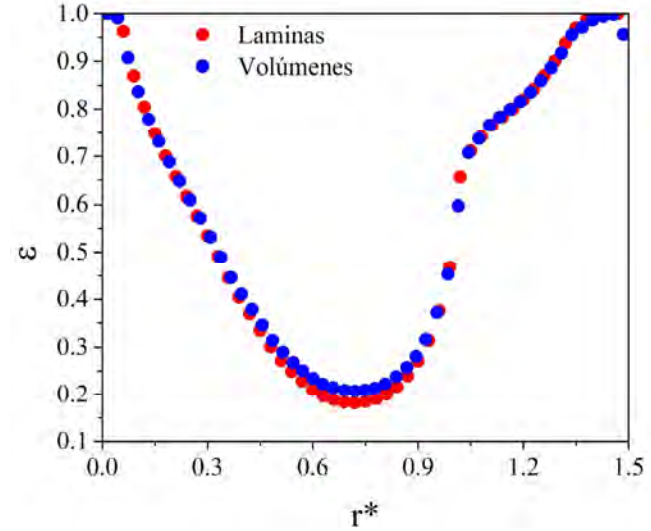


FIGURA 3. Comparación de la fracción vacía por el enfoque de láminas y volúmenes dentro del empaque.

La Figura 3 muestra los perfiles de la fracción vacía considerando muestras volúmetricas de 50 divisiones y volumenes con tendencia a laminas. Los perfiles de fracción vacía muestran tendencias similares para ambos enfoques utilizados. Sin embargo, se observan diferencias a una distancia de $0.7d_p$ pero que son despreciables. Este resultado nos indica que 50 divisiones son suficientes para caracterizar de manera confiable los perfiles de velocidad y perfiles de la permeabilidad en el lecho empacado. El comportamiento de la fracción vacía en la dirección radial muestra dos máximos y un mínimo. Los máximos están ubicados, uno en el centro del lecho y el otro en la región cercana a la pared, alcanzando valores cercanos a la unidad. El valor mínimo en la fracción vacía se encuentra a una distancia de la pared de $0.7d_p$ donde estan concentrados los puntos de contacto entre las partículas (Figura 2B), donde se obtiene una fracción vacía de 0.2.

Caída de presión

Para validar las PRS se considera la determinación de la caída de presión. Para ello, tres correlaciones reportadas en la literatura fueron utilizadas para compararse con los datos de caída de presión obtenida a partir de las PRS.

La Figura 4 muestra la comparación de la caída de presión adimensional para diferentes valores del Re_p. De acuerdo a la definición la tendencia de la caída de presión es inversa al

incremento del Re_p. Al compararse con algunas correlaciones reportadas para empaque cilíndrico se observan tendencias similares e incluso, comparando las predicciones de la correlación reportada por [22] se observan valores muy cercanos con lo obtenido de SPR. Si bien se lograron valores aceptables por medio de las SPR, hay que tomar en cuenta la determinación del diámetro efectivo para las correlaciones reportadas en la literatura ya que en algunos caso, considerando empaque cilíndrico se ha reportado subestimaciones mayores al 40% [25].

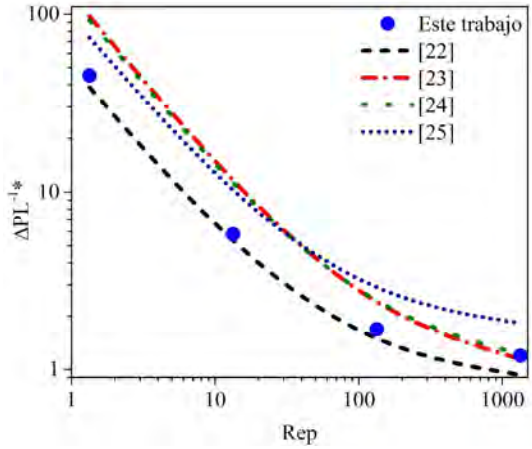


FIGURA 4. Comparación de la caída de presión adimensional para diferentes Re_p para empaque con partículas cilíndricas.

Perfiles de velocidad

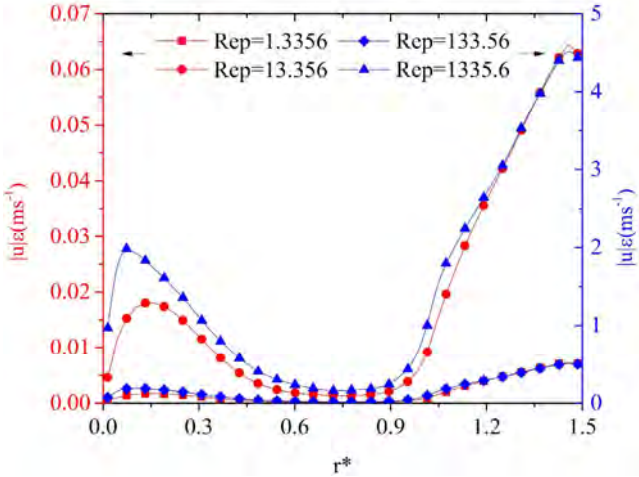


FIGURA 5. Perfiles radiales de la magnitud de velocidad para A) Re_p=1.3356, Re_p=13.356, Re_p=133.56 y Re_p=1335.6.

La Figura 5 muestra el perfil promedio de la magnitud de velocidad superficial para diferente Re_p. En todos los perfiles se observan dos máximos de la velocidad ubicados a $0.2d_p$ y $1.5d_p$ de distancia de pared, también en la zona central del reactor se encuentra la velocidad máxima que supera el doble del primer punto máximo de velocidad. Cabe destacar que el comportamiento del perfil sigue la misma tendencia que el perfil de fracción mostrado en la Figura 3, mostrando máximos valores de la velocidad en las regiones de máxima fracción vacía y viceversa.

Este comportamiento de la velocidad en el centro del empaque puede favorecer otros fenómenos de transporte, como la transferencia de calor, ya que es bien sabido que en reactores de lecho empacado con baja relación d_t/d_p la presencia de puntos calientes en el centro del empaque pueden disminuir la actividad del catalizador, llevando al sistema biológico a la desactivación enzimática.

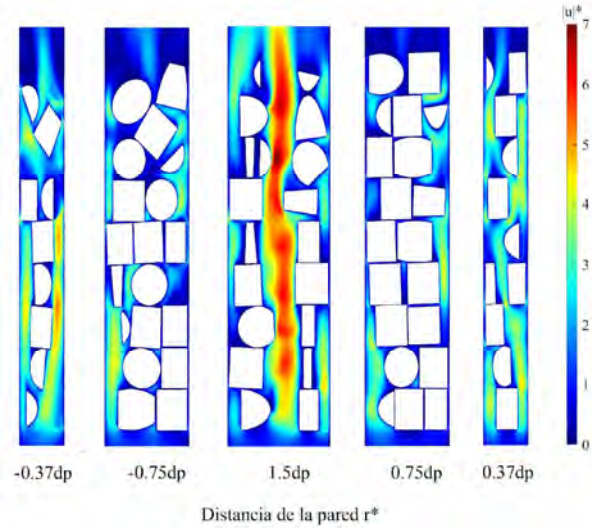


FIGURA 6. Campo de la magnitud de velocidad normalizada para en diferente corte radial a lo largo del empaque para Re_p=133.56.

La Figura 6 muestra el campo de velocidad local normalizada en el plano *zx*. Se realizaron cortes a distancias de la pared en la dirección *y* del eje de coordenadas tridimensional, correspondientes a posiciones de $-0.37d_p$, $-0.75d_p$, $1.5d_p$, $0.75d_p$ y $0.37d_p$, para un valor de Re_p=133.56. Diferentes patrones de flujo se pueden observar a lo largo y ancho del reactor. Algunas regiones de "jetflow" son localizadas en las regiones de alta fracción vacia. Estas regiones muestran velocidades por arriba de la alimentada al reactor. Esto indica la existencia de intersticios no homogéneos donde las cavidades reducen su area de paso generando la aceleración del fluido. Los valores maxímos de velocidad son observados en la región cercana al centro del reactor donde se alcanzan velocidades de hasta $7u_{zo}$. Otro

punto a destacar es la distribución de las partículas para la misma distancia de pared pero lados opuestos del empaque (i.e. $-0.75d_p$-$0.75d_p$ y $-0.37d_p$-$0.37d_p$). Para ambos casos, la cantidad de sólido en los cortes visualmente se observa parecida, sin embargo, debido a que las partículas que conforman el empaque es de tipo cilíndrica, la orientación juega un papel importante, entonces, los cortes realizados dependen fuertemente de la distribución de las partículas (ver Apéndice A), contrario a esto es el el caso de empaque con partícula esférica que como se ha reportado con la relación $d_t/d_p=3$, los cortes radiales son parecidos para la misma distancia de pared en diferente zona [16]. En cuanto a la distribución de la magnitud de velocidad para $-0.75d_p$ y $0.75d_p$ se muestran máximos de $4.5u_{zo}$ mientras que para zonas cercanas a la pared ($-0.37d_p$ y $0.37d_p$) el máximo de velocidad para $-0.37d_p$ es de $6u_{zo}$ y para $0.37d_p$ de $4u_{zo}$, esto nos puede sugerir que la distribución cercana a la pared se verá mayormente influenciada.

3.2. Simulaciones pseudo-continuas

La Figura 7 muestra los perfiles pseudo-continuos obtenidos siguiendo el enfoque basado en SPR y siguiendo modelos convencionales reportados en la literatura para Re_p de 1335.6 y 133.56.

En todos los casos se utilizó el perfil de fracción vacía radial obtenida de las SPR para tener una mejor comparación de ambos modelos. Las simulaciones de los modelos pseudo-continuos convencionales no logran predecir el perfil obtenido a partir de las SPR, a pesar de que para Re_p=133.56 (Figura 7B) la predicción cercana a la pared ($r^*=0.2d_p$) es aceptable, en el centro del empaque ($r^*=1.5d_p$) se muestra una subestimación en la descripción del perfil. Más aún, para Re_p mayores (Figura 7A), los perfiles de los modelos convencionales presentan un mayor error y no logran predecir los picos máximos de la velocidad obtenida a partir de las SPR. Por otro lado, para las simulaciones pseudo-continuas siguiendo la aproximación reportada por [16], se logró tener una descripción parecida a las SPR para ambos Re_p, mostrandose un mínimo error entre ellos que si bien en sistemas biológicos estos perfiles de velocidad pueden ser considerados excesivos y puedan perjudicar el comportamiento enzimático, es necesario conocer los límites de los modelos planteados para el escalamiento y diseño de esta clase de biorreactores sólido-gas.

Estos resultados nos sugieren que si bien los modelos convencionales permiten dar una información sobre el comportamiento de los RLE, es necesario conocer los aspectos geométricos y de transporte locales involucrados en el lecho empacado, ya que a pesar de utilizar los descriptores geométricos (fracción vacía), es necesario una descripción más detallada de las fuerzas sólido-fluido para un correcto análisis en el diseño y escalamiento de esta clase de sistemas.

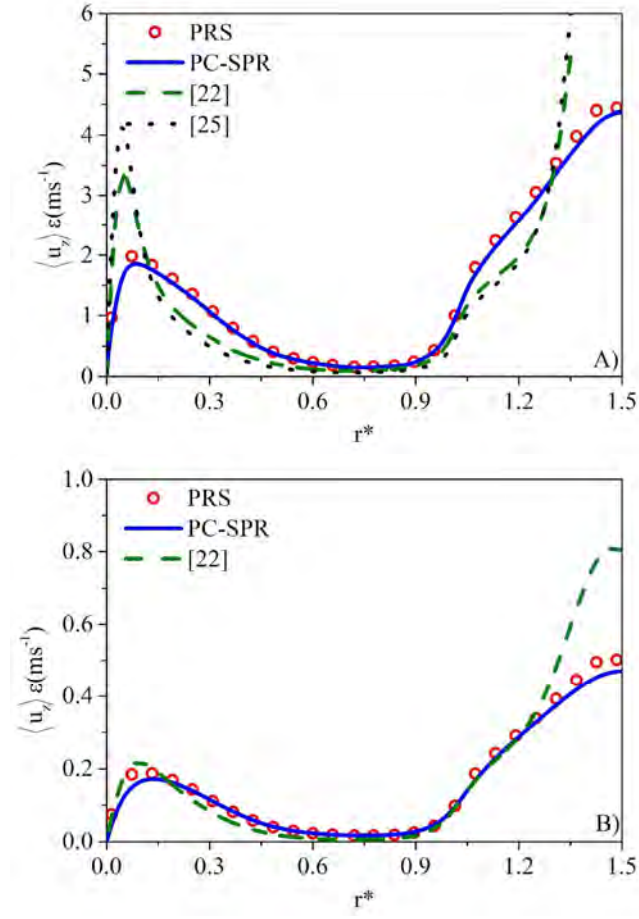


FIGURA 7. Perfiles de la velocidad superficial promedio obtenida a partir de las PRS y modelos pseudo-continuos convencionales para A) Re_p=1335.6 B) Re_p=133.56.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó el empacado sintético de un lecho empacado con partículas cilíndricas que presenta una relación $d_t/d_p=3$. A partir del empacado artificial se determinó un volumen representativo del empaque que fue utilizado para llevar a cabo SPR. La información microscópica local obtenida de SPR fue transferida a un modelo pseudo-continuo a través de definiciones en términos de cantidades promedio que cuantifican la estructura geométrica y las resistencias generadas por la presencia de las interacciones sólido-fluido. Las simulaciones pseudo-

continuas basadas en información de SPR fueron comparadas con las aproximaciones convencionales. Los resultados mostraron una mejor predicción de los perfiles de velocidad cuando las resistencias sólido-fluido son obtenidas de SPR. Con lo anterior, se corroboró que la metodología multiescala utilizada en este trabajo permite la descripción de perfiles de velocidad en lechos empacados con partículas cilíndricas a partir de un modelo libre de parámetros a estimar y excluyendo la incertidumbre estadística involucrada en ellos modelos tradicionales. De acuerdo con esto, la perspectiva sobre este trabajo es implementar la metodología para otro tipo de partícula, como anillos o partículas orgánicas y diferente relación d_t/d_p y extender el estudio hacia el análisis cinético de la biocatálisis sólido-gas.

5. APÉNDICES

Apéndice A. Validación del empaque

Debido a que la relación d_t/d_p no ha sido reportada en la literatura de forma experimental o sintética para este tipo de empaque, una forma de validar el empaque es por medio de la fracción vacía global ε_g. Varias correlaciones para la fracción vacía global han sido reportadas en la literatura. En la Tabla A1 se muestran los valores obtenidos de ε_g, en este trabajo el valor obtenido fue de 0.52, el cual se encuentra en el rango de valores obtenidas a partir de las correlaciones presentadas. Estos resultados sugieren que el empaque obtenido a partir de las SCR es aceptable para llevar a cabo las SPR.

TABLA A1. Fracción vacía global

Referencia	ε_g
Este trabajo	0.52
[26]	0.58
[27]	0.4239
[28]	0.4682
[29]	0.62

Otro aspecto importante para tener en cuenta para partículas no esféricas es la distribución de las partículas, esto es, la orientación que tiene cada una de ellas. La Figura A2 muestra la orientación de las partículas en rangos de 0°-30°, 30°-60° y 60°-90°. Para el primer rango, 25 partículas fueron encontradas mientras que para el segundo solamente una partícula se encontró en ese rango con 38°, el tercer rango de orientación se encontraron 16 partículas, esto quiere decir que la distribución de las partículas se encontrará en su mayoría con orientación menor a 30° y mayor 60°. Este estudio nos puede servir para futuras construcciones de empaque para determinar tanto los perfiles de fracción vacía radial y global.

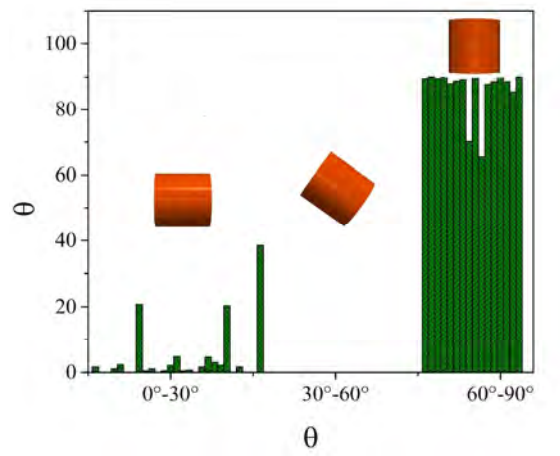


FIGURA A2. Distribución de la orientación de las partículas del empaque a partir de su construcción por SCR.

Apéndice B. Independencia de malla

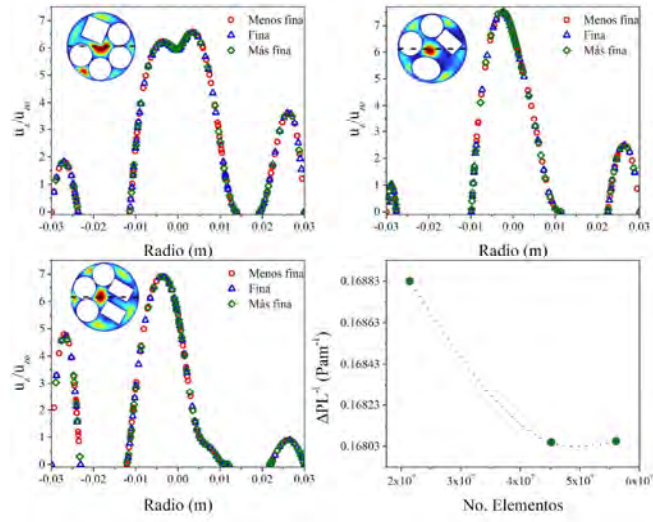


FIGURA B1. Análisis de independencia de malla comparado perfil de velocidad para longitudes de empaque z* de A) 1.5dp, B) 4.5dp, C) 7.1dp y D) caída de presión.

La independencia de malla se realizó comparando tres mallas computacionales con diferentes número de elementos, los resultados obtenidos se muestran en la Figura B1, donde se realizó la comparación del perfil de velocidad axial en tres diferentes posiciones del empaque z*, además, la comparación de la caída de presión en función del número de elementos. Identificados como menos fina, fina y más fina con 23 millones, 45 millones y 56 millones de elementos, respectivamente.

En las Figuras B1A, B1B y B1C muestran los perfiles de velocidad local para los diferentes corte en $z^*=1.5d_p$, $z^*=4.5d_p$ y $z^*=7.1d_p$, se observa que los cambios para las diferentes malla evaluadas no presentan cambios significativos, por otro lado, en la Figura B1D se muestra la caída de presión para las tres mallas, al igual que los perfiles de velocidad local, el cambio de la caída de presión no es significativo a pesar de que la diferencia entre las mallas es de 10-20 millones de elementos. Esto se debe a que las divisiones realizadas no permite una cantidad de elementos reducida.

REFERENCIAS

[1]. López E, Heracleous E, Lemonidou AA and Borio DO, *Study of a multitubular fixed-bed reactor for ethylene production via ethane oxidative dehydrogenation*, Chemical Engineering Journal, Vol. 145, pp. 308-315, 2008. 10.1016/j.cej.2008.08.029

[2]. Zarei S, Mousavi SM, Amani T, Khamforoush M, and Jafari A, *Three-dimensional CFD simulation of anaerobic reactions in a continuous packed-bed bioreactor*. Renewable Energy, Vol. 169, pp. 461-472, 2021. 10.1016/j.renene.2021.01.029.

[3]. Sen, P., et al. *Packed-bed bioreactor and its application in dairy, food, and beverage industry*. In Current Developments in Biotechnology and Bioengineering (pp. 235-277). 2017. ISBN 978-0-444-63663-8.

[4]. García-Martínez LE, Castillo-Araiza CO, Quijano G and Huerta-Ochoa S, *On the modelling and surface response analysis of a non-conventional wall-cooled solid/gas bioreactor with application in esterification*. Chemical Engineering Journal, Vol. 437, pp. 135063, 2022. 10.1016/j.cej.2022.135063.

[5]. von Seckendorff J, Szesni N, Fischer R, and Hinrichsen O, *Experimental characterization of random packed spheres, cylinders and rings, and their influence on pressure drop*. Chemical Engineering Science, Vol. 222, pp. 115644, 2020. 10.1016/j.ces.2020.115644

[6]. von Seckendorff J, Achterhold K, Pfeiffer F, Fischer R and Hinrichsen O, *Experimental and numerical analysis of void structure in random packed beds of spheres*. Powder Technology, Vol. 380, pp. 613-628, 2021. 10.1016/j.powtec.2020.11.026

[7]. Giese M, Rottschafer K and Vortmeyer D, *Measured and modeled superficial flow profiles in packed beds with liquid flow*. American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal, Vol. 44, pp. 484, 1998. 10.1002/aic.690440225.

[8]. Moghaddam EM, Foumeny EA, Stankiewicz AI and Padding JT, *Rigid body dynamics algorithm for modeling random packing structures of nonspherical and nonconvex pellets*. Industrial & engineering chemistry research, Vol. 57, pp. 14988-15007, 2018. 10.1021/acs.iecr.8b03915

[9]. Flaischlen S and Wehinger GD, *Synthetic packed-bed generation for CFD simulations: Blender vs. STAR-CCM+*. ChemEngineering, Vol. 3, pp. 52, 2019. 10.3390/chemengineering3020052

[10]. Partopour B and Dixon AG, *An integrated workflow for resolved-particle packed bed models with complex particle shapes*. Powder Technology, Vol. 322, pp. 258-272, 2017. 10.1016/j.powtec.2017.09.009

[11]. George GR, Bockelmann M, Schmalhorst L, Beton D, Gerstle A, Torkuhl L and Wehinger GD, *Workflow for computational fluid dynamics modeling of fixed-bed reactors packed with metal foam pellets: Hydrodynamics*. AIChE Journal, Vol. 69, pp. e17284, 2023. 10.1002/aic.17284

[12]. Moghaddam EM, Foumeny EA, Stankiewicz AI and Padding JT, *Fixed bed reactors of non-spherical pellets: Importance of heterogeneities and inadequacy of azimuthal averaging*. Chemical Engineering Science: X, Vol. 1, pp. 100006, 2019. 10.1016/j.cesx.2019.100006

[13]. Behnam M, Dixon AG, Nijemeisland M and Stitt EH, *A new approach to fixed bed radial heat transfer modeling using velocity fields from computational fluid dynamics simulations*. Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 52, pp. 15244-15261, 2013. 10.1021/ie4000568

[14]. Wehinger GD and Scharf F, *Thermal radiation effects on heat transfer in slender packed-bed reactors: Particle-resolved CFD simulations and 2D modeling*. Chemical Engineering Research and Design, Vol. 184, pp. 24-38, 2022. 10.1016/j.cherd.2022.05.034

[15]. Moghaddam EM, Foumeny EA, Stankiewicz AI and Padding JT, *Multiscale modelling of wall-to-bed heat transfer in fixed beds with non-spherical pellets: From particle-resolved CFD to pseudo-homogenous models*. Chemical Engineering Science, Vol. 236, pp. 116532, 2021. 10.1016/j.ces.2021.116532.

[16]. Hernandez-Aguirre A, Hernandez-Martinez, E, Lopez-Isunza, F and Castillo CO, *Framing a novel approach for pseudo continuous modeling using Direct Numerical Simulations (DNS): Fluid dynamics*

in a packed bed reactor. Chemical Engineering Journal, Vol. 429, pp. 132061, 2022. 10.1016/j.cej.2021.132061

[17]. Boccardo G, Del Plato L, Marchisio D, Augier F, Haroun Y, Ferre D and Icardi M, *Pore-scale simulation of fluid flow in packed-bed reactors via Rigid-Body simulations and CFD.* In Proceedings of the 10th International Conference on CFD in Oil & Gas, Metallurgical and process Industries SINTEF, pp. 17-19, 2014.

[18]. Rodrigues SJ, Vorhauer-Huget, N, Richter T and Tsotsas E, *Influence of Particle Shape on Tortuosity of Non-Spherical Particle Packed Beds*. Processes,Vol. 11, pp. 3, 2022. 10.3390/pr11010003.

[19]. D.N. Dorantes-Landa, A. Hernandez-Aguirre y C.O. Castillo-Araiza, E*fecto de la geometría del empaque sobre la hidrodinámica en lechos empacados con baja relación dt/dp,* en XLIV encuentro nacional de la AMIDIQ, 2023.

[20]. Ergun S, *Fluid flow through packed columns*. Chemical engineering progress, Vol. 48, pp. 89, 1952.

[21]. Theuerkauf J, Witt P and Schwesig D, *Analysis of particle porosity distribution in fixed beds using the discrete element method.* Powder Technology, Vol. 165, pp. 92-99, 2006. 10.1016/j.powtec.2006.03.022

[22]. Nemec D and Levec J, *Flow through packed bed reactors: 1. Single-phase flow.* Chemical Engineering Science, Vol. 60, pp. 6947-6957, 2005. 10.1016/j.ces.2005.05.068.

[23]. Reichelt W, *Calculation of pressure-drop in spherical and cylindrical packings for single-phase flow*. Chemie Ingenieur Technik, Vol. 44, pp. 1068, 1972. 10.1002/cite.330441806.

[24]. Eisfeld B and Schnitzlein K, T*he influence of confining walls on the pressure drop in packed beds*. Chemical engineering science, Vol. 56, pp. 4321-4329, 2001. 10.1016/ S0009-2509(00)00533-9.

[25]. Bai H, Theuerkauf J, Gillis PA and Witt PM, *A coupled DEM and CFD simulation of flow field and pressure drop in fixed bed reactor with randomly packed catalyst particles*. Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 48, pp. 4060-4074, 2009. 10.1021/ie801548h

[26]. Dixon AG, *Correlations for wall and particle shape effects on fixed bed bulk voidage*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 66, pp. 705-708, 1988. 10.1002/cjce.5450660501

[27]. Foumeny EA and Roshani S, *Mean voidage of packed beds of cylindrical particles*. Chemical engineering science, Vol. 46, pp. 2363-2364, 1991. 10.1016/0009-2509(91)85135-K

[28]. Foumeny EA, Moallemi HA, Mcgreavy C and Castro JAA, *Elucidation of mean voidage in packed beds.* The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 69, pp. 1010-1015, 1991. 10.1002/cjce.5450690425

[29]. Benyahia F and O'Neill KE, *Enhanced voidage correlations for packed beds of various particle shapes and sizes*. Particulate science and technology, Vol. 23, pp. 169-177, 2005. 10.1080/02726350590922242

[30]. Gomez-Ramos GA, Castillo-Araiza CO, Huerta-Ochoa S, Couder-García M and Prado-Barragan, A, *Assessment of hydrodynamics in a novel bench-scale wall-cooled packed bioreactor under abiotic conditions.* Chemical Engineering Journal, Vol. 375, pp. 121945, 2019. 10.1016/j.cej.2019.121945

[31]. Palazzi E, Perego P and Fabiano B, *Mathematical modelling and optimization of hydrogen continuous production in a fixed bed bioreactor*. Chemical Engineering Science, Vol. 57, pp. 3819-3830, 2002. 10.1016/S0009-2509(02)00322-6.

[32]. Mazutti MA, Zabot G, Boni G, Skovronski A, de Oliveira D, Di Luccio M and Treichel H, *Mathematical modeling of Kluyveromyces marxianus growth in solid-state fermentation using a packed-bed bioreactor*. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, Vol. 37, pp. 391-400, 2010. 10.1007/s10295-009-0685-x

[33]. de Nardi IR, Zaiat M and Foresti E, *Influence of the tracer characteristics on hydrodynamic models of packed-bed bioreactors*. Bioprocess Engineering, Vol. 21, pp.469-476, 1999. 10.1007/s004490050704.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-139

Deshidrogenación oxidativa de propano con catalizadores de silicatos mesoporosos dopados con vanadio utilizando CO_2 como agente oxidante: efecto del contenido de vanadio

G. Alejandra Flores Fernández [1], J. Pablo Ruelas Leyva[3], Leo Alvarado Perea [1,2], Lázaro Canizález Dávalos[1,2], Alfonso Talavera López[1,2]

[1] Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus UAZ Siglo XXI, Carretera a Zacatecas-Guadalajara km 6 Ejido La Escondida, Zacatecas, Zac., C.P. 98160, México.
[2] Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus UAZ Siglo XXI, Carretera a Zacatecas-Guadalajara km 6 Ejido La Escondida, Zacatecas, Zac., C.P. 98160, México.
[3] Facultad de Ciencias Químico Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Culiacán, Sinaloa, 80030, MÉXICO

Autor de Correspondencia: G. Alejandra Flores Fernández (ale.flores@live.com.mx).

RESUMEN En el presente trabajo se realizó incorporación de Vanadio a los silicatos mesoporosos tipo SBA-16 y KIT-6 combinando el método hidrotermal directo con el método de ajuste de pH variando el contenido de Vanadio, con el fin de ver cómo afecta esta variación en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano a propileno utilizando CO_2 como agente oxidante. Dicha reacción se llevó a cabo en un reactor de cuarzo conectado en línea a un cromatógrafo de gases la cual facilita la separación de reactivos y productos, que además está conectada a un detector de conductividad térmica (TCD) que nos ayuda a cuantificar los gases permanentes que están presentes dentro de la reacción, dónde a su vez, este detector, está conectado en serie a un detector de ionización de flama (FID), que nos permite cuantificar los compuestos que cuenten con un enlace C-H. Los catalizadores fueron caracterizados antes y después de la reacción por medio de varias técnicas como lo son XRD, UV-vis y SEM con el fin de observar la estructura que presentan al inicio y al final de la reacción.

PALABRAS CLAVE: Deshidrogenación oxidativa de propano, SBA-16, KIT-6, Óxidos de vanadio.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad el propileno a nivel industrial es mayormente producido por la industria petroquímica, obtenido como subproducto en la refinación del petróleo por catalítico; craqueo en fase vapor y craqueo lamentablemente con el rápido consumo de energías fósiles, los métodos tradicionales de obtención de propileno, no generan lo suficiente para satisfacer a esta demanda; por lo que se ha buscado obtener propileno como producto principal y surge la necesidad de desarrollar un método para la producción de propileno que sea eficiente, económico y amigable con el medio ambiente, debido a esto en los últimos años se han considerado otros métodos para la producción de propileno, como el proceso de metanol a olefinas y la deshidrogenación de propano (DHP), este último método es el más prometedor ya que produce exclusivamente propileno, en vez de una mezcla de productos [1-3].

La deshidrogenación directa de propano puede ser llevada a cabo con o sin agentes oxidantes, los oxidantes que se han utilizado para participar en la reacción hasta el momento son oxígeno (O_2), óxido nitroso (N_2O), dióxido de azufre (SO_2) y dióxido de carbono (CO_2); lo cual se ha comprobado que el oxígeno en la reacción de deshidrogenación da a lugar a hidrocarburos y a la quema de estos mismos ocasionando la deterioración del aire, además de que al igual que el óxido nitroso y el dióxido de azufre ocasionan reacciones indeseadas. Desde un punto de vista medioambiental la deshidrogenación oxidativa con CO_2 tiene un gran potencial, ya que se ve el beneficio de consumir CO_2 en el proceso, lo cual disminuiría su emisión al medio, cambiando así la

perspectiva que se tiene de este gas de efecto invernadero [2-4].

Para llevar a cabo la reacción de deshidrogenación es necesario emplear un catalizador eficiente que favorezca la reacción actualmente las tecnologías de deshidrogenación que se encuentran en el mercado principalmente utilizan catalizadores a base de platino y óxidos de cromo, lamentablemente surgen problemas medioambientales y económicos con la utilización de estos materiales, es por ello que la búsqueda de nuevos catalizadores ha estado muy presente en las investigaciones actuales, los cuales están basados en metales y en óxidos metálicos; entre los cuales se encuentran los óxidos de vanadio (VO_x), que están reportados como uno de los mejores catalizadores debido a su bajo costo y su alta actividad catalítica [1, 2, 5].

2. EXPERIMENTACIÓN

2.1. Síntesis de blancos

La silica pura tipo SBA-16 y KIT-6 se sintetizaron de acuerdo al método reportado por Gobin, Kleitz y colaboradores [6-8]:

SBA-16. 6.42g de copolímero F127 fue disuelto en una solución de 308.7g de agua destilada con 12.8g de HCl durante 1 h a temperatura ambiente con agitación constante, después se le agregó 19.4g de butanol (BuOH) y permanece en agitación constante durante 1h a 45°C, posteriormente se agregó 30.5g de TEOS permaneciendo una temperatura y agitación constante durante 24 h. A continuación, la mezcla fue puesta bajo condiciones estáticas para el tratamiento hidrotermal a una temperatura de 100°C por 24h. Se filtró, se lavó y se secó a 100°C por 24 h. Por último, se calcinó a 550°C por 6 h con una rampa de calentamiento de 1°Cmin^{-1}.

KIT-6. 12.3g de copolímero pluronic P123 fue disuelto en una solución de 434.4g de agua destilada y 22.2g de HCl, se dejó en agitación constante hasta que el P123 se disolvió por completo, posteriormente se agregaron 12.0g BuOH y permanece en agitación constante durante 1h a 35°C, después se agregó 31.2g de TEOS permaneciendo en agitación constante a 35°C durante 24h.

A continuación, la mezcla fue puesta bajo condiciones estáticas para el tratamiento hidrotermal a una temperatura de 100°C por 24h. Se filtró, se lavó y se secó a 100°C por 24 h. Por último, se calcinó a 550°C por 6 h con una rampa de calentamiento de 1°Cmin^{-1}.

2.2. Síntesis de catalizadores dopados con vanadio

El vanadio se incorporó en la SBA-16 y KIT-6 de acuerdo a la metodología presentada por Qinglong Liu, y colaboradores [9].

V-SBA-16 y V-KIT-6. En una solución A, 6.42g de copolímero F127 fue disuelto en una solución de 200g de agua destilada con 12.7g de HCl durante 1h a temperatura ambiente con agitación constante, una solución B se preparó disolviendo la cantidad de NH_4VO_3 para el porcentaje requerido en cada muestra (Tabla 1) en 108g de H_2O y se mezcló con la solución A, esa mezcla permaneció en agitación constante a 45°C durante 4h después se le agregó 19.31g de butanol (BuOH) y permaneció en agitación constante durante 1h a 45°C, posteriormente se agregó 30.5g de TEOS permaneciendo a una temperatura y agitación constante durante 24 h. A continuación, se ajustó a un pH igual a 5, después fue puesta bajo condiciones estáticas para el tratamiento hidrotermal a una temperatura de 100°C por 24h. Se filtró, se lavó y se secó a 100°C por 24 h. Por último, se calcinó a 550°C por 6 h con una rampa de calentamiento de 1°Cmin^{-1}. De igual forma se incorporó el vanadio en el KIT-6 siguiendo las mismas condiciones de síntesis que el KIT-6 sin el vanadio incorporado.

TABLA 1. Cantidad de NH_4VO_3 para la incorporación de vanadio.

Muestra (%V/Soporte)	Cantidad de NH_4VO_3 (g)
2.5V-KIT-6	0.438
2.5V-SBA-16	0.428
5V-KIT-6	0.876
5V-SBA-16	0.856
10V-KIT-6	1.7519
10V-SBA-16	1.7126

2.3. Condiciones de reacción

En cada experimento, se colocó una muestra de 200 mg de catalizador en el tubo del reactor con lana de cuarzo para ser pretratada con un flujo de gas que contenía N_2 y O_2 durante 60 minutos a 520° C. Después, se dio paso a la mezcla de reactivos a través del lecho del catalizador con un flujo total de 40 mLmin^{-1} (WHSV = 12,000 mLgcat^{-1} h^{-1}), contando con la relación molar de $C_3H_8/CO_2/N_2$=1:1:8 (WHSVpropano = 2.196 h^{-1}) a presión atmosférica.

Para decidir la temperatura óptima de la reacción, se realizó un barrido de temperatura con cuatro temperaturas diferentes entre 350 y 650º C y finalmente se buscaron resultados equilibrados entre conversión y selectividad para decidir qué temperatura se utilizaría en los siguientes experimentos.

Después, se llevó a cabo la reacción con 6 distintos catalizadores donde ahora la variación se encontraba en el soporte del catalizador y/o el contenido de Vanadio, manteniendo una temperatura fija de 520º C. Otras tres reacciones extras resultaron de los distintos blancos, una para el óxido de vanadio, otra para la KIT-6 y una última para la SBA-16.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Deshidrogenación oxidativa de propano (Actividad catalítica)

Para el barrido de temperatura, se probaron cuatro distintas temperaturas entre 350 y 650º C con la muestra 5V-SBA-16, Figura 1 y 2, donde es posible observar que tanto la conversión del propano como la selectividad, se benefician con el aumento de la temperatura, llegando a una conversión de casi 50% a 650º C, tomando una referencia de 120 min. En relación conversión-selectividad, se tiene que las mejores temperaturas de operación son a 520°C y 650°C.

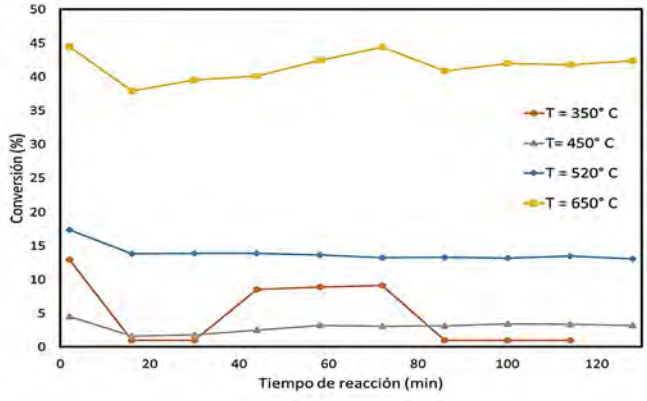


FIGURA 1. Conversión de la muestra 5V-SBA-16 con temperaturas de 350°C a 650°C.

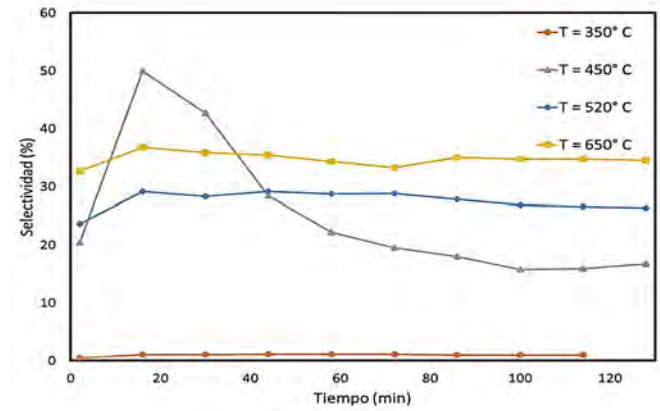


FIGURA 2. Selectividad de la muestra 5V-SBA-16 con temperaturas de 350°C a 650°C.

En la Figura 3 y 4 se muestra los resultados de reacción, conversión y selectividad del soporte KIT-6 con sus respectivos valores de vanadio incorporado incluyendo los dos blancos que consisten en el óxido de vanadio y el KIT-6 sin la incorporación de vanadio. El primer pico durante el 10V-KIT-6 se debe a que el reactivo se adsorbió sin producir nada más, por ello, la selectividad para este mismo punto, es cero. En la Figura 3 podemos observar que las mejores conversiones se presentaron en los catalizadores con 2.5 y 10% de Vanadio, realizando la comparación sus respectivas selectividades se puede concluir que el mejor catalizador es el que contiene 2.5% de vanadio. Con respecto a la Figura 4 la mejor selectividad es la del óxido de Vanadio podemos argumentar, que esto se debe a que el vanadio es la fase activa en la reacción y por ello, los resultados obtenidos para la selectividad son más eficientes. Para el KIT-6 podemos concluir que realmente el contenido de Vanadio agregado no lleva una tendencia respecto a la selectividad ni a la conversión, es decir, ninguna de éstas aumenta o disminuye respecto al contenido de Vanadio.

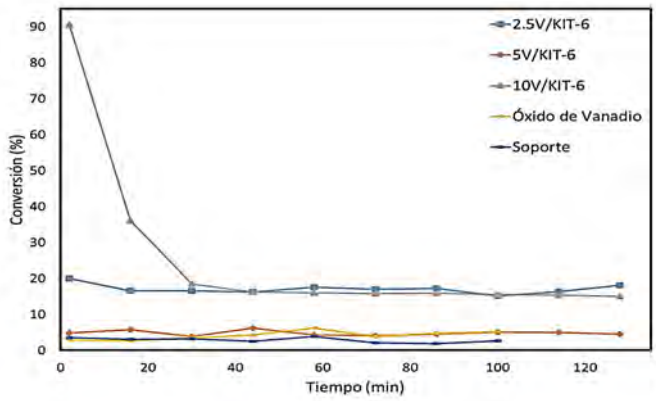


FIGURA 3. Conversión de V-KIT-6 Vs. El tiempo de reacción.

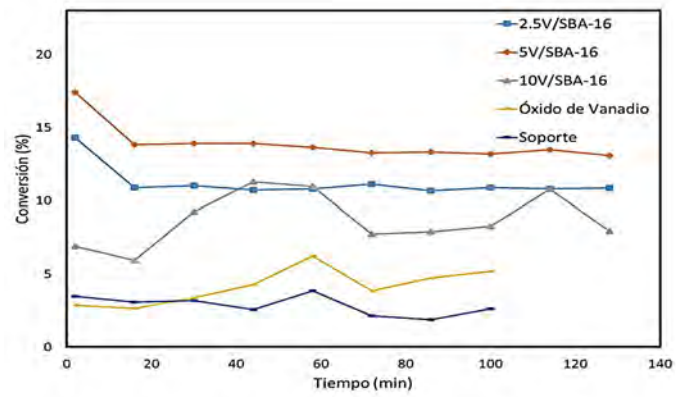


FIGURA 5. Conversión de V-SBA-16 Vs. El tiempo de reacción.

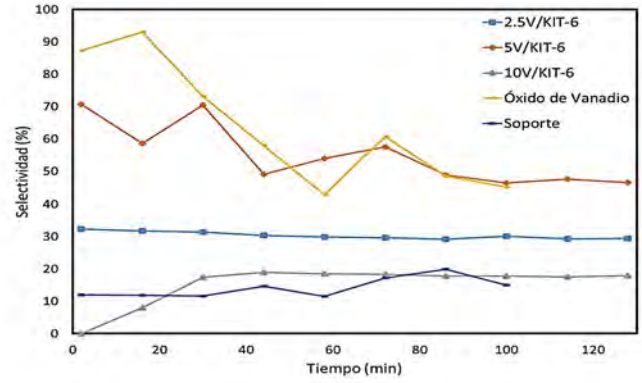


FIGURA 4. Selectividad de V-KIT-6 Vs. El tiempo de reacción.

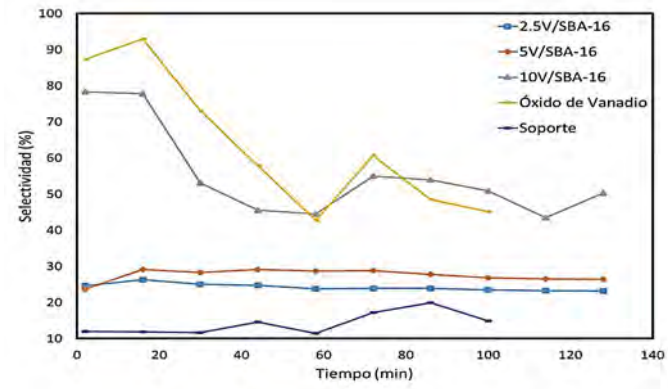


FIGURA 6. Selectividad de V-SBA-16 Vs. El tiempo de reacción.

En las Figuras 5 y 6 se muestran los resultados de reacción, conversión y selectividad del soporte SBA-16 con sus respectivos valores de vanadio incorporado incluyendo los dos blancos que consisten en el óxido de vanadio y el SBA-16 sin la incorporación de vanadio. La mejor relación entre conversión y selectividad en este caso fue la del catalizador con 5% de Vanadio; sin embargo, en la Figura 6 podemos ver la selectividad del catalizador con 10% de Vanadio supero a todas las demás, aproximándose a la del Óxido de Vanadio, ya que como se observa en la Figura 5 no logró estabilizarse, a pesar de esto aquí si podemos concluir que la selectividad hacia el propileno aumenta con respecto a la cantidad de Vanadio agregado.

3.2 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis

En la Figura 7 podemos observar el espectro UV-vis para los catalizadores de SBA-16 incorporados con las diferentes cantidades de Vanadio, que nos muestra las bandas de absorción características a 270 y 380nm aproximadamente, las cuales indican la presencia de dos tipos de especies V^{5+}, observando también que la especie con mayor cantidad presente es la especie V^{5+} octaédrica. Además, es posible detectar la presencia de cristales de V_2O_5 "bulk", debido a que en 450nm la banda aún tiene algo de intensidad. Se puede decir que la cantidad de ambas especies presentes va aumentando conforme la cantidad de Vanadio agregado.

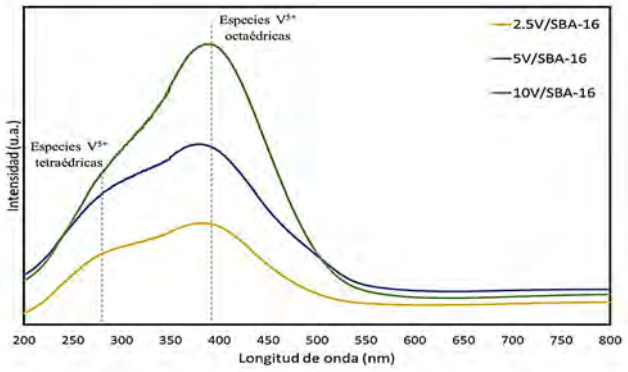


FIGURA 7. Espectro UV-vis para los catalizadores V-SBA-16.

En la Figura 8 podemos observar el espectro UV-vis para los catalizadores V-KIT-6 en dónde se encuentras dos bandas de adsorción de 280 y 340 nm correspondientes a la especie tetraédrica de V^{+5}, una tercera banda de 380 nm aproximadamente nos indica la presencia de especies V^{+5} octaédrica. Por el contrario de los catalizadores de V-SBA-16, estos catalizadores elevan su cantidad de V^{+5} conforme va disminuyendo el contenido de Vanadio agregado, además de que la presencia de V_2O_5 "bulk" es mayor; se podría decir que cuando se tiene KIT-6 como soporte, la cantidad de especies V^{+5} retenida será inversamente proporcional a la cantidad de NH_4VO_3 suministrada, es decir entre más Vanadio, mayor cantidad de V_2O_5 "bulk" al final de la síntesis.

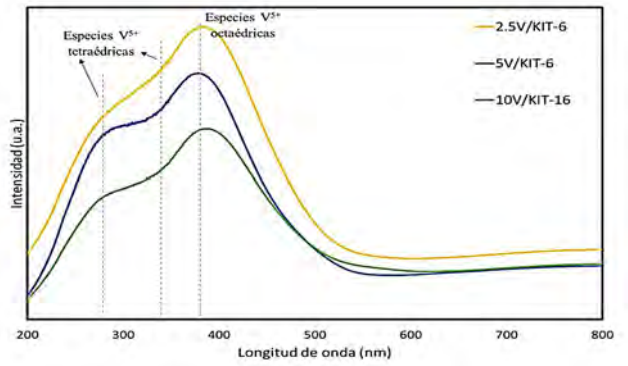


FIGURA 8. Espectro UV-vis para los catalizadores V-KIT-6.

3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y dispersión de rayos X (EDS)

Las morfologías de los catalizadores 5-SBA-16 y 5-KIT-6 pueden observarse en la Figura 9 (a y b), donde se revela un catalizador dopado y bien distribuido, dando oportunidad a muchas áreas de contacto y sitios activos para la adsorción y desorción de reactivos y productos. Además, se aprecia que el catalizador dopado en KIT-6 tiene partículas más dispersas en comparación al dopado en SBA16 y que ambos catalizadores cuentan con distintos tamaños de partícula y son irregulares.

Para verificar la composición elemental de la superficie del catalizador, se realizó un análisis del espectro de dispersión de energía (EDS) que se muestra en la Figura 9 (c y d), dónde se confirmó la presencia de especies de Vanadio dopadas en sílices.

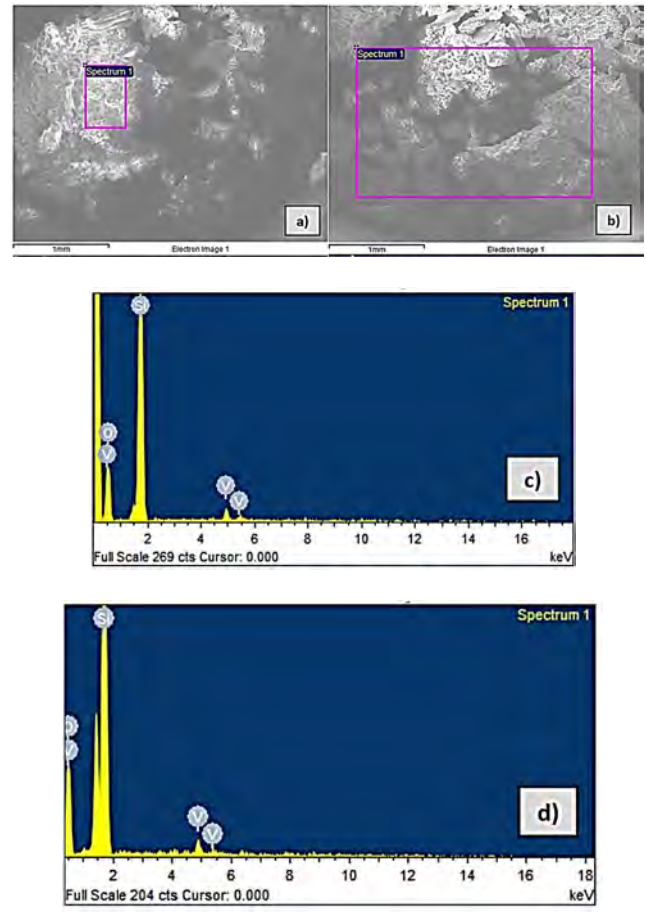


FIGURA 9. Imágenes SEM de a) 5V-SBA-16, b) 5V-KIT-6 e imágenes EDS de c) 5V-SBA-16 y d) 5V-KIT-6.

3.4 Difracción de rayos X (XRD)

Los gráficos obtenidos a partir de la difracción de rayos X se muestran en las Figuras 10 y 11 para ambos soportes con sus respectivos porcentajes de Vanadio. En ambas Figuras y en todos los catalizadores, se puede observar un pico bastante amplio a los 23° aproximadamente, el cual nos indica la presencia de SiO_2 amorfo. En la Figura 11 se pueden rescatar pequeños picos para la muestra 5% de Vanadio, pertenecientes al V_2O_5 en fase cristalina, además se puede detectar como la cantidad de Silicio presente en estas muestras es relativamente cercana. En la Figura 12, hay una variación muy evidente en la cantidad de SiO_2 amorfo presente en cada muestra, se observa con claridad como el contenido va disminuyendo mientras aumenta el contenido de Vanadio. Similar a las muestras de KIT-6, el V_2O_5 en su forma cristalina se hace presente únicamente en la muestra con 5% de Vanadio.

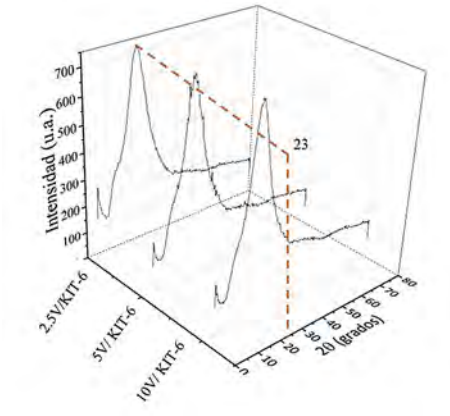


FIGURA 10. Patrones XRD de ángulo alto para los catalizadores V-KIT-6.

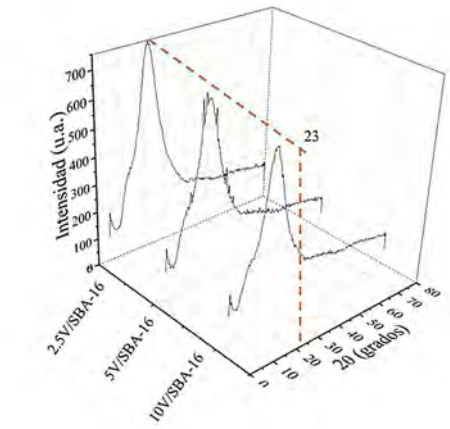


FIGURA 11. Patrones XRD de ángulo alto para los catalizadores V-SBA-16.

6. CONCLUSIONES

Una serie de catalizadores de sílice mesoporosa tipo SBA-16 y KIT-6 incorporados con diferentes cantidades de vanadio sintetizados mediante el método hidrotermal con ajuste de pH igual a 5, para su aplicación en la reacción de deshidrogenación oxidativa suave de propano demostraron que los soportes con la incorporación de vanadio tienen una mayor conversión en la reacción de DHOP que estando por si solos, el mejor catalizador fue el de 5V-SBA-16 debido a que gracias al XDR nos muestra que en este porcentaje es en el único que se hace presente el V_2O_5 en su forma cristalina.

AGRADECIMIENTOS

La autora G. Alejandra Flores Fernández agradece al Dr. Alfonso Talavera López por compartir sus conocimientos a quienes recurren a él, y siempre estar en la disposición de ayudar siendo un buen docente, asesor, y amigo.

REFERENCIAS

[1]. Sai Chen, Xin Chang, Guodong Sun, Tingting Zhang, Yiyi Xu, and Yang Wang, *Propane dehydrogenation: catalyst development, new chemistry, and emerging technologies*. (2021). 10.1039/d0cs00814a.

[2]. Samira Rostom and Hugo de Lasa. *Propane Oxidative Dehydrogenation on Vanadium-Based Catalysts under Oxygen-Free Atmospheres.* (2020). 10.3390/catal10040418.

[3]. James H. Carter, Takudzwa Bere, Jack R. Pitchers, Daniel G. Hewes, Bart D. Vandegehuchte, Christopher J. Kiely, Stuart H. Taylor and Graham J. Hutchings. *Direct and oxidative dehydrogenation of propane: from catalyst design to industrial application.* (2021). 10.1039/d1gc03700e.

[4]. Xiao Jiang, Lohit Sharma, Victor Fung, Sang Jae Park, Christopher W. Jones, Bobby G. Sumpter, Jonas Baltrusaitis, and Zili Wu. *Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene with Soft Oxidants via Heterogeneous Catalysis.* (2021). 10.1021/acscatal.0c03999.

[5]. Zhong-Yu Wang, Zhen-Hong He, Long-Yao Li, Shao-Yan Yang, Meng-Xin He, Yong-Chang Sun, Kuan Wang, Jian-Gang Chen and Zhao-Tie Liu. *Research progress of CO2 oxidative*

dehydrogenation of propane to propylene over Cr-free metal catalysts. (2022). 10.1007/s12598-021-01959-y.

[6]. Oliver Christian Gobin. *SBA-16 Materials: Synthesis, Diffusion and Sorption Properties*. (2006). 10.1080/17425247.2019.1575806.

[7]. Oliver C. Gobin, Ying Wan, Dongyuan Zhao, Freddy Kleitz, and Serge Kaliaguine. *Mesostructured Silica SBA-16 with Tailored Intrawall Porosity Part 1: Synthesis and Characterization.* (2006). 10.1021/jp0635765.

[8]. Freddy Kleitz, Franc¸ois Be´rube´, Re´my Guillet-Nicolas, Chia-Min Yang, and Matthias Thommes. *Probing Adsorption, Pore Condensation, and Hysteresis Behavior of Pure Fluids in Three-Dimensional Cubic Mesoporous KIT-6 Silica.* (2010). 10.1021/jp909836v.

[9]. Qinglong Liu, Jianmei Li, Zhen Zhao, Manglai Gao, Lian Kong, Jian Liua and Yuechang Weia. *Design, synthesis and catalytic performance of vanadium-incorporated mesoporous silica KIT-6 catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane to propylene.* (2016). 10.1039/c6cy00404k.

Gisselle Alejandra Flores Fernández. Estudiante de tiempo completo en la Maestría de Ciencias de la Ingeniería orientada en Ciencias Ambientales y Energías Renovables, en la Universidad Autónoma de Zacatecas, México. Enfocada en la catálisis heterogénea.
Laboró como analista de laboratorio en Actlabs México en el área de vía húmeda para el análisis de multi-elementos en muestras geológicas, realizando gravimetrías para la determinación de oro, además de llevar a cabo las digestiones totales y parciales en medio ácido de las muestras para la determinación de multi-elementos por medio del espectrofotómetro de absorción atómica (AAS) e ICP.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-140

Deshidrogenación de propano hacia propileno con catalizadores de Pt-Sn soportados en titanosilicatos mesoporosos: efecto del contenido del titanio

D. Zamarrón Ortiz[1,*], J.P. Ruelas-Leyva[2], L. Alvarado Perea[1,3], G.A. Fuentes[4], F. González García[4], A. Talavera-López[1,3]

[1]Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma de Zacatecas, Ramón López Velarde 801, Zacatecas, Zacatecas, 98000, México
[2]Facultad de Ciencias Químico Biológicas, Universidad Autónoma de Sinaloa, Culiacán, Sinaloa, México
[3]Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Carretera Villanueva-Zacatecas. La Escondida, Zacatecas, Zacatecas, 98610, México
[4]Departamento de Procesos e Hidráulica, Divisipon de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Ciudad de México, CDMX, México

Autor de Correspondencia: Daniel Zamarrón Ortiz (e-mail: danielzamarronortiz@gmail.com).

RESUMEN En esta propuesta de investigación se trata el tema de deshidrogenación de propano para producir propileno usando catalizadores de Pt-Sn con soportes de titanosilicatos, designados como Pt-Sn/Ti-SBA-16 y Pt-Sn/Ti-KIT-6. Se estudia el efecto que tiene cambiar las proporciones molares de titanio (Ti/Si) debido a que, en los catalizadores de metales soportados el soporte juega un papel crucial en la geometría y estructura del catalizador para optimizar el desempeño del mismo. Se sintetizaron catalizadores bimetálicos de Pt-Sn por el método de impregnación incipiente con diferentes contenidos de Ti en el soporte (Ti/Si = 5.9, 13 y 16%). El objetivo de este proyecto fue desarrollar las síntesis de los catalizadores de Pt-Sn con distinto contenido de Ti para mejorar el desempeño de los catalizadores actuales que hay para la deshidrogenación de propano y monitorear la salida de reactivos y productos en cada reacción de deshidrogenación utilizando un micro reactor de cuarzo conectado en linea a un cromatógrafo de gases para cuantificar la conversión y selectividad de la reacción.

PALABRAS CLAVE: Deshidrogenación de propano, titanosilicatos, relación molar Ti/Si, selectividad, conversión

1. INTRODUCCIÓN

Con la creciente demanda de propileno, las tecnologías de producción de este, incluyendo la deshidrogenación directa y la deshidrogenación oxidativa de propano, han atraído gran atención en los últimos años. En concreto, la deshidrogenación directa de propano a propileno se considera uno de los métodos más prometedores de producción de propileno, ya que se trata de una técnica específica que produce exclusivamente propileno en lugar de una mezcla de productos.

La reacción de deshidrogenación de propano es uno de los métodos más importantes para producir propileno y los catalizadores de Pt-Sn son empleados en la reacción debido a la alta actividad y selectividad del Pt hacia el propileno. En los catalizadores de Pt-Sn, las propiedades de estructura y superficie se ven afectadas por el soporte y aditivos metálicos ya que estos pueden afectar directamente el rendimiento y estabilidad del catalizador [1]. El propileno es una de las materias primas más importantes para la fabricación de numerosos productos industriales como la acroleína, el polipropileno, la acetona, el poliacrilonitrilo y el óxido de propileno.

Los procesos industriales tradicionales para la producción de propileno son el craqueo catalítico fluido y el caqueo al vapor de nafta y gasóleos ligeros.

Con el rápido consumo de energía de origen fósil, los métodos tradicionales de producción de propileno no pueden satisfacer la creciente demanda de propileno, además de que los combustibles fósiles promueven la emisión de gases de efecto invernadero [2].

El desarrollo de un método eficiente y económico de producción de propileno es, por tanto, de gran importancia. En los últimos años, se han realizado esfuerzos considerables para desarrollar nuevos métodos eficaces de produccion de propileno como la deshidrogenación del propano, la conversión del metanol en olefinas y la conversión de Fischer-Tropsch en olefinas.
Entre estos métodos, la técnica de deshidrogenación de propano se ha considerado uno de los más prometedores para la producción de propileno, ya que se trata de un método puntual que produce solamente propileno.

2. EXPERIMENTAL

Síntesis: Las sílices puras de SBA-16 y KIT-6 se realizaron por el método reportado por Kleitz y col [3].
La impregnación del titanio a las sílices se realizó mediante la inserción del titiano de los poros ya formados con un agente quelante con relaciones molares teóricas de Ti/Si de 5.9%, 13% y 16%.
La fase activa y el promotor Pt-Sn (1-1) fueron depositados mediante impregnación incipiente con sus respectivos precursores de Pt y Sn [4].

Caracterización: Se realizaron pruebas de espectroscopía UV-Vis en un espectrofotómetro Agilent Cary 5000 equipado con una celda Praying Mantis, donde las muestras serán en el espectro de absorción en un rango de 2500 hasta 200 nm para observar transiciones electrónicas.

Los soportes sintetizados fueron analizados por DRX-BA (difracción de rayos X de bajo ángulo (0.5-7°)) en un difractómetro Bruker D8 Advanced. Previo a la reacción se realizó este análisis para determinar la estructura de la red cristalina de los soportes, así como su permanencia tras el injerto, deposición e impregnación de los metales, con un tamaño de paso de 0.03°.

Para conocer las morfologías de los catalizadores sintetizados se aplicó la técnica de miscroscopía elextrónica de barrido (SEM) y de manera simultánea se utilizó la dispersión de rayos X (EDS) para conocer el porcentaje de cada compuesto. Para ambas técnicas se utilizó un Hitachi SU1520.

Pruebas catalíticas: El sistema de reacción consistió en un micro reactor de cuarzo de 12.6 mm de diámetro y 44 cm de largo con un disco poroso de cuarzo donde se colocó el lecho fijo con 150 mg del catalizador. Inicialmente se aplicó un pre-tratamiento de reducción con un flujo de H_2 de 20 ml/min y una rampa de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 520 °C donde se mantuvo por 2 h. Una vez terminado el pre-tratamiento, el flujo de gas se cambiará por la mezcla reactiva consistente en 13 ml/min de C_3H_8, 2.2 ml/min de H_2 y 135 ml de N_2, con un flujo total de 150 ml/min a una velocidad espacial de 9.5 h^{-1}.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 corresponde al espectro UV-Vis de los materiales impregnados en el soporte SBA-16, el cual muestra bandas de absorción características aproximadamente a los 270 nm y 380 nm. Al tener picos grandes, es decir, donde el espectro de absorción es más amplio (320-340 nm) se indica la presencia de los soportes de Ti-Si, donde se forman pequeños grupos de TiO_2 en fase anatasa pentacoordinados que podrían atribuirse a la formación de enlaces químicos Ti-O-Ti durante el proceso de calcinación. Además se observa que el catalizador de Pt-Sn/Ti-SBA.16 (13%) es el que tiene mayor intensidad.

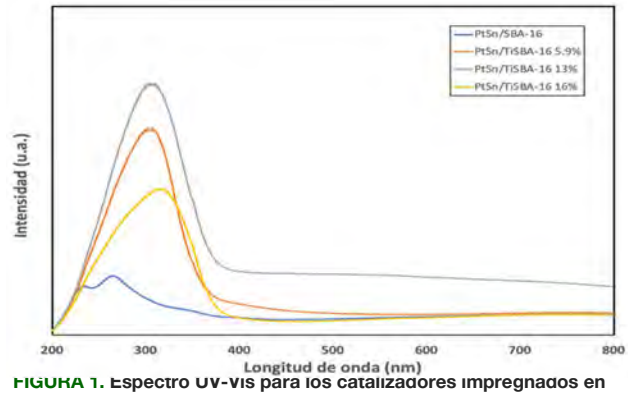


FIGURA 1. Espectro UV-Vis para los catalizadores impregnados en SBA-16

En la figura 2 tenemos el espectro UV-Vis de los distintos catalizadores impregnados en el soporte KIT-6 donde se muestran bandas intensas centradas en 370 nm aproximadamente, las cuales se pueden atribuir a la presencia de titanio con una geometría de carácter tetraédrica. Se puede observar también que la intensidad de absorción aumenta con el aumento del contenido del titanio.

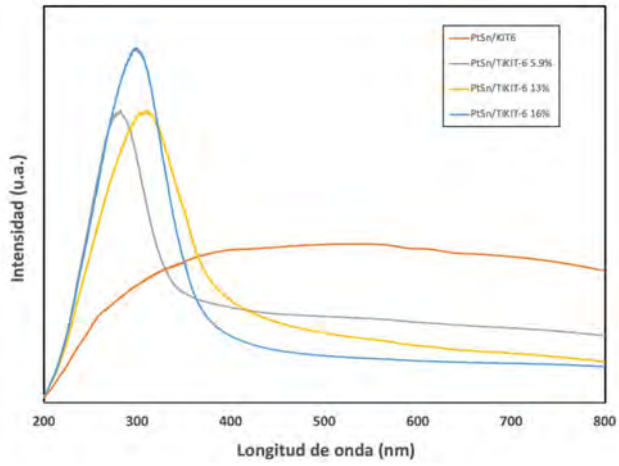


FIGURA 2. Espectro UV-Vis para los catalizadores impregnados en KIT-6

Los gráficos obtenidos en la caracterización por difracción de rayos X se muestran en las figuras 3 y 4 para las diferentes variantes de los catalizadores. Se puede observar que para ambos gráficos los picos más pronunciados para cada catalozador se aprecian aproximadamente entre los 20 y 30°, estos picos los podemos atribuir a la presencia del óxido de silicio amorfo, es decir, que los sólidos no tienen una estructura ordenada

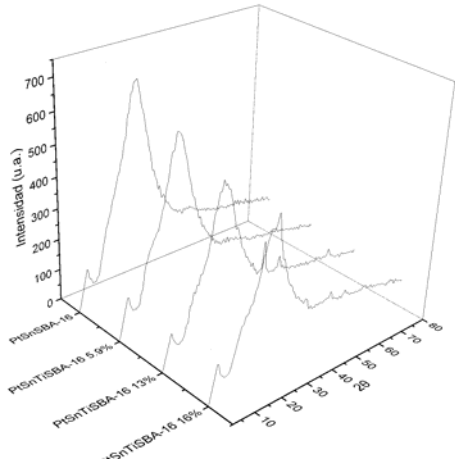


FIGURA 3. Patrones DRX de ángulo alto para los catalizadores con distina relación Ti/Si impregnados en SBA-16

En la figura 4 se muestran los patrones de difracción de ángulo alto de los catalizadores de Pt-Sn impregnados en KIT-6. En estos casos no se observa evidencia de particulas soportadas en el catalizador, esto se debe posiblemente a que el tamaño de las partículas es tan pqueño que está por debajo del límite de detección.

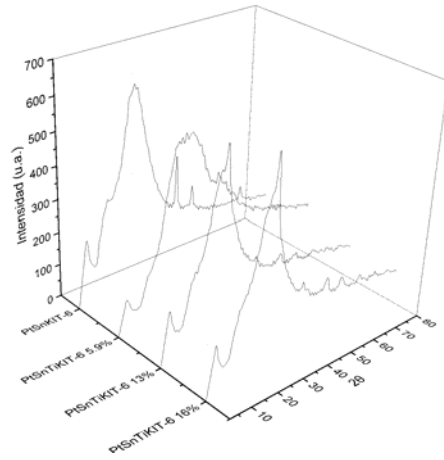


FIGURA 4. Patrones DRX de ángulo alto para los catalizadores con distina relación Ti/Si impregnados en KIT-6

Las figuras 5c y 5d muestran las morfologías de los catalizadores de Pt-Sn/Ti-SBA-16 sintetizados con una relación Ti/Si= 5.9% y 13% donde se revela un catalizador impregnado y bien distribuido, lo que da a lugar a muchas áreas de contacto y de sitios activos para la adsorción y desorción de los reactivos y productos en la reacción.

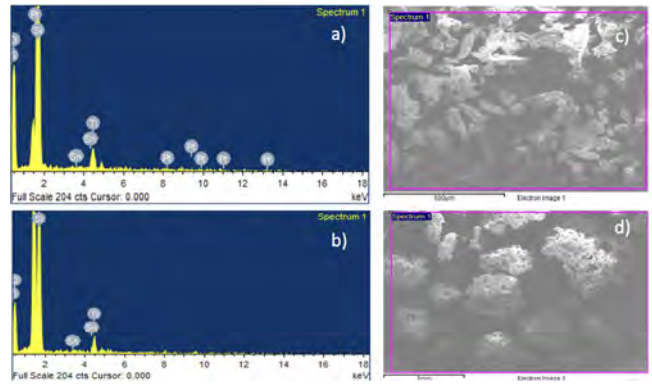


FIGURA 5. Imágenes EDS de a) Pt-Sn/Ti-SBA-16 13%, b) Pt-Sn/Ti-SBA-16 5.9% y SEM de c) Pt-Sn/Ti-SBA-16 13%, d) Pt-Sn/Ti-SBA-16 5.9%

De igual modo, para verificar la composición elemental superficial del catalizador, también se realizó un análisis del espectro de dispersión de energía (EDS), figuras 5a y 5b, donde se confirma la presencia de las especies Pt-Sn y Ti impregnadas en las sílices.

En las figura 6 se muestran las morfologías de los catalizadores de Pt-Sn/Ti-KIT-6 sintetizados con las mismas relaciones molares que el SBA-16 donde se observa el mismo comportamiento anteriormente explicado. Si comparamos las morfologías, las partículas de los catalizadores con SBA-16 son más dispersas a comparación de las de KIT-6.

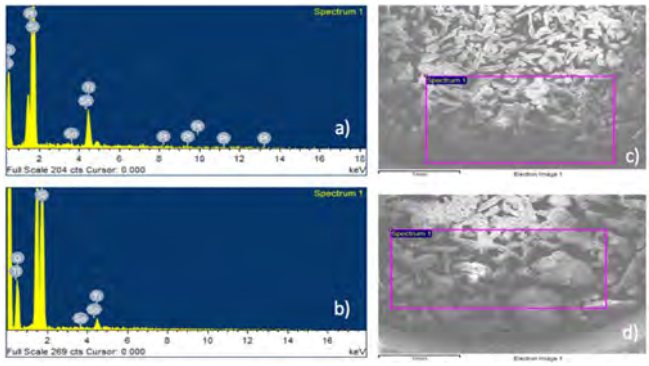


FIGURA 6. Imágenes EDS de a) Pt-Sn/Ti-KIT-6 13%, b) Pt-Sn/Ti-KIT-6 5.9% y SEM de c) Pt-Sn/Ti-KIT-6 13%, d) Pt-Sn/Ti-KIT-6 5.9%

Los resultados de las pruebas catalíticas se muestran en las figuras siguientes. La figura 7 contiene la evolución del porcentaje en la conversión de propano con el paso del tiempo en los catalizadores impregnados en KIT-6.

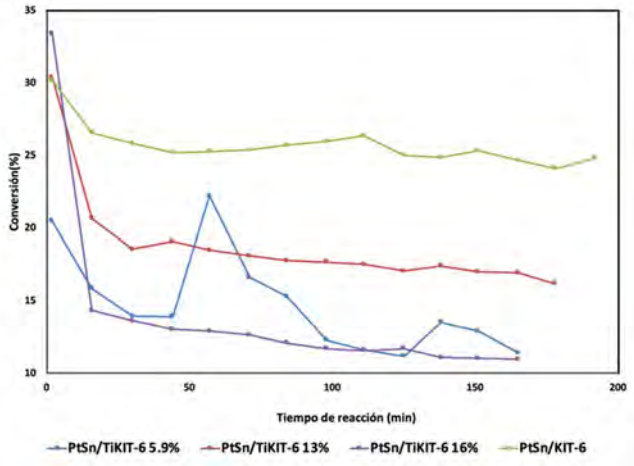
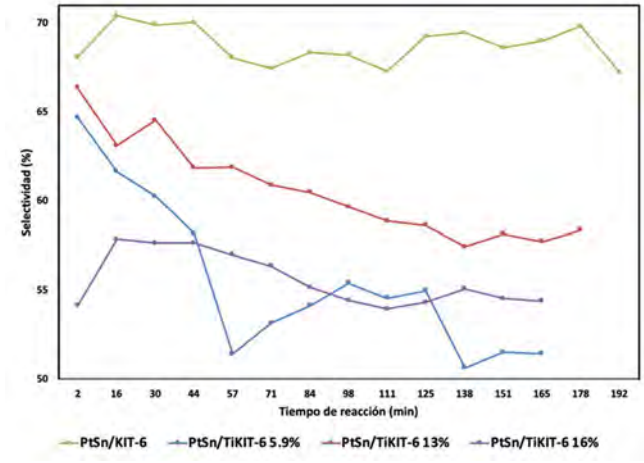


FIGURA 7. Gráfico conversión de propano vs tiempo de reacción para los catalizadores impregnados en KIT-6

La conversión que más alta se obtuvo fue para el catalizador con relación molar de Ti/Si=13%. Por otro lado, la conversión más baja fue para el catalizador con 13% de relación, aunque en primera instancia la conversión fue relativamente alta antes de que se lograra la estabilidad con el paso del tiempo.

En la figura 8 se muestra el gráfico de selectividad contra el tiempo de reacción para los catalizadores impregnados en KIT-6. El catalizador con mayor porcentaje de selectividad fue el de la relación molar de 13%, mientras que la selectividad más baja corresponde al de la relación de 16%, lo que nos indica que no existe una tendencia respecto a la relación molar de Ti/Si, es decir, la selectividad no aumenta



o disminuye dependiendo de la cantidad de Ti/Si.

FIGURA 8. Gráfico selectividad de propileno vs tiempo de reacción para los catalizadores impregnados en KIT-6

En la figura 9 se muestran las conversiones obtenidas de los catalizadores impregnados en SBA-16 con diferentes relaciones molares de Ti/Si. Se muestra que la mayor conversión se dio nuevamente en el catalizador con relación molar de 13%.

A diferencia de los catalizadores de KIT-6, en este caso, todas las conversiones se mantuvieron estables a lo largo del tiempo donde ocurrió la reacción.

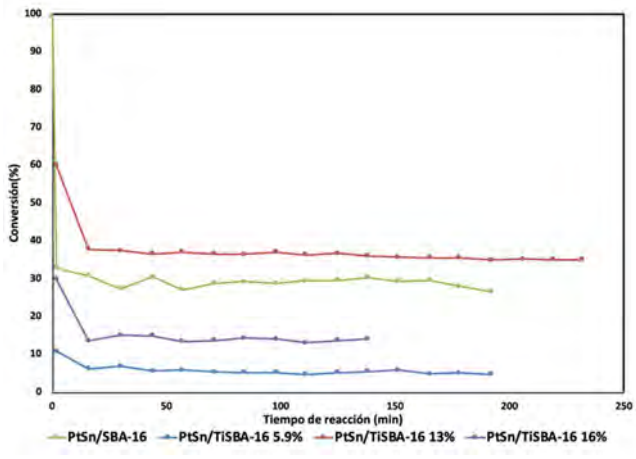


FIGURA 9. Gráfico conversión de propano vs tiempo de reacción para los catalizadores impregnados en SBA-16

Los resultados de la selectividad en los catalizadores SBA-16 se encuentran en la figura 10 donde vemos que el catalizador con menor selectividad es el de Ti/Si=16% y la mayor selectividad se obtuvo en el catalizador Pt-Sn/Ti-SBA-16. Nos podemos dar cuenta nuevamente que la selectividad no sigue una tendencia respecto a la cantidad de Ti/Si agregado.

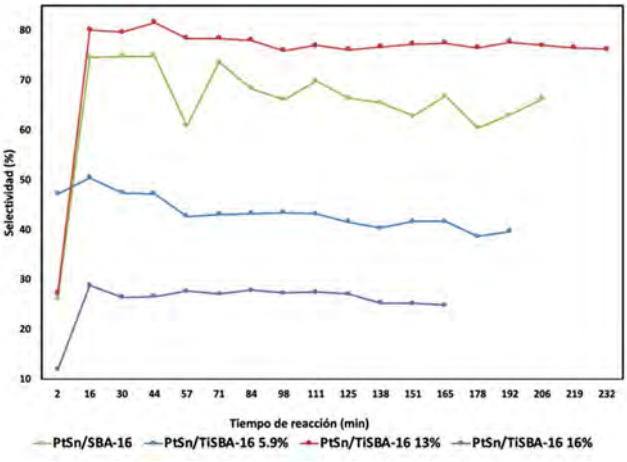


FIGURA 10. Gráfico selectividad de propileno vs tiempo de reacción para los catalizadores impregnados en SBA-16

Estos resultados nos muestran como los catalizadores de Pt-Sn impregnados en titanosilicatos mesoporosos si son aptos para la deshidrogenación de propano para la obtención de propileno.

4. CONCLUSIONES

- Existe un efecto aglomerativo de Sn sobre las partículas de Pt soportadas en la sílice mesoporosa tridimensional KIT-6 que depende del contenido de Sn, contraria a lo reportado para el soporte bidimensional SBA-16. En particular, la conectividad de los silicatos mesoposos es crucial para la estabilidad y selectividad catalíticas.
- El aumento en la carga de platino no induce un aumento significativo en la actividad del catalizador
- Se eligieron los métodos de síntesis del soporte y de los catalizadores más óptimos con la revisión y consulta de diferentes bibliografías.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Zacatecas, que es mi máxima casa de estudios donde se realizaron síntesis y experimentos de este trabajo.
A la universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa por prestarnos los equipos de caracterización y el cromatógrafo de gases.
Al instituto de Energías Renovables de la UNAM por permitirnos realizar la caracterización de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Dispersión de Rayos X (EDS).

REFERENCIAS

Artículos

[1]. Tong, Q. *et al.* Design and synthesis of the honeycomb PtSnNa/ZSM-5 monolithic catalyst for propane dehydrogenation. *Applied Organometallic Chemistry* **34**, e5380, doi:10.1002/aoc.5380 (2020).

[2]. Ruthwik, N., Kavya, D., Shadab, A., Lingaiah, N. & Sumana, C. Thermodynamic analysis of chemical looping combustion integrated oxidative dehydrogenation of propane to propylene with CO2. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification 153, 107959, doi:https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107959 (2020).

[3]. F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryoo, *Chemical Communication*, (2003) 2136.

[4]. Santhosh Kumar, M., Chen, D., Holmen, A. & Walmsley, J. C. Dehydrogenation of propane over Pt-SBA-15 and Pt-Sn-SBA-15 : Effect of Sn on the dispersion of Pt and catalytic behavior. Catalysis Today 142, 17-23, doi:https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.002 (2209).

Daniel Zamarrón Ortiz. Egresado del programa de Ingeniería Química y estudiante de tiempo completo del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Ciencias Ambientales y Energías Renovables con un enfoque en catálisis heterogénea de la Universidad Autónoma de Zacatecas.

International Energy Conference

September, 2023

ID: IEC2023-141

Forecasting model for electricity demand in wholesale electricity market in Mexico

J.M. Gámez Medina[1], J. De la Torre[1], F.E. López Monteagudo[1], L. del C. Ríos Rodríguez[2], L. Ruvalcaba Arredondo[2], J.M. Rivas Martínez[1] AND D. Esparza[1]

[1] Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma de Zacatecas, Carr. Zacatecas – Guadalajara km. 6 Ciudad Universitaria Campus Siglo XXI, Zacatecas, Zacatecas, 98160, México

[2] Unidad Académica de Docencia Superior, Universidad Autónoma de Zacatecas, Torre de Posgrados 2, Preparatoria S/N, Progreso, 98060 Zacatecas, Zacatecas, México

Corresponding author: J. De la Torre (e-mail: jorgetorre@uaz.edu.mx).

ABSTRACT This paper presents a comparison of two models for predicting electricity demand in Mexico's wholesale electricity market. The first model utilized belongs to the category of classic statistical models called Seasonal Autoregressive Integrated Moving Average (SARIMA), while the second model, known as the Light Gradient Boosting Machine (LGBM), is based on decision trees (DT) from the field of Machine Learning. Electricity demand data were obtained from the public database of the Energy Control Center (CENACE) for a defined period between the years 2018 and 2022. The first three years of the database were used for training the models, while the last year (2022) was used for validation. For the SARIMA model, the AUTOARIMA Python library was used for hyperparameter optimization, while for the LGBM model, the hyperparameters were optimized using the OPTUNA library in Python. Lastly, the results of the predictions were compared using statistical metrics of Mean Absolute Percentage Error (MAPE), Mean Absolute Error (MAE), Root Mean Square Error (RMSE), and the coefficient of determination (R2). It was observed that the SARIMA model performed significantly worse than the LGBM model. This suggests that electricity demand can be efficiently modeled and predicted using an LGBM model, which has the advantage of requiring less data preprocessing and is less computationally demanding than the SARIMA model and other Deep Learning models proposed in the literature.

INDEX TERMS Wholesale electricity market, forecast, machine learning, electricity demand.

I. INTRODUCTION

The accurate prediction of electricity demand (EDF) holds significant importance within wholesale electricity markets due to the inherent inability to store generated electrical energy, thereby necessitating consumption in real-time. Such precision becomes essential to avert any excess or deficit in supply, which could lead to severe system failures. Thus, the development of a meticulous forecast model holds paramount significance for various stakeholders within the market. This influence extends directly to the operational, financial, and regulatory aspects of the overarching energy ecosystem.

For instance, electricity producers and suppliers stand to gain by aligning their production capabilities with precisely projected demand, thereby circumventing wasteful overproduction or underproduction scenarios and subsequently minimizing resource consumption and costs. In a similar manner, accurate demand forecasts empower distributors and grid operators to anticipate fluctuations in load, thereby orchestrating network operations adeptly. By averting grid congestions, equipment malfunctions, and the specter of power outages, these entities effectively mitigate operational risks. Regulatory authorities and policymakers also derive benefits from precise EDF, as it provides invaluable insights into forthcoming energy consumption patterns. These insights facilitate the formulation of effective market mechanisms, the promotion of energy efficiency programs, and the encouragement of sustainable energy practices. Notably, the end consumers indirectly benefit from

stabilized electricity prices, reduced price volatility, and assured energy availability.

However, predicting electricity demand presents challenges due to the distinct timeseries behavior across different markets, further influenced by the intricate variations in demand patterns stemming from the electricity generation mix within each market. In the realm of EDF, prevailing literature has conventionally employed two categories of models [1]. The first category employs traditional statistical techniques, with Seasonal Autoregressive Integrated Moving Average (SARIMA) being a prominent exemplar. Notably, SARIMA's susceptibility to random data disturbances significantly constrains its implementation. The second category encompasses contemporary models founded on artificial neural networks (ANN), machine learning (ML), and/or deep learning (DL). Nevertheless, the interpretability and computational overhead associated with ANN and DL models pose challenges. Furthermore, it is pertinent to observe that both categories of EDF models have predominantly focused on end-user levels rather than the interconnection nodes of the system, with predictions centered on discrete points.

This emphasis on point predictions carries inherent limitations, as it offers singular deterministic values that frequently neglect the dynamic nature of energy consumption patterns. Such oversight can culminate in unforeseen supply-demand imbalances, potentially leading to grid congestion, voltage oscillations, and even blackouts. The challenges of grid stability are exacerbated with the integration of intermittent and weather-dependent renewable energy sources. Financially, a model based on point predictions lacks the capacity to incorporate uncertainties influencing revenue generation and cost management. Consequently, suboptimal resource allocation, inefficient power generation scheduling, and missed avenues for profit optimization can emerge. Hence, it is imperative to account for uncertainties in electricity demand to promote a reliable forecast model.

In recent years, the Conformal Prediction (CP) [2] has garnered significant attention within energy forecast models. Notably, this method has not been harnessed for electricity demand forecast, thereby presenting a novel avenue. CP facilitates the derivation of prediction intervals, thereby encompassing both the best and worst scenarios for electrical demand. This inclusion empowers users to make informed decisions, thereby augmenting the efficacy of decision-making processes.

There are several market structures for the generation, transmission, and distribution of electric energy worldwide. Generally, these can be classified into four major types [3]: the monopoly scheme, the scheme of intermediary companies for the buying and selling of electricity, the wholesale market scheme, and finally, the scheme of both a wholesale and retail electricity market.

In the case of Mexico, as seen in Figure 1, the wholesale electricity market (MEM) has transitioned from a monopolistic scheme, in which only the public entity known as the Federal Electricity Commission (CFE) had exclusivity over the generation, transmission, and distribution of electricity, towards a wholesale market scheme. Currently, in addition to the CFE, there are several independent electricity producers who can offer the electricity produced to the grid, and a regulatory entity (CENACE). The duties and responsibilities of CENACE are clearly defined in Article 5 of the official federal journal published on November 3, 2005 [4], where it states: "CENACE is responsible for the planning, direction, supervision, coordination, and control of the dispatch and operation of the SEN (National Electricity System), its scope of action includes all generator units interconnected to the SEN, from Permit holders, Luz y Fuerza del Centro, as well as the Commission itself and other companies and their interconnections at any voltage level. A coordinating function will be carried out at voltage levels lower than 69 kV that do not constitute interconnection points".

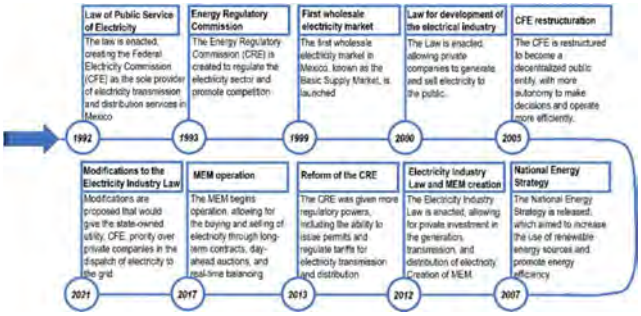


FIGURE 1. Major changes in wholesale electrical market in Mexico since 1992 to date. Independent electricity producer status is fairly recent (2017).

The Wholesale Electricity Market (MEM) in Mexico consists of four modalities: the short-term (spot) energy

market, the power balance market, the clean energy certificates market, and the auction for financial transmission rights. Furthermore, the spot market is divided into two modalities referred to as the day-ahead market (MDA) and the real-time market (MTR). The structure of the MEM is shown in Figure 2.

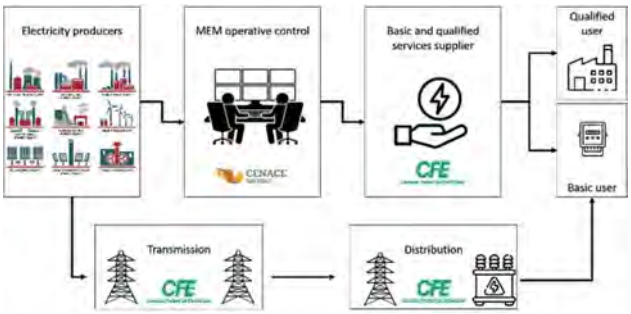


FIGURE 2. Actual structure of Mexico's wholesale electricity market.

The flowchart in Figure 2 highlights the importance of having an accurate demand forecast for both participants of the Wholesale Electricity Market (MEM) and the regulatory entity (CENACE).

This paper undertakes an assessment of various demand prediction models within the Mexican Energy Market (MEM), utilizing data sourced from the publicly available database of CENACE. Notably, this evaluation is particularly pertinent in the context of the "Congreso Internacional de Energía - 2023" (CIE-2023), as it addresses a spectrum of important themes comprising energy policies, sustainability, and energy efficiency. The resulting structure of this paper is as follows: Section I provides a concise introduction, delineating diverse methodologies for forecasting electricity demand and explaining their significance within wholesale electricity markets. Section II explains the details of two forecast models—SARIMA and Light Gradient Boosting Machine (LGBM)—proposed for EDF within our study. Alongside, the statistical metrics utilized for the evaluation of these models are explicated.

In Section III, we show our findings, indicating that a Machine Learning (ML) model based on decision tree algorithm, specifically the LGBM, gives several noteworthy advantages. Notably, LGBM demonstrates superior computational efficiency compared to traditional methodologies like SARIMA and exhibits lesser complexity than models based on Deep Learning (DL). Moreover, we explain how, in conjunction with a CP technique, LGBM facilitates the derivation of prediction intervals that align with the state-of-the-art standards reported in the literature.

Finally, Section IV involves a comprehensive discussion of the outcomes, offering a perspective on the practicality of deploying the LGBM model by leveraging the innovative framework of CP. Furthermore, this section suggests paths for future exploration, suggesting aspects that require deeper investigation in subsequent research works.

II. Materials and Methods

Electricity demand data in the MEM were obtained from CENACE's public database [5]. These data were processed before being used in the proposed models, first carrying out a resampling to get the demand data per day instead of per hour. Subsequently, for the SARIMA model, a data scaling normalization was carried out, which is essential for improving performance. The next step was to split the data into the training set (5 years) and the test set (1 year). The hyperparameters of each model were then adjusted using the previously defined training data. The models were then validated using the test data and the CP method, thus obtaining the prediction data along with the interval corresponding to each value, and finally, error metrics were calculated to compare the results.

A. SARIMA Model.

Alongside ANN-based models, ARIMA-based models are among the most used in the literature for making predictions of electricity demand at the wholesale market level [6]–[8]. The SARIMA model is a form of regression analysis that measures the influence of one or several independent variables on a dependent variable, taking into account seasonal components. The goal of the model is to predict future values of electricity demand by examining the differences between the series values rather than the actual values. The model's adjustment parameters were calculated using the auto-arima library for Python followed by a manual model fine-tuning process. These calculated parameters are described in Table 1.

B. LGBM Model.

Decision tree-based models have been relatively underutilized in predicting electricity demand and have primarily focused on end-user level schemes [9], [10]. The

adjustment parameters for this model are very diverse and are described in detail in reference [11]. Table 2 only shows the main parameters used in this work that allow a good fit of the model.

C. Statistical Metrics.

For model evaluation in the literature, the Mean Absolute Percentage Error (MAPE) along with the Root Mean Square Error (RMSE) are mainly used. Additionally, the Mean Absolute Error (MAE) and the Coefficient of Determination (R2) are also reported. Each error metric is defined by the following expressions:

$$MAE = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|y_i - \hat{y}_i\right| \quad (1)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(y_i - \hat{y}_i\right)^2} \quad (2)$$

$$MAPE = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i}\right| \quad (3)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum\left(y_i - \hat{y}_i\right)^2}{\sum\left(y_i - \bar{y}_i\right)^2} \quad (4)$$

Where:

y_i = Actual values

$\hat{y}_i$ = Predicted values

$\bar{y}_i$ = Average values

III. Results

For the SARIMA model, the parameters indicated in Table 1 were used.

TABLE 1. Tunning parameters for SARIMA model

Parameter	Description	Value
p	Trend autoregression order	1
d	Trend difference order	1
q	Trend moving average order	2
P	Seasonal autoregressive order	1
D	Seasonal difference order	1
Q	Seasonal moving average order	3
M	Number of time steps for a single seasonal period	7

The result of the prediction generated with the SARIMA model compared to the measured and reported electricity demand values by CENACE for the year 2022 is shown in Figure 3.

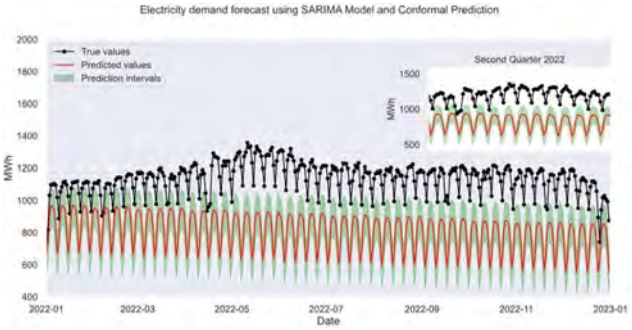


FIGURE 3. Actual electricity demand data compared to predicted values using SARIMA model along with prediction intervals. Inset figure shows the period between April and July 2022 where prediction model showed the worst performance.

For the LGBM model, the parameters indicated in Table 2 were used.

TABLE 2. Hyperparameters tunning for LGBM model

Parameter	Value
objective	regression
metric	mse
linear_tree	True
n_estimators	4286
learning_rate	0.239
max_depth	1
num_leaves	4750
max_bin	170
min_child_samples	95
random_state	101

The result of the prediction generated with the LGBM model compared to the measured and reported electricity demand values by CENACE for the year 2022 is shown in Figure 4.

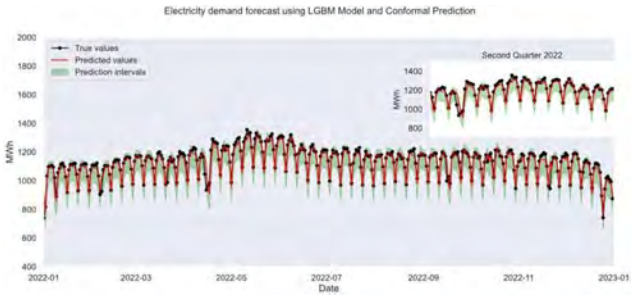


FIGURE 4. Actual electricity demand data compared to predicted values using LGBM model along with prediction intervals. Inset figure shows the same months depicted in the inset of figure 3 (April and July 2022) for comparison purposes.

Table 3 shows the values of the different statistical metrics calculated for both models.

TABLE 3. Statistical metrics for the two models analyzed in this work

Model	Metric	Value
LGBM	MAE	21.54
	RMSE	32.07
	MAPE	1.95
	R^2	0.89
SARIMA	MAE	328.29
	RMSE	345.27
	MAPE	28.85
	R^2	-11.15

Table 3 indicates that the SARIMA model's predictions yield significantly higher error values compared to the LGBM model. Indeed, the coefficient of determination for the SARIMA model returns a negative value, suggesting that this model fails to accurately capture the data series' temporal variations. The large variance of the model's residuals further implies that it's unsuitable for predicting electricity demand. Figures 3 and 4 display comparative plots for both models, thereby substantiating the significant challenges the SARIMA model encounters in correctly predicting electricity demand, particularly in the year's second quarter (between April and July 2022), this could be explained by the fact that SARIMA model assumes that the data follows a specific stochastic process, and its accuracy can be impacted if those assumptions are not met. Therefore, as observed from figure 3 there are temporary variations overlapped to seasonal variations in this timeseries and SARIMA model might struggle to capture them effectively. Conversely, the LGBM model's prediction intervals encompass the actual values throughout the entire period, thus establishing its superiority over the SARIMA model in this specific context.

Additionally, it can be noticed that LGBM model has relatively low error values (MAPE value of 1.49% and RMSE of 32.07) as well as a value of 0.89 for the coefficient of determination. Considering that in the literature the reported MAPE value for complex models (DL and hybrid) ranges between 0.4% and 3% [12], the MAPE value obtained in our case study is within this range, confirming that this model can be reliably used for the prediction of electricity demand in Mexico's MEM.

Table 4 shows the comparative evaluation of the MAPE error obtained with the LGBM model compared to other models used by other working groups for different electric markets [13]–[15], as well as compared to a model called Naïve, one of the simplest prediction models and which considers the current value as if it were the predicted value for the next period without considering any other adjustment of factors. This model is widely used as a benchmark for more advanced prediction models.

TABLE 4. LGBM model benchmarking with Naïve model and compared to other models reported in literature.

Model	MAPE value
LGBM (this work)	1.95%
Naïve (Benchmarking)	5.90%
SARIMA-GARCH [13]	1.42%
LSTM [15]	1.45%
ANN [14]	3.39%

From the comparative indicated in Table 4, it is observed that the MAPE value of 1.95% obtained with the LGBM model for this work is among the lowest values, only preceded by the SARIMA-GARCH and LSTM (DL) models, which report a MAPE of 1.42% and 1.45% respectively. However, unlike those two models that have the great disadvantage of consuming too many computational resources and requiring more memory and training time, the LGBM model is much simpler and provides equivalent precisions. However, for an accurate assessment between the models shown in table 4, it would be necessary to use the same data for each model, so this aspect would be left as future work.

IV. Conclusions

The results of the prediction of the daily demand for electricity in the wholesale market in Mexico for a day-ahead scheme are presented, defining as adjustment variables the days of the week and of the year, as well as the month and year of data registration. Two models named SARIMA and LGBM were proposed for the prediction, with a better performance obtained for the LGBM model with a MAPE of 1.95%. The advantages of this model are that it requires less training time, as well as less memory use and computational resources compared to other more complex models such as those based on neural networks or DL, so it is more attractive for use in real-time predictions that can be useful to the different participants of the MEM. It is necessary to continue analyzing improvements to the model considering some exogenous variables such as weather conditions, fuel costs, the country's economic activity, among others. Likewise, as future work, it

would be necessary to evaluate more objectively the performance of the model with respect to the models reported in the literature using the same databases in all cases.

REFERENCES

[1] S. Dai, F. Meng, H. Dai, Q. Wang, y X. Chen, "Electrical peak demand forecasting– A review", *arXiv.org*, pp. 1–34, 2021, doi: https://doi.org/10.48550/arXiv.2108.01393.

[2] G. Shafer y V. Vovk, "A Tutorial on Conformal Prediction.", *J. Mach. Learn. Res.*, vol. 9, núm. 3, 2008.

[3] W. Mielczarski, *Handbook Energy Systems & Markets*, 1a ed. Polonia: Institute of Electric Power Engineering, Lodz University of Technology, Junio2018. Consultado: el 27 de julio de 2023. [En línea]. Disponible en: http://www.eem18.eu/gfx/eem-network/userfiles/_public/handbook_energy_systems_markets.pdf

[4] Gobierno de México, "Reglas de Despacho y Operación del Sistema Eléctrico Nacional". Diario Oficial de la Federación, el 3 de noviembre de 2005. Consultado: el 27 de julio de 2023. [En línea]. Disponible en: https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=2097077&fecha=03/11/2005#gsc.tab=0

[5] CENACE, "Pronósticos de demanda MDA por balance". Pronósticos de demanda, 2018. Consultado: el 27 de julio de 2023. [En línea]. Disponible en: https://www.cenace.gob.mx/Paginas/SIM/Reportes/PronosticosDemanda.aspx

[6] S. Arora y J. W. Taylor, "Rule-based autoregressive moving average models for forecasting load on special days: A case study for France", *Eur. J. Oper. Res.*, vol. 266, núm. 1, pp. 259–268, abr. 2018, doi: 10.1016/j.ejor.2017.08.056.

[7] M. De Felice, A. Alessandri, y P. M. Ruti, "Electricity demand forecasting over Italy: Potential benefits using numerical weather prediction models", *Electr. Power Syst. Res.*, vol. 104, pp. 71–79, nov. 2013, doi: 10.1016/j.epsr.2013.06.004.

[8] M. H. Amini, A. Kargarian, y O. Karabasoglu, "ARIMA-based decoupled time series forecasting of electric vehicle charging demand for stochastic power system operation", *Electr. Power Syst. Res.*, vol. 140, pp. 378–390, nov. 2016, doi: 10.1016/j.epsr.2016.06.003.

[9] G. K. F. Tso y K. K. W. Yau, "Predicting electricity energy consumption: A comparison of regression analysis, decision tree and neural networks", *Energy*, vol. 32, núm. 9, pp. 1761–1768, sep. 2007, doi: 10.1016/j.energy.2006.11.010.

[10] Y. Wei *et al.*, "A review of data-driven approaches for prediction and classification of building energy consumption", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 1027–1047, feb. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.108.

[11] "LightGBM's documentation". Microsoft Corporation, 2023. [Windows]. Disponible en: https://lightgbm.readthedocs.io/en/latest/Parameters-Tuning.html

[12] F. vom Scheidt, H. Medinová, N. Ludwig, B. Richter, P. Staudt, y C. Weinhardt, "Data analytics in the electricity sector – A quantitative and qualitative literature review", *Energy AI*, vol. 1, p. 100009, ago. 2020, doi: 10.1016/j.egyai.2020.100009.

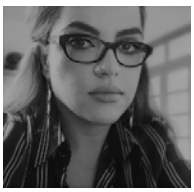
[13] C. Sigauke y D. Chikobvu, "Prediction of daily peak electricity demand in South Africa using volatility forecasting models", *Energy Econ.*, vol. 33, núm. 5, pp. 882–888, sep. 2011, doi: 10.1016/j.eneco.2011.02.013.

[14] D. C. Park, M. A. El-Sharkawi, R. J. Marks, L. E. Atlas, y M. J. Damborg, "Electric load forecasting using an artificial neural network", *IEEE Trans. Power Syst.*, vol. 6, núm. 2, pp. 442–449, may 1991, doi: 10.1109/59.76685.

[15] J. F. Torres, F. Martínez-Álvarez, y A. Troncoso, "A deep LSTM network for the Spanish electricity consumption forecasting", *Neural Comput. Appl.*, vol. 34, núm. 13, pp. 10533–10545, jul. 2022, doi: 10.1007/s00521-021-06773-2.

José Manuel Gámez Medina. He received B.S. degree in Electronics Engineering and the Master Sc. in renewable energies both from Universidad Autónoma de Zacatecas. Currently his doctoral studies are focused in quality power analysis and energy efficency in power lines using machine learning and artificial intelligence.

Jorge de la Torre y Ramos. He obtained the Master Sc. At the CINVESTAV in Mexico in 1996 and the PhD at the INSA-Lyon France in 2003. He is currently working at the Renewable Energy Laboratory at the UAZ. His research areas are power electronics, power quality and energy efficiency using machine learning and artificial intelligence. ORCID (https://orcid.org/0000-0002-6601-2050).



Leticia del C. Rios Rodriguez. PhD in Engineering and Applied Technology and Master in Administration from the Autonomous University from Zacatecas, Bachelor of Accounting and Finance from the Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM). Professor at Professor of the Unidad Académica de Ingeniería Electrica at the Universidad Autónoma de Zacatecas and attached to postgraduate program of Education Management Education and Public Policies. Currently she is working in communication and information technologies applied in education, innovation management and applied statistics. ORCID(https://orcid.org/0000-0002-1005-020X).

Francisco E. Lopez Monteagudo. Electrical Engineer with a specialty in Control graduated from the Faculty of Engineering of the Central University Marta Abreu de Las Villas, Cuba. He is currently Research Professor of the Electrical Engineering Academic Unit of the Universidad Autónoma de Zacatecas, Mexico. Research area Control Automation and Robotics. ORCID (https://orcid.org/0000-0001-6082-1546).

Leonel Ruvalcaba Arredondo. PhD in Administration from the Universidad Autónoma de Zacatecas, where he currently works as a research professor in the graduate program of Educational Information Technology and in the PhD program in Management, Innovation and Sustainability at the Universidad Autónoma de Zacatecas. ORCID (https://orcid.org/0000-0001-7031-8645). His research area is applied statistics, administration and educational technology.

Jesus Manuel Rivas. He received the B.S. degree in electromechanical engineering from the Instituto Tecnológico de Cd. Juarez, Cd. Juarez, Chihuahua, Mexico, in 1991; the M.S. degree in metallurgical and materials engineering and the Ph.D. degree in materials science engineering both from The University of Texas at El Paso, El Paso, TX, USA, in 1993 and 1996, respectively. His current research interests focus on photovoltaic materials. Prof. Rivas has been a member of Sigma Xi, the Scientific Research Society since 1994; and a member of the Materials Research Society since 1997.

Diego Esparza was born in Apozol, Zacatecas, Mexico, in 1986. He received the B.S. and the M.S degrees in physics from the Autonomous University of Zacatecas, Zacatecas, Mexico, in 2009 and 2012, respectively, and the Ph.D. degree in sciences (optics) from the Centro de Investigaciones en Optica, Leon, Gto, Mexico, in 2016. Since 2016, he has been a Researcher with the Unidad Academica de Ingenieria Electrica the Universidad Autónoma de Zacatecas. His research interests include fabrication and characterization of optoelectronic devices (LEDs, sensors, and solar cells). Most of his research has been focused on quantum dot sensitized solar cells, light-emitting diodes, sensors, and Perovskite solar cells.

Hidrotratamiento de eugenol a bioturbosina mediante catalizadores bifuncionales base Ni: efecto de la relación Si/Zr

Emigdio Gregorio Zamora-Rodea[1], Kevin Alfonso Carbajal Ronces[1], Ricardo Rosas Cedillo[2], Margarita Mercedes Gonzalez Brambila[1], Ana Karina Medina Mendoza[3] Deyanira Ángeles Beltrán[3], José Escobar Aguilar[4], José Antonio De Los Reyes Heredia[2], José Antonio Colín-Luna[1]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02128, México
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, Departamento IPH, CDMX, 09340, México
[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, CDMX, 021208, México
[4]Instituto Mexicano del Petróleo, San Bartolo Atepehuacan, 07730, G.A. Madero, CDMX, México

*jacl@azc.uam.mx

RESUMEN En este trabajo se determino el efecto en la relación de Si/Zr en el hidrotratamiento de eugenol, molécula modelo de un bioaceite proveniente de biomasa de segunda generación, a combustible de aviación a condiciones de T y P moderadas, 573 K y 3 MPa. Se encontró que con un catalizador bimetálico sobre SBA-15 se obtienen dihidroeugenol como producto principal, reacción de hidrogenación. Mientras que una vez injertada una cantidad de Zr (relación Si/Zr = 10) se favorecieron las reacciones de desmetoxilación, deshidrogenación, hidrogenación del anillo aromático y finalmente hidrodeoxigenación del HPB dando como resultado al PC, con una conversión del 98% y selectividad del 31%. Con una carga metálica total del 2% en peso mientras que en la literatura reportan cargas incluso mayores al 5% en peso.

PALABRAS CLAVE: Biomasa lignocelulósica hidrotratamiento, bioaceite, eugenol, catalizadores bifuncionales, Zr-SBA (X)

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, los retos y desafíos por tener un suministro energético limpio y seguro a guiado a la comunidad científica a el desarrollo de fuentes alternativas de energía aunado a la firma de diferentes acuerdos que motivan dichos desarrollos, tal es el caso de los acuerdos firmados por los países que integran a la Organización de las Naciones Unidas en materia de desarrollo sostenible en 2015 [1-2]. En dicho acuerdo estableció que el uso tradicional de biomasa sólida debería eliminarse de aquí a 2030 porque se considera ineficiente y contaminante [2]. Desde este punto de vista es imprescindible el aprovechamiento la biomasa de solida de segunda generación además de reducir los impactos ambientales negativos del consumo de combustibles fósiles por parte del sector del transporte, promover el desarrollo económico regional y crear empleos rurales. Tal es el caso de los residuos agroindustriales como: bagazos, de caña de azúcar, agaves en la industria de destilados; hojas, raíces, tallos, corteza, pajas, semillas y viruta de madera entre otros. Según el balance energético nacional de México, 2022, sólo el 8.33% de la energía total proviene de biomasa y corresponde a la combustión directa de biocombustibles sólidos como leña y bagazo de caña [3]. A su vez, otra fuente de biomasa de segunda generación disponible en México son los desechos sólidos de la industria tequilera, mezcalera y sotol. Los cuales son derivados de los agaves tequilero y Salmiana, Figura 1. La industria tequilera genera anualmente 360 mil toneladas de bagazo por año [4] los cuales son almacenados o incinerados. Estos residuos están compuestos principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Lo cual los hace atractivos desde el

punto de vista de ser una materia prima económica y con alta disponibilidad.

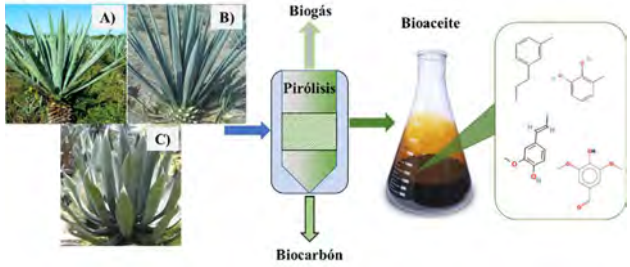


Figura 1. Pirolisis de diferentes agaves mexicanos, A) henequén, B) agave tequilero y C) agave Salmiana. Así como compuestos aromáticos presentes en el bioaceite [1,5-6].

Los procesos actuales para el aprovechamiento de los residuos de bagazos incluyen al tratamiento enzimático para la obtención de azucares susceptibles a fermentación y obtención de etanol [5], así como a los procesos térmicos como la pirólisis. Canché-Escamilla et. al. [6] caracterizaron el tronco y el tallo floral de henequén y lo sometieron a pirólisis a altas temperaturas. La composición química de la biomasa de henequén es muy similar a la de otros desechos agrícolas (gabazos de agaves), a saber, entre un 49-59 % de holocelulosa y entre un 23-28 % de lignina. Los rendimientos máximos obtenidos fueron 40% de bioaceite, 27% de biocarbón y 46% de gas. Los productos sólidos (biocarbón) y líquidos (bioaceite) obtenidos se caracterizaron mediante análisis elemental y cromatografía de gases acoplados a un detector de masas, respectivamente. Se determinó que el bioaceite está compuesto por compuestos aromáticos (por ejemplo, trans-isoeugenol), hidrocarburos lineales y derivados fenólicos, que están presentes en la biomasa o se producen durante la degradación térmica de los componentes lignocelulósicos. El contenido de carbono elemental del biocarbón aumenta un 65% en comparación con la biomasa lignocelulósica antes de la pirólisis.

Para el caso general de los bioaceites no se pueden aplicar directamente en motores debido a su alto contenido en oxígeno, presentan propiedades indeseables como alta viscosidad, inestabilidad térmica y corrosividad por lo cual es necesario una etapa de mejora [7]. En ese sentido el hidrotratamiento (HDT) es un proceso el cual tiene la finalidad de remover el oxígeno a través de poner en contacto al bioaceite con H_2 y un catalizador heterogéneo bifuncional, Figura 2. Dicho catalizador presenta dos tipos de sitios activos, uno para activar al H_2, sitio metálico, y el otro para activar al oxigeno presente en las moléculas del bioaceite [8], sitos oxofílicos, presencia de metales como Al, Zr, Ti, Ce en el soporte. Dando lugar a reacciones de hidrodeoxigenación, desoxigenación directa, hidrogenación isomerización y craqueo.

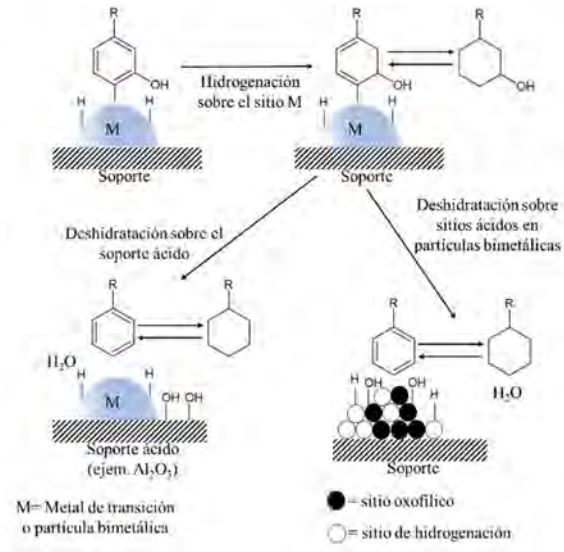


Figura 2. Esquema general de catalaizadores bifuncionales en el HDT de moléculas aromáticas oxigenadas [8]

Ochoa-Hernández et al. [9] evaluaron catalizadores de Ni y Co soportados en una serie de muestras mesoporosas de Zr-SBA-15 con diferentes relaciones molares de Si/Zr en la producción de diésel verde mediante HDT de ésteres metílicos. El aumento del contenido de circonio en el soporte condujo a una ligera disminución del orden mesoscópico, celdas unitarias más grandes y un mayor número de sitios ácidos. Observaron un bloqueo limitado de la red mesoporosa tras la incorporación de Ni y Co. Además, se formaron partículas más pequeñas de Co al aumentar la cantidad de Zr, lo que denota la existencia de una interacción especial entre Co y Zr. Las pruebas catalíticas evidenciaron que las relaciones Si/Zr más bajos dieron como resultado conversiones mejoradas de ésteres metílicos (> 90%), aunque se requirió una combinación de soporte metálico adecuada para lograr altos rendimientos de hidrocarburos en el rango C11-C20 a través de la vía de HDO, en este trabajo también se estudió la ruta catalítica. En este sentido, los catalizadores CoZr-SBA-15 (x) llevaron a la formación de n-C18 en mayor extensión que la correspondiente contraparte basada en Ni. En particular, la muestra de CoZr-SBA-15 (17) exhibió una actividad catalítica notable y bastante estable a lo largo del tiempo en la corriente y un alto rendimiento de hidrocarburos de cadena larga (> 90%) al tiempo que promovía la vía HDO frente a la vía reacciones de descarbonilación/descarboxilación (n-C18 /(n-C18 + n-C17) > 0.5). Esta actividad mejorada es gracias al incremento del contenido de Zr en las paredes de SBA-15 sugiere la existencia de un efecto sinérgico entre Co y Zr, lo

que resulta en un interesante sistema catalítico para reacciones de HDT. Por lo tanto, el uso de materiales mesoporosos con una ligera acidez (sitios ácidos de Brönsted y Lewis) genera una mayor selectividad hacia los cicloalcanos e isómeros [8-9]. Por los cual, en el presente trabajo analizo el efecto de calalizadores bimetálicos Ni-Pd soportados sobre SBA-15 a diferentes relaciones de Si/Zr, relaciones molares 2, 5 y 10, en el HDT de eugenol como molécula modelo de un bioaceite a una temperatura de 573 K y una presión de 3 MPa para la obtención de bioturbosina.

2. METODOLOGÍA

2.1. Síntesis y caracterización del soporte y catalizadores bimetálicos

Para la síntesis del soporte SBA-15 se empelo el método sol-gel de autoensamblado empleando con un copolímero tribloque Pluronic123 (P-123) como agente surfactante y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio. En una preparación típica se agregaron 16 g de P-123 en 473 ml de HCl (2 M) en un bote de teflón de boca ancha. La mezcla se calentó a 311 K con una agitación constante hasta disolver por completo el agente surfactante. Posteriormente, se agregó el TEOS mediante goteo lento y agitación constante por 24 h a 311 K. El material obtenido se secó a 383 K y calcinará a 823 K con una rampa de calentamiento lenta.

El circonio se incorporó a la SBA-15 mediante la técnica del injerto químico. Para esta síntesis se empleó isopropoxido de circonio (IV), (Zr(C3H7O4)) en una solución al 70% en peso de etanol absoluto. La SBA-15 previamente seca se agregará a la solución de circonio y mezclo vigorosamente por 8 h a temperatura ambiente. El material obtenido fue lavado con EtOH y finalmente, se secó a temperatura ambiente y se calcino en flujo de aire a 823 K durante 5 h [10]. Las relaciones Si/Zr en peso fueron de 2, 5, 10.

Los catalizadores bimetálicos Ni-Pd se sintetizaron empleando el método de impregnación en estado sólido sobre el soporte Zr-SBA-15 (X), la cantidad de Ni y de Pd fue de 1% en peso para cada metal. Para cada impregnación se emplearon 5 g del soporte, el cual se mezclo con sales precursoras de Ni y Pd, acetil acetonatos. El método de impregnación en estado solido se llevo acabo mediante molienda mecánica, permitiendo el contacto entre la sal precursora y el soporte. Posteriormente, los materials impregnados con los metales fueron calcinados a una temperatura de 673 K con una velocidad de calentamiento de 10 K/min. Después, los catalizadores fueron activados en una corriente de H_2 a 673 K durante 1 h, con una velocidad de calentamiento de 10 K/min y un flujo de 4 L/h [8]. Finalmente, los catalizadores fueron enfriados a temperatura ambiente mientras son purgados con un flujo de N_2.

Los soportes de Zr-SBA-15 (X) y los catalizadores de metales soportados fueron sometidos a una caracterización estructural utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX), para determinar la estructura característica de los soportes [10]. Para dicho análisis se registraron los patrones de difracción empleando la técnica de polvos en un difractómetro Bruker D8 utilizando radiación CuKα monocromatizada (λ = 0.154 nm). Se realizo la medición en un rango de 5 a 70° para la difracción de rayos X a altos ángulos y en un rango de 0.5 a 7° para la difracción de rayos X a ángulos bajos, ambos en una escala de 2θ, con una velocidad de escaneo de 0.01° (2θ) /s.

2.2 Evaluación catalítica

Los catalizadores fueron probados en la HDT de eugenol (Sigma Aldrich) en un reactor por lotes de alta presión (Parr Instruments) equipado con agitador de propela y mantilla de calentamiento. Inicialmente el reactor se cargó y cerró herméticamente empleando 50 ml de n-dodecano (Sigma Aldrich), 2.5 g de EUG, en todas las reacciones se emplearon 0.25 g de catalizador. Las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de 573 K, presión de 3 MPa de H_2 y una agitación de 1500 rpm durante 6 h [7, 10]. Finalmente, los productos de reacción en fase líquida fueron analizados por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, GC-MS.

Los cálculos de conversión y selectividad de realizaron a través de las ecuaciones 1-3 [11]. Donde n_a son los moles de reactivo sin reaccionar, n_{a0} moles iniciales de reactivo, n_{PD} moles de producto deseado, n_{PND} moles de producto no deseado.

$$Conversion\ (\%mol) = \left(1 - \frac{n_a}{n_{a0}}\right) * 100 \quad (1)$$

$$Selectividad\ (\%mol) = \left(1 - \frac{n_{PD}}{n_{PND}}\right) * 100 \quad (2)$$

$$Rendimiento\ (\%mol) = \left(\frac{n_P}{n_{a0}}\right) * 100 \quad (3)$$

3. RESULTADOS

2.1. Caracterización del soporte y catalizadores mono y bimetálicos Ni-Pd

La Figura 3 se muestra patrones de difracción a bajo ángulo del material SBA-15, aquellos modificados con Zr y los catalizadores con la carga de NiPd. Los picos característicos del SBA-15 (Figura 3) se pudieron identificar en 0.9, 1.4 y 1.8 de los valores de 2θ correspondientes a (100), (110) y (200) respectivamente, planos de difracción con espaciado d (100) de alrededor 11 nm. Según estos resultados, SBA-15 muestra una estructura mesoporosa hexagonal bidimensional

altamente ordenada (p6mm) característica de esos materiales, lo que sugiere un excelente orden de largo alcance dentro del material [10-11]. Los patrones de difracción de SBA-15 con diferentes relaciones Si/Zr se muestran en la Figura. Se puede observar que los tres picos característicos de la disposición hexagonal se mantienen, disminuyendo en intensidad a medida que aumenta el contenido de Zr en los sólidos. Este comportamiento también se observó al incorporar la fase bimetálica en los materiales SBZr (X). Estos resultados indicaron una disminución de la matriz porosa hexagonal cuando se incorporaron Zr y NiPd al soporte SBA-15 [10]. Los patrones de difracción de gran angular de Zn/SBZr (X) se muestran en la Figura 4. Sólo se observaron los típicos reflejos basales de la sílice amorfa alrededor de los 24°. No se observaron picos de difracción correspondientes a las fases de ZrO2, NiO o Pd, lo que indica que las fases metálicas estaban bien dispersas en/sobre la matriz SBA-15 como fases amorfas o nanocristales cuyo tamaño estaba por debajo del límite de detección de XRD (> 5 nm).

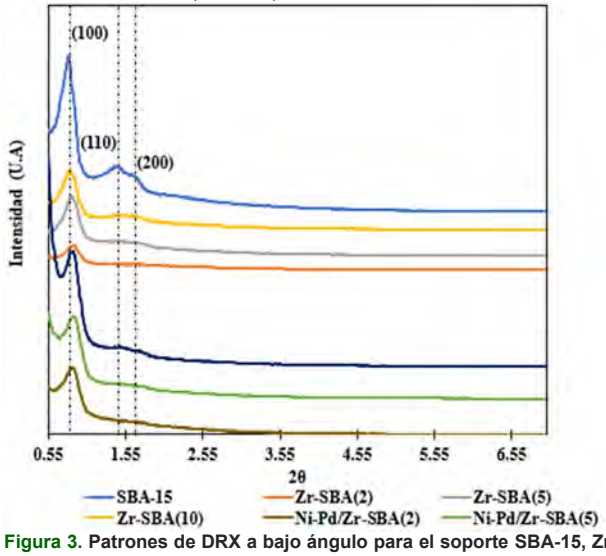


Figura 3. Patrones de DRX a bajo ángulo para el soporte SBA-15, Zr-SBA(X) y los catalizadores Ni-Pd/ Zr-SBA(X)

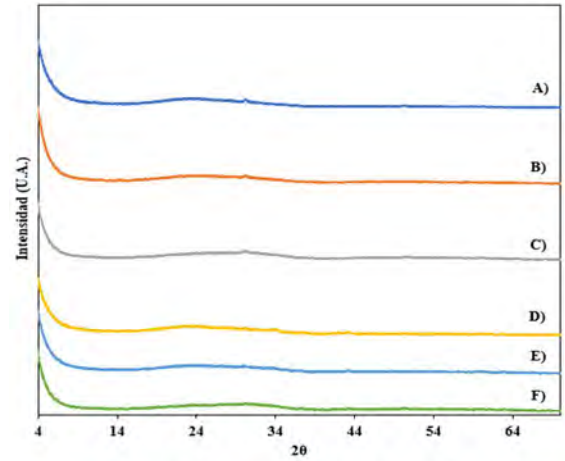


Figura 4. Patrones de DRX a amplio ángulo A) Zr-SBA (10), B) Zr-SBA (5), C) Zr-SBA (2), D) Ni-Pd/ Zr-SBA (10), E Ni-Pd/ Zr-SBA (5) y F) Ni-Pd/ Zr-SBA (2)

2.2 Evaluación catalítica

En el HDT de EUG se encontró que la hidrogenación del grupo alilo se lleva acabo en su totalidad en un lapso de 10 minutos pasando de EUG a dihidroeugenol (HMPB) alcanzando conversiones mayores al 98% en todos los ensayos, ver Tabla 1. Para el catalizador con Ni-Pd/SBA-15 se encontró una conversión del 99.9 % y una selectividad del 90% a HMPB, 2.7 % a 4-propil-fenol (HPB), con esto último se puede ver que se favorece la reacción de desmetoxilación, pero no las reacciones de hidrogenación del anillo aromático y la hidrodeoxigenación. Mientras que para los catalizadores soportados sobre Zr-SBA (10) y Zr-SBA (5) se detecto hasta las 6 h la presencia de trans-isoeugenol (HMIAB), con selectividades cercanas al 1.5 y 3 % respectivamente, con lo cual se puede suponer que existe una transposición del doble enlace alilo antes de su hidrogenación. Mientras que para el caso del catalizador Zr-SBA (2) no se detecta por lo cual se favoreció una hidrogenación directa, tal como se muestra en la Figura 5 A) y B).

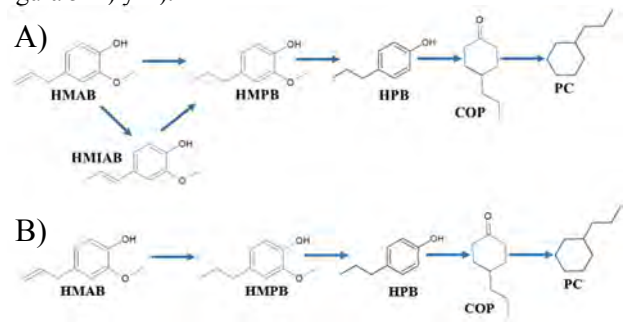


Figura 5. Rutas de reacción propuestas para el HDT de EUG a 573 K y 3MPa A) Ni-Pd soportados sobre Zr-SBA (10) y Zr-SBA (5) y B) Ni-Pd/ Zr-SBA (2)

Para el caso de las reacciones de desmetoxilación y los catalizadores con Zr en la Tabla 1 se puede ver que al incrementar el contenido de Zr aumenta la selectividad a HPB lo cual está relacionado con la oxofilicidad de dicho metal. La presencia de HPB da paso a la formación de la 4-propilciclohexanona (COP) debido a una deshidrogenación del hidroxilo aromático y una hidrogenación total del anillo aromático y posteriormente a la hidrodeoxigenación para obtener así al propil-ciclohexano (PC), especie dentro del rango del combustible de aviación. A las 6 h de reacción se encontraron las siguientes selectividades para los catalizadores con relación Si/Zr 10, 5 y 2 en el siguiente orden 0.43, 0.8 y 1.39 % con lo cual se puede inferir que conforme se produce el COP se va gastando para producir al PC. Lo cual concuerda con la literatura la cual establece a este paso como el paso controlante. Para el PC se encontró que el catalizador con mayor selectividad, cercano a 31 %, fue NiPd/Zr-SBA (10).

Tabla 1. Conversión, selectividad y constante de velocidad de reacción en el HDT de EUG empleando catalizadores bifuncionales bimetálicos Ni-Pd/ Zr-SBA (X)

				Selectividad (%)				
Catalizador 1Ni1Pd	Conv. (%)	k* x10^5 [s^{-1}]	R^2	HMIAB	HMPB	HPB	MMPB	PC
Zr-SBA (10)	99.00	1.33	0.98	1.49	36.23	8.61	9.96	30.94
Zr-SBA (5)	98.42	1.5	0.98	2.98	42.98	12.51	8.01	16.03
Zr-SBA (2)	98.58	1.16	0.99	-	33.57	17.37	6.66	20.28

T = 573K; P = 3 MPa; t = 6 h; V_{C12} = 50 ml; m_{eug}= 2.54 g; m_{cat}= 0.254 g; *calculada con respecto al HMPB

En términos de la constante de velocidad de reacción, ver Tabla 1, se encontró el siguiente orden Zr-SBA (10) > Zr-SBA (5) > Zr-SBA (2). En la Figura 6 se muestra la grafica de rendimiento a PC vs la conversión a HMPB en la cual es claro notar que el catalizador con la menor cantidad de Zr presenta la conversión más alta con rendimientos similar al de mayor cantidad de Zr, lo cual estaría relacionado a que una acidez tan alta no es necesaria para obtener la misma cantidad del producto desoxigenante deseado.

Con la finalidad de comparar a los productos finales con la composición de un combustible de aviación, Jet A [12-13], convencional en la Figura 7 se encuentra la composición de los productos de reacción de los diferentes catalizadores. Para el catalizador NiPd/SBA-15 se encontró una composición a las 6 h de reacción del 90% de HMPB, 2% de productos de HDO, desoxigenados y transalquilados los cuales incluyen hidrocarburos lineales de C_6-C_9; 1% de compuestos derivados del EUG que involucran ruptura del enlace C-C del grupo porpilo; los cuales incluyen al 2-metoxi-fenol, cresol y 4-etil-2-metoxi-fenol; 2.5% de 4-propil-fenol (HPB), siendo este un producto propio de la desmetoxilación del HMPB; productos esterificados los cuales incluye a 1-metoxi-4-metil-benceno, 1,2-diemtoxi-4-N-propilbenceno, 4-etoxy-3-anisaldehido, 1-metoxi-4-propil-benzeno y p-isopropylphenetole; oligómeros el cual se considera al 2,6-bis(1-metilpropil)-fenol.

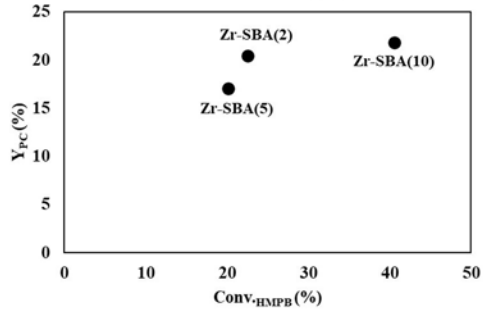


Figura 6. Grafica de rendimiento vs conversión de HMPB a 573 K y 3 MPa de presión de H2

El catalizador que presenta una composición mas cercana al combustible de aviación es el del soporte con la relación de Si/Zr = 10 ya que contiene 34% de compuestos desoxigenados. Seguido del catalizador con la relación Si/Zr = 2 que presento una composición cercana al 27 % a productos HDO.

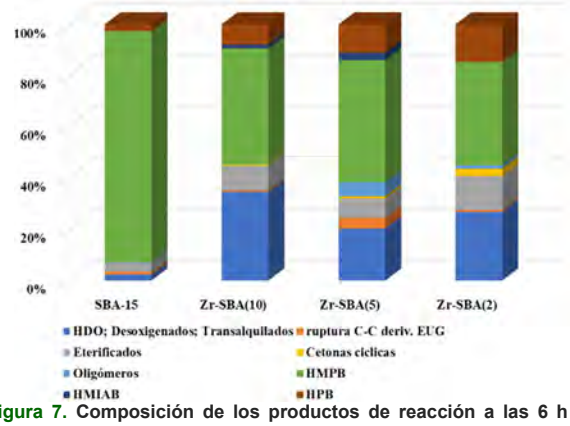


Figura 7. Composición de los productos de reacción a las 6 h de reacción empleando los catalizades Ni-Pd sobre SBA-15 y Zr-SBA (X)

4. CONLUSIONES

De acuerdo con estos resultados en el HDT del EUG se encontró que al evaluar el catalizador NiPd/SBA-15 solo se favoreció la reacción de hidrogenación del grupo alilo y ligeramente la reacciones de desmetoxilación. Una vez injertada una cantidad de Zr (relación Si/Zr) se favorecieron las reacciones de desmetoxilación, deshidrogenación, hidrogenación del anillo aromático y finalmente hidrodeoxigenación del HPB dando como resultado al PC. Con una carga metálica total del 2% en peso mientras que en la literatura reportan cargas incluso mayores al 5% en peso.

Con respecto a la relación Si/Zr se encuentra un efecto en términos del tipo de producto final ya que con la relación mas alta se da paso a la formación de productos eterificados y oligómeros lo cual podría conducir a una desactivación rápida. Por lo cual se encontró que no es necesaria una relación Si/Zr para obtener productos desoxigenados dentro del rango del combustible de aviación.

REFERENCIAS

[1]. Piñón-Muñiz M I, Ramos-Sánchez V H, Gutiérrez-Méndez N, Pérez-Vega S B, Sacramento-Rivero J C, Vargas-Consuelos C I, Martinez F M, Graeve A O, Orozco-Mena R E, Quintero-Ramos A, Sánchez-Madrigal M A, Salmerón I. *Potential use of Sotol bagasse (Dasylirion spp.) as a new biomass source for liquid biofuels production: Comprehensive characterization and ABE fermentation.* Renewable Energy, 212, 632-643, 2023

[2]. United Nations, Sustainable Development Goals. https://www.un.org/sustainable development/sustainable-development-goals/, 2015. (Consultado 29 de Agosto 2023).

[3]. Secretaría de Energía, Balance Nacional de Energía, 2022. Balance Nacional de Energía 2022 (www.gob.mx)

[4]. Una mina de oro en los campos jaliscienses. https://ciatej.mx/el-ciatej/comunicacion/Noticias/Una-mina-de-oro-en-los-campos-jaliscienses/308, 2023, (Consultado 28 de agosto 2023)

[5]. Flores-Gómez C A, Escamilla Silva E M, Zhong C, Dale B E, da Costa Sousa L, Balan V. *Conversion of lignocellulosic agave residues into liquid biofuels using an AFEX™-based biorefnery*. Biotechnology for Biofuels, 11:7, 2018

[6]. Canché-Escamilla G, Guin-Aguillón L, Duarte-Aranda S, Barahona-Pérez F. Characterization of bio-oil and biochar obtained by pyrolysis at high temperatures from the lignocellulosic biomass of the henequen plant. Journal of Material Cycles and Waste Management, 24:751–762, 2022

[7]. Lahijani P, Mohammadi M, Mohamed A R, Ismail F, Lee K T, Amini G. *Upgrading biomass-derived pyrolysis bio-oil to bio-jet fuel through catalytic cracking and hydrodeoxygenation: A review of recent progress*. Energy Conversion and Management, 268, 115956, 2022

[8]. Martinez-Klimov M, Mäki-Arvela P, Narendra Kumar A Ç, Markus Peurla K E, Hensen E J M, Murzin D Y. *Bifunctional Pt−Re Catalysts in Hydrodeoxygenation of Isoeugenol as a Model Compound for Renewable Jet Fuel Production*. ACS Eng. Au, 2, 436−449, 2022.

[9]. Ochoa-Hernández C, Coronado J M, Serrano D P. *Hydrotreating of Methyl Esters to Produce Green Diesel over Co- and Ni-Containing Zr-SBA-15 Catalysts*. Catalysts, 10, 186, 2020.

[10]. Colín-Luna J A, Zamora-Rodea E G, Medina-Mendoza A K, Alvarado-Perea L, Angeles-Chavez C, Escobar J M , Pacheco-Sosa J, Martínez J S. *Zn supported on Zr modified mesoporous SBA-15 as sorbents of pollutant precursors contained in fossil fuels: Si/Zr ratio effect*. Catalysis Today, 353, 63-72, 2020

[11]. Tang H, Dai Q, Cao Y, Wei X, Jibran K, Li J. *Hydrodeoxygenation of phenol and pyrolysis oil Raney Ni and IL/Zr-SBA-15*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9, 105848, 2021.

[12]. Deepika S, Pandurangan A, Tschentscher R. Upgradation of Eugenol to ASTM D 1655 standard Bio-Jet(A) fuel range hydrocarbons via hydrodeoxygenation process over Ru-Ni supported KIT-6/HZSM-5. Fuel 335, 127027, 2023

[13]. Handbook of Products Air BP HANDBOOK OF PRODUCTS. n.d.

Emigdio Gregorio Zamora-Rodea. Estudiante doctorado en Ingeniería de Procesos (2019- Actualidad) en la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco (UAM-A), CDMX, México. Maestro en Ingeniería de Procesos e Ingeniero Químico en la UAM-A en los periodos 2017-2019 y 2010-2016, respectivamente. Los intereses de investigación incluyen catálisis heterogénea, síntesis de catalizadores, modelamiento cinético, catálisis enzimática, química analítica, equilibrio termodinámico en reacciones químicas y producción de biocombustibles.

Profesor ayudante en el Laboratorio de Análisis de Procesos del Departamento de Energía en la UAM-AZC (2015-2017) desarrollando el proyecto "Transestrificación de aceites residuales para la obtención de biodiesel utilizando biocatalizadores de enzima inmovilizada en arcilla pilareada" y en la organización de cursos a nivel de licenciatura enfocados en Química Analítica. Ha colaborado en publicaciones en revistas JCR, "Biodiesel Production Using Immobilized Lipase Supported on a Zirconium-Pillared Clay Effect of The Immobilization", International Journal of Chemical Reactor Engineering; "Zn supported on Zr modified mesoporous SBA-15 as sorbents of pollutant precursors contained in fossil fuels: Si/Zr ratio effect", Catalysis Today y "Optimal conditions determination for hydrodeoxygenation of free fatty acids to obtain green diesel", The Canadian Journal of Chemical Engineering.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-144

Obtención de bioturbosina y diésel verde a partir del co-hidrotratamiento de aceite vegetal residual y bioaceite

Emigdio Gregorio Zamora-Rodea[1], Daniel Sánchez-Cázares[1], José Antonio De Los Reyes Heredia[2], Ana Karina Medina Mendoza[3], Deyanira Ángeles Beltrán[3], Margarita Mercedes Gonzalez Brambila[1], José Antonio Colín-Luna[1]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02128, México
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, Departamento IPH, CDMX, 09340, México
[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, CDMX, 021208, México

*jacl@azc.uam.mx

RESUMEN En el presente trabajo, se realizó el hidrotratamiento (HDT) de eugenol (EUG), ácido oleico (AO), moléculas modelo de un bioaceite y aceite vegetal residual, respectivamente, y su mezcla con una relación molar 1:0.6, empleando catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos de Ni-Pd soportados sobre PILC-Zr a 573 K y 3MPa. Para el catalizador NiPd a una relación 1:1 en peso (1Ni1Pd), se encontró que en la reacción de HDT del EUG se alcanzó una conversión del 99% con una selectividad del 31 % a propilciclohexano (PC), lo cual indicaría que se favorecen reacciones de hidrogenación, desmetoxilación e hidrodeoxigenación (HDO); mientras que para el HDT de AO, se alcanzó una conversión del 44 % y selectividad del 94 % a heptadecano (C17) como principal producto por lo que se estarían favoreciendo reacciones de descarbonilación/descarboxilación. Finalmente, para la mezcla EUG-AO se observó que la conversión aumenta al 60 % así como la selectividad a octadecano (C18) pasando del 6 al 14 % con lo cual se obtuvo un cambio en la ruta de reacción favoreciendo a la HDO. Además, para el producto final se logró bajar su relación O/C e incrementar la relación H/C en el orden de combustibles diésel y queroseno.

PALABRAS CLAVE: Co-hidrotratamiento, eugenol, ácido oleico, catalizadores bimetálicos, arcilla pilareada

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, el consumo de energías renovables es indispensable en el desarrollo económico mundial desde el punto de vista de tener un suministro energético seguro y amigable con el medio ambiente. En la Figura 1A) se muestran datos de la Administración de Información Energética de EUA [1]. Donde se puede ver que dentro de las fuentes que han destacado en los últimos 20 años son: la energía solar, eólica y la energía a partir de la biomasa. Esta última fuente engloba a distintos biocombustibles entre los que destaca el bioetanol y biodiesel como los principales biocombustibles consumidos hasta 2011, posteriormente el diésel verde y el biocombustible de aviación (bioturbosina) son considerados. En la Figura 1B) se muestra el incremento en el consumo de biocombustibles líquidos se ha mantenido en valores mayores a 2300 billones de BTU hasta el año 2020 donde decreció 2100 billones de BTU debido a la emergencia sanitaria causada por el COVID-19. A pesar de esta problemática el consumo para los años 2021 y 2022 incrementaron con respecto a sus valores antes de la pandemia con lo cual es importante continuar en las mejoras en los procesos existentes para la producción de estos.

Para el caso de los biocombustibles líquidos como el biodiesel, diésel verde y la bioturbosina la materia prima son los aceites vegetales de segunda y tercera generación, grasas animales y bioaceites producidos a partir de la pirólisis de biomasa lignocelulósica.

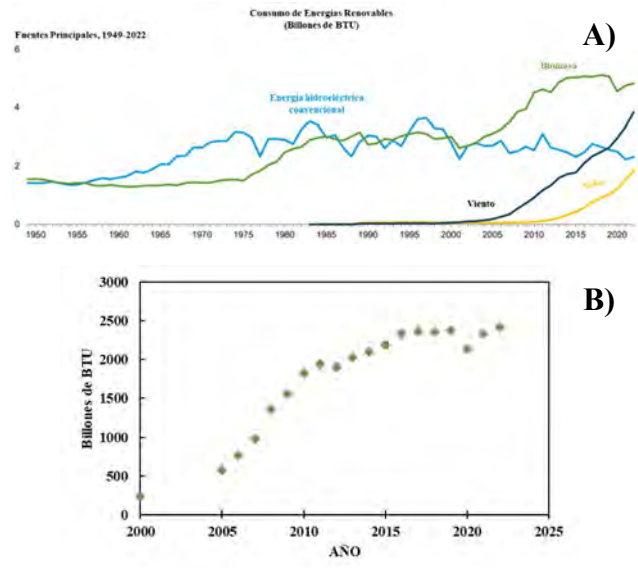


Figura 1. A) Consumo de energías renovables dese 1983 hasta 2022 y B) Consumo de biocombustibles desde el año 2000 hasta 2022, adaptado de [1].

Por su parte los aceites vegetales están compuestos principalmente por triglicéridos y ácidos grasos libres. Mientras que, el bioaceite está compuesto por más de 400 especies las cuales incluye a compuestos como: furanos, ácidos orgánicos, éteres, esteres y aromáticos oxigenados. En este trabajo se estudió al eugenol como molécula modelo de los compuestos aromáticos oxigenados presentes en un bioaceite y al ácido oleico como representante de un aceite vegetal [2-5]. Estos aceites, biocrudos, presentan características fisicoquímicas que los limita en su uso directo como biocombustible, alto contenido de oxígeno, viscosidad, acidez e inestabilidad térmica. Por tal motivo es necesario mejorar a los biocrudos a través de un proceso denominado hidrotratamiento (HDT) en el cual se remueve el oxigeno al ponerlo en contacto con H_2 a condiciones medias de presión y temperatura, dichas condiciones están en el rango de 373-573 K para el caso de la temperatura y presiones de 1 a 4 MPa y un catalizador heterogéneo bifuncional [2]. Dichos catalizadores presentan dos tipos de sitios activos: sitios metálicos, los cuales se encargan de la activación del H_2, sitios ácidos superficiales proveniente del soporte ácido o bien un metal oxofílico, para activar el oxígeno [2-3]. Se ha reportado [2-4] una alta actividad de catalizadores mono o bimetálicos de metales nobles Pd y Pt con metales de transición como el Ni soportados sobre óxidos de metales oxofílicos (Ti, Al, Zr, etc.) o soportes con acidez superficial como las zeolitas, arcillas pilareadas y sílices modificadas, los cuales favorecen la ruptura de enlaces C-C y C-O [2-4]. En este proceso las reacciones que se pueden llevar a cabo son la descarboxilación, descarbonización, hidrodeoxigenación, desoxigenación directa, desmetoxilación, craqueo, isomerización y transalquilación [3-4]. En la última década de han reportado distintos trabajos en los que se plantea el HDT de bioaceite para la obtención de biotrubocina y el HDT de aceites vegetales para la obtención de diésel verde, donde se obtiene una mezcla de hidrocarburos alifáticos de extensión de cadena de C_{15}-C_{18}. Además, la ASTM ha establecido un proceso para la obtención de bioturbosina a partir de esteres grasos y ácidos grasos, proceso HEFA [3]. Mientras que en el ultimo lustro se han incrementado los estudios para el HDT de diferentes mezclas [3-6] de aceites las cuales incluye la mezclas de biocrudos de primera y segunda generación, aceite vegetal y aceite de pirolisis, así como bioaceite y aceite de pirólisis de polímeros de origen fósil, etc. Roy et. al. [3] proponen que los beneficios de trabajar con mezclas de biocrudos son: reducir la reactividad de algunos bioaceites, reducir las reacciones de polimerización que conducen a una rápida desactivación del catalizador; ayuda a abordar problemas de sostenibilidad de la materia prima, escalamiento y costos en las refinerías HEFA; mejora la solubilidad de H_2 en el medio de reacción, Han et. al. [4] encontraron que el aceite vegetal actúa como disolvente donador de hidrogeno durante el HDT de aceite pirolítico; producir diésel verde rico en compuestos nafténicos y aromáticos, Han et. al. [5] estudiaron el HDT de aceite de colza y aceite de pirolisis de neumáticos sobre $CoMo/Al_2O_3$. Además, Roy et al [3] encontraron un efecto sinérgico en el HDT en la mezcla de aceite procedente de la hidrolicuefacción de algas y aceite de caritana. El rendimiento de los aceites de mezcla mejorada recuperados sobre el catalizador de alúmina fue mayor que el de los aceites originales hidrotratados individualmente. Por ejemplo, se observó un aumento del 9% y del 5% en el rendimiento en comparación con el promedio de los aceites originales hidrotratados individualmente. Por lo que, en este trabajo, se determinó la actividad, selectividad y posible ruta de reacción en el HDT de EUG, ácido oleico y su mezcla de catalizadores mono y bimetálicos soportados en PILC-Zr.

2. METODOLOGÍA

2.1. Síntesis y caracterización delo soporte y catalizadores mono y bimetálicos

La síntesis de la arcilla pilareada con circonio (PILC-Zr) consta de las siguientes etapas: reexpansión, intercambio iónico, remoción de cloruros, secado y calcinación, reportadas previamente por Colin et al. [7]. Para la primera etapa inicialmente se preparó una suspensión de arcilla partiendo de 10 g de Bentonita (montmorillonita) sódica de la marca Sigma Aldrich y una mezcla de relación volumétrica 50:50 de agua acetona. Para el intercambio iónico se preparó una solución de cloruro de circonilo (Sigma Aldrich) 0.1 M a temperatura ambiente, solución oligomérica. La solución oligomérica se adiciono a la suspensión de arcilla por goteo lento y agitación magnética a una temperatura de 313 K por 4 h. Finalmente la arcilla se filtró y se lavó con agua desionizada hasta la eliminación de cloruros, se dejó secar a temperatura ambiente por 24 h y se calcinó a 823 K mediante una rampa de calentamiento lento. La incorporación de la fase metálica se realizó empleando el método de impregnación en estado sólido, el cual consistió en agregar al soporte, PILC-Zr, cantidades necesarias de acetilacetonato de Pd o Ni (Sigma Aldrich) para obtener un contenido de 1% en peso de Pd y 1% en peso de Ni, mientras que para el catalizador bimetálico Ni-Pd se empleó una relación 1:1 en peso. El polvo homogéneo fue calcinado a 773 K. Previo a la evaluación catalítica, los catalizadores calcinados fueron activados en una corriente de H_2 a una temperatura de 623 K por 1 h a una velocidad de calentamiento de 10 K/min bajo un flujo gaseoso de 4 L/h. Por último, se enfriaron hasta temperatura ambiente en flujo de N_2 por 30 min.

El soporte y los catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas de análisis: DRX y fisisorción de N_2. La estructura laminar de la bentonita original, PILC-Zr y los catalizadores Ni-Pd se determinaron mediante difracción de rayos X (DRX) empleando un equipo Brucker acoplado a un tubo de rayos X de radiación de CuKα (λ = 1.5406 nm) en el dominio del ángulo 2θ de 2 a 80°, velocidad de escaneo de 2 °/s operando a 35 kV y 20 mA. Para dicho análisis se empleó la técnica de polvos y las muestras fueron esparcidas sobre una placa de vidrio. Mientras que para el análisis textural se empleó un equipo Micromeritics 2100E para determinar el área superficial (S_{BET}), diámetro (D_P) y volumen de poro (V_P) de los distintos materiales en un sistema volumétrico estático usando nitrógeno como adsorbato a 75.5 K. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 470 K por 24 h bajo alto vacío.

La caracterización morfológica de los catalizadores se realizó a través de microscopía electrónica de barrido empleando un equipo ZEISS modelo SUPRA 55VP operado a 200 KV y amplificaciones entre 10000X y 20000X, empleando la técnica de electrones retrodispersos.

2.2 Evaluación catalítica

Los catalizadores fueron probados en la HDT de eugenol (Sigma Aldrich), AO (Sigma Aldrich, 90%) y la mezcla EUG-AO, a una relación molar de 1: 0.6, en un reactor por lotes de alta presión (Parr Instruments) equipado con agitador de propela y mantilla de calentamiento. Inicialmente el reactor se cargó y cerró herméticamente empleando 50 ml de n-dodecano (Sigma Aldrich), 2.5 g de EUG o AO, así como las cantidades requeridas para mantener la mezcla EUG-AO con la relación molar 1:0.6, en todas las reacciones se emplearon 0.25 g de catalizador. Las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de 573 K, presión de 3 MPa de H_2 y una agitación de 1500 rpm durante 6 h [2-4]. Finalmente, los productos de reacción en fase líquida fueron analizados por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Los cálculos de conversión y selectividad de realizaron a través de las ecuaciones 1 y 2 [8]. Donde n_a son los moles de reactivo sin reaccionar, n_{a0} moles iniciales de reactivo, n_{PD} moles de producto deseado, n_{PND} moles de producto no deseado.

$$Conversion\ (\%mol) = \left(1 - \frac{n_a}{n_{a0}}\right) * 100 \quad (1)$$

$$Selectividad\ (\%mol) = \left(1 - \frac{n_{PD}}{n_{PND}}\right) * 100 \quad (2)$$

3. RESULTADOS

2.1. Caracterización del soporte y catalizadores mono y bimetálicos Ni-Pd

En la Figura 2, se presentan los patrones de DRX, de la montmorillonita original, del soporte, PILC-Zr, y de los diferentes catalizadores impregnados con una relación de 1 % peso de Ni y Pd. En la Figura 2A), se puede observar el pico principal a un ángulo de difracción de 7.5 ° de 2θ correspondiente a la reflexión basal d(001), el cual es característico de las arcillas, así como los picos de montmornillonita (Mt), cristobalita (C) y cuarzo (Q), a un ángulo de difracción de 19.6, 22 y 26.7° en 2θ, respectivamente. Para la PILC-Zr se muestra el patrón de difracción en la Figura 2B), el pico del plano principal d(001) presentó un corrimiento a la izquierda a un ángulo de 5.1° de 2θ lo que indicaría, por un lado, la introducción del catión y la fijación de los pilares de ZrO_2, y por otro un consecuente incremento en el espaciamiento interlaminar de 1.3 a 1.9 nm, sin que se modificara la estructura laminar de la arcilla.

Tabla 1. Propiedades texturales y estructurales de bentonita, soporte PILC-Zr y catalizador mono-, bimetálico soportado.

Soporte/Catalizador	S_{BET} [m^2/g][a]	V_P [cm^3/g][b]	d_P [nm][c]	2θ[d]	d [nm][e]

Bentonita	15	0.06	3.53	7.45	1.32
PILC-Zr	211	0.19	3.87	5.14	1.91
1Ni	159	0.12	3.87	5.23	1.88
1Pd	174	0.13	3.89	5.06	1.94
1Ni1Pd	182	0.13	3.88	5.06	1.94

[a]S_{BET}: área superficial BET; [b]V_P: Volumen de poro; [c]d_P: diámetro poro; [d]ángulo de reflexión del plano d (001); [e]espacio interlaminar calculado a través de la ley de Bragg.

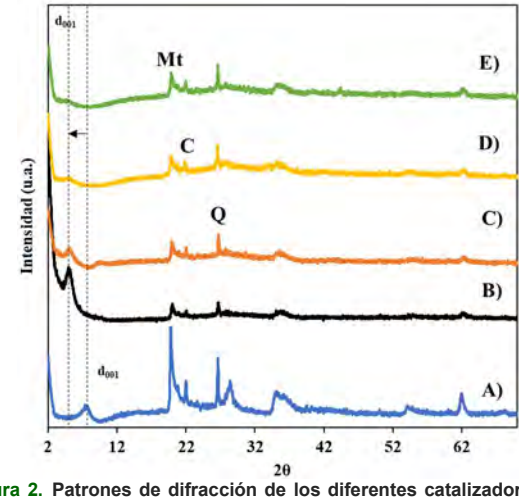


Figura 2. Patrones de difracción de los diferentes catalizadores: A) Bentonita, B) Zr-PILC, C) 1Ni, D) 1Pd, E) 1Ni1Pd

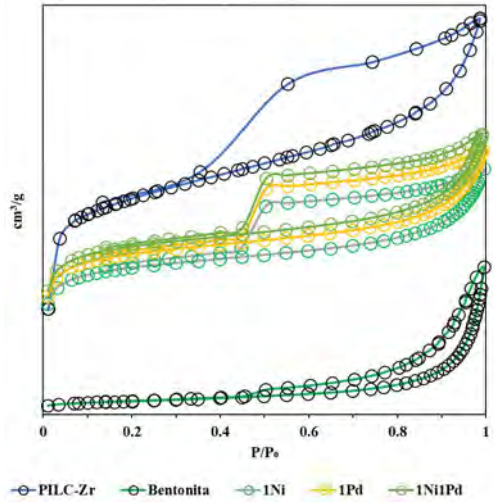


Figura 3. Isoterma de adsorción-desorción de Bentonita, PILC- Zr, 1Ni, 1Pd y 1Ni1Pd

En la Tabla 1, se encuentran las distancias interlaminares del soporte y de los catalizadores sintetizados, se puede observar que para los catalizadores con Ni y Pd a distintas relaciones de carga no presentaron un cambio significativo en el espacio interlaminar. Además, cabe resaltar que no se detectaron las reflexiones basales correspondientes a los metales de Ni y Pd, esto indicaría que se obtuvieron partículas de metal inferiores a 5 nm imperceptibles a DRX, por lo que se puede inferir que están bien dispersas sobre el catalizador.

En la Figura 3, se muestran las isotermas de adsorción-desorción de la arcilla original, del soporte y de los catalizadores mono y bimetálico. De acuerdo con la IUPAC, el tipo de histéresis que se presenta en la Zr-PILC (Figura 3B) pertenece al tipo H4 característico de aglomerados de partículas que forman poros en forma de placas paralelas, comunes en materiales tipo arcillas. En la Tabla 1, se muestran los resultados de las áreas calculadas por el método BET. De acuerdo con esta tabla, se observa que el área de la Zr-PILC aumentó más de 10 veces respecto a la montmorillonita, mientras que para los catalizadores impregnados esta disminuyó en el orden Zr-PILC > 1Ni1Pd > 1Pd > 1Ni.

Por otra parte, en la Figura 3 se pueden observar las micrografías de los catalizadores 1Ni, 1Pd y 1Ni1Pd y sus respectivos histogramas del tamaño de partícula. El 1Pd (Figura 4B) fue el que presentó un menor tamaño de partícula cercano a 10 nm. Mientras que para los catalizadores con Ni se pudo observar en general partículas de forma irregular y de tamaño cercano a 34 nm. Lo cual se pudiera atribuir a una fuerte interacción del Ni con el soporte PILC-Zr.

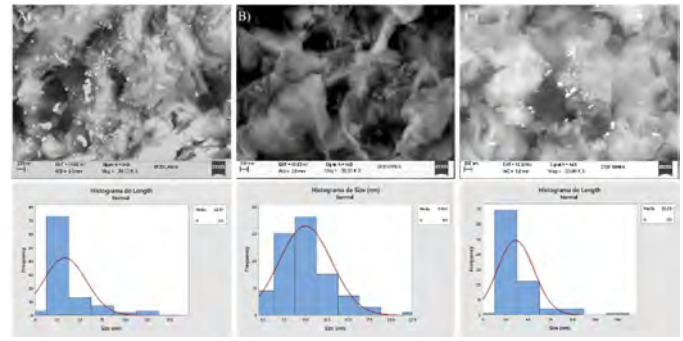


Figura 4. Micrografías MEB e histogramas del tamaño de partícula de los catalizadores A)1Ni, B) Pd y C) 1Ni1Pd

2.2 Evaluación catalítica

En la evaluación catalítica del HDT de EUG se encontró el siguiente orden de actividad para los catalizadores empleados: 1Pd > 1NiPd > 1Ni, ver Tabla 2, lo cual podría estar directamente relacionado con el diámetro partícula encontrado a través de la técnica de MEB, algunos autores [2, 9-10] han reportado que para catalizadores monometálicos con un a tamaño de partícula < 10 nm se ha obtenido mayor actividad y selectividad a productos desoxigenados. Además, los catalizadores de metales nobles también muestran una relación similar entre el tamaño de partícula y la capacidad de desoxigenación; es decir, aquellos con un tamaño relativamente pequeño tienen una capacidad de desoxigenación superior [10-11]. Aunado a la acidez

moderada del soporte PILC-Zr [7] y al carácter oxofílico del Zr el cual interactúa con el grupo fenólico y promueve la ruptura del enlace C-O [10]. Dentro de los principales productos se encontró al propil-ciclohexano (PC) con una selectividad cercana a 30 % al 99 % de conversión, dicho producto sería un
indicativo que se favorecieron reacciones de hidrogenación, del grupo arilo, desmetoxilación e HDO, ver Figura 4.
Para el caso del catalizador 1Ni1Pd se encontró una mejora en la selectividad a dihidroeugenol (HMPB) y PC al 99 % de conversión, lo cual concuerda con la literatura [2,4 y 9] respecto al empleo de catalizadores bimetálicos, que en comparación con un catalizador soportado monometálico, la presencia de un segundo metal puede modificar electrónica y/o geométricamente al primero, lo que resulta en la alteración de la densidad electrónica de la banda d y el estado superficial del primer metal, mejorando potencialmente la actividad catalítica, la selectividad y estabilidad [10-11].

Tabla 2. Constantes de velocidad de reacción, conversión y selectividades en el HDT de EUG empleando catalizadores mono y bimetálicos Ni-Pd

Catalizador (sobre PILC-Zr)	Conv. (%)	k [min^{-1}] x 10^2	R^2	Selectividad (%)			
				HBMZ	HMPB	HPB	PC
1**Pd**	99.98	4.9	0.97	-	31.06	22.09	29.74
1**Ni1Pd**	99.63	3.8	0.99	-	38.38	14.01	31.27
1**Ni**	98.08	2.6	0.98	3.75	58.36	6.89	-

T= 573 K; P= 3 MPa; t= 6 h; cis-isoeugenol (HBMZ); propil-fenol (HPB)

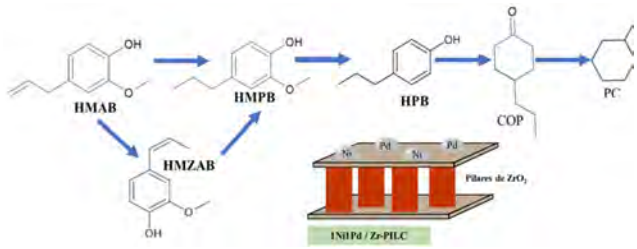


Figura. Ruta de reacción propuesta para el HDT de EUG empleando el catalizador 1Ni1Pd

Mientras que para el HDT de AO se encontró C_{17} como producto principal de la reacción, dentro del rango del diésel verde, con una selectividad cercana al 94 % y con una selectividad del 6% de C_{18} al 44% de conversión, ver Tabla 3, lo cual sugeriría la ruptura del enlace C-O a través de reacciones de DCO/DCO2 y no la ruta de la HDO, Figura 5. Para el caso de la mezcla EUG-AO se encontró un incremento en la conversión del AO del 44 a 60 % y un incremento de en la selectividad a C18 del 6 al 14%, con lo cual se ve favorecida la ruta de la HDO, lo que en consecuencia se aprecia una mejora en la relación H/C de 1.64 a 1.91, presente en la Figura 6. Además, la selectividad a C_{18} incrementa del 6 al 14 % con lo cual se favorece la reacción de HDO.

Tabla 3. Constantes de velocidad de reacción, conversión y selectividades en el HDT de EUG, AO y EUG-AO empleando el catalizador 1Ni1Pd

Especie o mezcla	k [min^{-1}] x10^2	R^2	Conv. (%)	S_{PC} (%)	SC_{17} (%)	SC_{18} (%)
EUG	3.83	0.98	99	31	-	-
AO	0.43	0.96	44	-	94	6
EUG-AO	EUG 0.53	0.96	81	17	-	-
	AO 0.28	0.99	60	-	86	14

T= 573 K; P= 3 MPa; t= 6 h; Catalizador: 1Ni1Pd

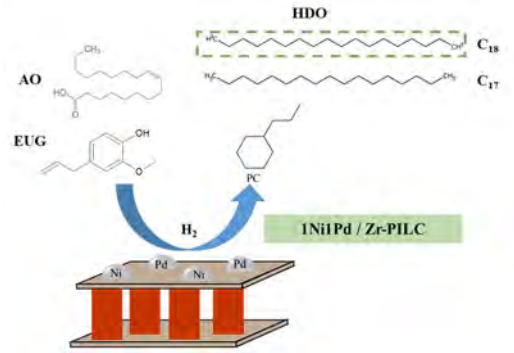


Figura 5. Esquema de reacción propuesta para el HDT de la mezcla EUG-AO empleando el catalizador 1Ni1Pd

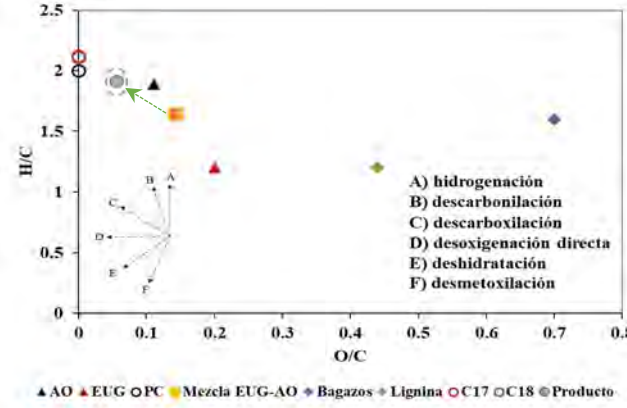


Figura 6. Grafica de van Krevelen para AO, EUG, EUG-AO, C_{17}, C_{18} y el producto empleando el catalizador 1Ni1Pd.

4. CONLUSIONES

De acuerdo con estos resultados en el HDT del EUG la presencia de PC, compuesto presente en bioturbosina, se estarían favoreciendo reacciones de hidrogenación del grupo propilo, desmetoxilación e HDO del grupo hidroxilo-aromático, uno de los enlaces con una alta energía de

disociación. Para el caso del AO la alta selectividad a C_{17} sería propiciada por reacciones de DCO/DCO2. Finalmente, para la mezcla, la presencia de C_{18} indicaría que se mejoró la selectividad hacia la vía de la HDO lo cual podría estar ligado a una mejor solubilidad de H_2 en el medio de reacción, con lo cual se comprueba las mejoras relacionadas en el tratamiento de mezclas de biocrudos.

REFERENCIAS

[1]. *"Monthly Energy Review – July 20230"*, p. 188, 2023

[2]. Martinez-Klimov M, Mäki-Arvela P, Narendra Kumar A Ç, Markus Peurla K E, Hensen E J M, Murzin D Y. *Bifunctional Pt−Re Catalysts in Hydrodeoxygenation of Isoeugenol as a Model Compound for Renewable Jet Fuel Production*. ACS Eng. Au, 2, 436−449, 2022.

[3]. Roy P, Jahromi H, Rahman T, Adhikari S, Feyzbar-Khalkhali-Nejad F, Hassan E B, Tae-Sik Oh. *Understanding the effects of feedstock blending and catalyst support on hydrotreatment of algae HTL biocrude with non-edible vegetable oil.* Energy Conversion and Management 268, 115998, 2022.

[4]. Han Y, Stankovikj F, Garcia-Perez M. *Co-hydrotreatment of tire pyrolysis oil and vegetable oil for the production of transportation fuels*. Fuel Process Technol May. 159:328–39, 2017

[5]. Han Y, Pires P P A, García-Pérez M. *Co-hydrotreatment of the Bio-oil Lignin-Rich Fraction and Vegetable Oil*. Energy Fuels, 34, 1, 516-529, 2020.

[6]. Sharma K, Castello D, Salman Haider M, Helmer Pedersen T, Aistrup Rosendahl L. *Continuous co-processing of HTL bio-oil with renewable feed for drop-in biofuels production for sustainable refinery processes*. *Fuel*, 306, 121579, 2021

[7]. Colín-Luna J A, Zamora-Rodea E G, González-Brambila M M, Barrera-Calva E, Rosas-Cedillo R, Medina-Mendoza A K, García-Martínez J C. *Biodiesel production using immobilized lipase supported on a zirconium-pillared clay. Effect of the immobilization method*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 16, 11, 2018.

[8]. Tang H, Dai Q, Cao Y, Wei X, Jibran K, Li J. *Hydrodeoxygenation of phenol and pyrolysis oil Raney Ni and IL/Zr-SBA-15*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9, 105848, 2021.

[9]. Lahijani P, Mohammadi M, Mohamed A R, Ismail F, Lee K T, Amini G. *Upgrading biomass-derived pyrolysis bio-oil to bio-jet fuel through catalytic cracking and hydrodeoxygenation: A review of recent progress*. Energy Conversion and Management, 268, 115956, 2022.

[10]. Wang, X., Arai, M., Wu, Q., Zhang, C., Zhao, F. "Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics–a review on the active sites of supported metal catalysts". *Green Chemistry*, 22(23), 8140-8168, 2020.

[11]. Valdés-Martínez, O. U., Santolalla-Vargas, C. E., Santes, V., de Los Reyes, J. A., Pawelec, B., Fierro, J. L. G."Influence of calcination on metallic dispersion and support interactions for NiRu/TiO_2 catalyst in the hydrodeoxygenation of phenol". *Catalysis Today*, 329, 149-155, 2019.

Emigdio Gregorio Zamora-Rodea. Estudiante doctorado en Ingeniería de Procesos (2019- Actualidad) en la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco (UAM-A), CDMX, México. Maestro en Ingeniería de Procesos e Ingeniero Químico en la UAM-A en los periodos 2017-2019 y 2010-2016, respectivamente. Los intereses de investigación incluyen catálisis heterogénea, síntesis de catalizadores, modelamiento cinético, catálisis enzimática, química analítica, equilibrio termodinámico en reacciones químicas y producción de biocombustibles.

Profesor ayudante en el Laboratorio de Análisis de Procesos del Departamento de Energía en la UAM-AZC (2015-2017) desarrollando el proyecto "Transestrificación de aceites residuales para la obtención de biodiesel utilizando biocatalizadores de enzima inmovilizada en arcilla pilareada" y en la organización de cursos a nivel de licenciatura enfocados en Química Analítica. Ha colaborado en publicaciones en revistas JCR, "Biodiesel Production Using Immobilized Lipase Supported on a Zirconium-Pillared Clay Effect of The Immobilization", International Journal of Chemical Reactor Engineering; "Zn supported on Zr modified mesoporous SBA-15 as sorbents of pollutant precursors contained in fossil fuels: Si/Zr ratio effect", Catalysis Today y "Optimal conditions determination for hydrodeoxygenation of free fatty acids to obtain green diesel", The Canadian Journal of Chemical Engineering.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-145

Modelamiento de la captura de CO_2 empleando SBA-15, zeolita, alúmina mesoporosa y carbón activado modificados con ceria

Diana A. García Martínez[1], Carlos E. Ramírez Castelán[1], Miguel A. Gutiérrez Limón[1], Julio C. García Martínez[2], José A. Colín Luna[1]

[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02200, México

[1]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Departamento de Biofísica, CDMX, 11340, México

Autor de Correspondencia: Diana A. García Martínez (e-mail: diana.alejandra0810@mail.com).

Diana A. García Martínez agradece a CONAHCYT por la beca No. 945735 para estudios de posgrado.

RESUMEN En esta investigación se planteó el uso de un modelo matemático lineal tomado de la literatura para reproducir las curvas de ruptura del CO_2 en cuatro adsorbentes sólidos: SBA-15, zeolita, carbón activado y alúmina mesoporosa, los cuales fueron modificados con ceria en diferentes relaciones másicas, el modelo es aplicable a un proceso experimental a condiciones ambientales con una mezcla de 20% CO_2 balance N_2. Las propiedades fisicoquímicas de los adsorbentes se tomaron de la literatura, mientras que las propiedades de los materiales después de la incorporación de ceria se estimaron con el modelo matemático planteado. El modelo matemático permitió determinar que la alúmina mesoporosa es el adsorbente con mayor capacidad de adsorción (52 $mgCO_2/g_{ads}$), mientras que la incorporación de ceria permite una rápida adsorción, reduciendo el tiempo de saturación hasta en un 78 %. Con esta aproximación, se espera obtener información valiosa sobre la eficiencia de los adsorbentes modificados con ceria y contribuir a la búsqueda de soluciones eficientes y sostenibles con el medio ambiente.

PALABRAS CLAVE: adsorción, SBA-15, alúmina mesoporosa, ceria.

1. INTRODUCCIÓN

Las actividades antropogénicas son responsables de la mayor parte del aumento de la concentración atmosférica de gases de efecto invernadero (GEI) en los últimos 150 años, con un aumento de más de 115% desde 1970 a la fecha. Se espera que la concentración atmosférica de dióxido de carbono (CO_2) aumente de 384 ppm en 2007 a 550 ppm para el año 2050. Además, se ha demostrado que el aumento en la concentración de GEI en la atmósfera contribuye, además de la contaminación del aire, a modificar las condiciones climáticas extremas, interrupciones en el suministro de alimentos y aumento en incendios forestales. Las emisiones de GEI provenientes de la combustión de combustibles fósiles deben minimizarse para evitar la destrucción de la biodiversidad, la acidificación de los océanos y una multitud de otros impactos ambientales [1].

La necesidad de contar con sistemas eficientes de eliminación de CO_2 ha llevado a los investigadores a centrarse en el desarrollo de tecnologías novedosas, más eficientes, menos costosas y contaminantes, un ejemplo de ello es la adsorción sobre materiales porosos, esta tecnología es apropiada para eliminar CO_2 de una corriente de gases contaminados debido a su bajo consumo energético y bajos costos de inversión [2]. Este método es ideal para emplearse en la etapa de post combustión, donde las moléculas de CO_2 son selectivamente separadas de una mezcla de gases ya sea formando un enlace químico con el adsorbente, es decir, quimisorción favorecida a altas temperaturas o adhiriéndose a la superficie de la matriz del adsorbente mediante fuerzas intermoleculares débiles, es decir, fisisorción favorecida a temperaturas más bajas que a la salida del proceso. El adsorbente es regenerado alternando su temperatura o presión para desplazar el equilibrio de adsorción de CO_2 sobre el adsorbente. Lo anterior a propiciado un creciente interés en materiales porosos como adsorbentes potenciales para eliminar el CO_2 de los gases contaminados. Los

adsorbentes sólidos que pueden usarse incluyen aquellos basados en carbono, grafeno, zeolita, estructuras metal-orgánicas (MOF), sílice, polímeros, minerales de arcilla, carbonatos de metales alcalinos, líquidos iónicos inmovilizados, hidróxidos dobles laminares (LDHs), óxido de magnesio y de calcio, zirconatos y silicatos alcalinos [3]. La capacidad de adsorción de cada uno de ellos depende en gran medida de la estructura y tamaño de poros, área superficial, grado y tipo de funcionalización del adsorbente, la presión parcial de CO_2, la temperatura de operación y la humedad [1]. En cuanto al grado y tipo de funcionalización se han modificado diversos adsorbentes con diferentes óxidos y metales alcalinos, además de combinaciones de estos, con la finalidad de mejorar sus propiedades estructurales, por ejemplo, combinaciones de MgO con CaCO, $CaCO_3$ o Al_2O_3 que provocan el aumento en la capacidad de adsorción de CO_2, o en su caso Al y Ce con la finalidad de acelerar la adsorción [4, 5, 6]. El óxido de cerio (CeO_2) también conocido como ceria, ha atraído mucha atención en los últimos años debido a su aplicación en diversos campos, especialmente en la catálisis en procesos como purificación de gases de escape de vehículos, producción de hidrógeno y síntesis de productos químicos, además en la fabricación de dispositivos electrónicos y la industria del vidrio [7, 8, 9]. La importancia de la ceria proviene de sus notables propiedades redox Ce^{4+} / Ce^{3+}, la reactividad del oxígeno o la formación de vacancias de oxígeno en la ceria es a lo que se atribuye su eficiencia en el proceso de adsorción de CO_2, aumentando la velocidad de captura [9]. Sin embargo, el estudio experimental de una columna de adsorción requiere de tiempos prolongados y altos costos de operación, con la finalidad de reducir la cantidad de experimentos y optimizar el proceso, se han empleado modelos matemáticos de columnas de lecho fijo, que permitan predecir el rendimiento de la separación de CO_2 en una mezcla de gases [10]. El modelo matemático tomado de la literatura describe la dinámica del adsorbedor de lecho fijo suponiendo que opera como flujo pistón. Además, las partículas adsorbentes se consideran una sola fase homogénea.

Se consideran las siguientes suposiciones para el modelo matemático de la presente investigación:

- La concentración y distribución de temperatura radial son despreciables.
- La conducción térmica dentro de la pared de la columna a lo largo de la dirección axial es insignificante.
- El comportamiento de la mezcla se considera como gas ideal.
- Se considera que la fase gaseosa y el adsorbente se encuentran en equilibrio térmico.
- La caída de presión y la resistencia a la transferencia de masa son despreciables.

Además, se establecen los balances de materia y energía, representados en las ecuaciones (1) y (2):

$$\frac{(\partial C_i)}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon\rho_s}\frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{1}{L}\frac{\partial(uC_i)}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

$$\left(\varepsilon\rho_g Cp_g + (1+\varepsilon)\rho_s Cp_s\right)\frac{\partial T}{\partial t} = (1-\varepsilon)\rho_s \sum_{j=1}^{2}(-\Delta H_i)\frac{\partial q_i}{\partial t} + \rho_g \frac{C_g}{L}\frac{\partial(uT)}{\partial z} + \frac{2h_i}{r_{bi}}(T - Tw) \quad (2)$$

Donde, C_i representa la concentración del componente i en mol/cm^3, q_i la cantidad adsorbida del componente i en mol/g_{ads}, ε es la porosidad del lecho, ρ_s la densidad del adsorbente en g/cm^3, L la longitud del lecho en cm y u la velocidad intersticial en cm/s, ρ_g representa la densidad del gas en g/cm^3, C_g es el calor específico del gas en J/gK, C_s es el calor específico del adsorbente en J/gK, T la temperatura del gas en K, ΔH_i el calor de adsorción del componente i en J/mol, h_i el coeficiente de transferencia de calor interno del componente i en $J/cm^2 \cdot s \cdot K$, r_{bi} el radio interno del lecho en cm y T_w la temperatura de la pared del lecho en K. La cinética de adsorción para determinar el grado de separación que puede ser logrado en el sistema, se determinó empleando el modelo de la fuerza motriz lineal (LDF, por sus siglas en inglés) propuesta por Glueckauf y Coates en 1947, ecuación (3):

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = K_i^L(q_i^* - q_i) \quad (3)$$

Donde K_i^L es el coeficiente global de transferencia de masa para un modelo lineal, s^{-1}, q_i^* la cantidad máxima adsorbida de la especie i en mol/g_{ads}.

2. METODOLOGÍA

Se consideró un proceso de adsorción a escala laboratorio con un adsorbedor de 0.44 cm de diámetro interno y 15 cm de longitud a 298 K y 101.3 kPa, con una alimentación de una mezcla de gases 20 % CO_2 balance N_2 a 0.05 cm/s. Los adsorbentes estudiados son SBA-15, zeolita 13X (Z13X), alúmina mesoporosa (AM) y carbón activado (CA). Las propiedades texturales se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Propiedades texturales de los adsorbentes

Propiedad	SBA-15	Z13X	AM	CA
S_{BET} (m^2/g)	750	164.3	812	1306.4
V_p (cm^3/g)	1.27	0.21	0.83	0.23
Dp (nm)	6.79	1.00	6.60	1.67

Posteriormente, mediante un promedio ponderado se estimaron las propiedades de los adsorbentes modificados con ceria a diferentes relaciones másicas ($m_{soporte}/m_{CeO_2}$= 0.5, 2, 4 ,6, 8 y 10, las cuales fueron identificadas de la siguiente forma: SCe-X, ZCe-X, ACe-X y CCe-X, donde X representa el valor de la relación másica), partiendo de las propiedades fisicoquímicas de la ceria, las cuales se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 Propiedades fisicoquímicas de la ceria

Propiedad	ρ_s (cm^3/g)	Cs (J/gK)	ΔH_{CO_2} (kJ/mol)	ΔH_{N_2} (kJ/mol)	ε
Valor	0.53	0.205	30	16.98	0.59

Una vez identificados cada uno de los materiales y estimadas sus propiedades, se empleó un modelo matemático lineal para reproducir las curvas de ruptura del CO_2 en los adsorbentes propuestos. El sistema de ecuaciones (1), (2) y (3) se resolvieron por el método de diferencias finitas utilizando el software Matlab.

Para las ecuaciones diferenciales se consideraron las siguientes condiciones de frontera:

$$C_i(t,0) = C_{i,0}(t)$$
$$q_i(t,0) = q_{i,0}(t)$$
$$T(t,0) = T_0(t)$$

Mientras que las condiciones iniciales son:

$$C_i(0,z) = C_{i,in}(t); (0 \le z \le L)$$
$$q_i(0,z) = q_{i,in}(t); (0 \le z \le L)$$
$$T(0,z) = T_{in}(t); (0 \le z \le L)$$

Los datos experimentales se obtuvieron de la literatura [10, 11, 12, 13].

3. RESULTADOS

El modelo matemático permitió estimar las curvas de ruptura para los cuatro adsorbentes modificados con ceria. La Figura 1 muestra las curvas de ruptura de la SBA-15 modificada con ceria a las relaciones másicas antes mencionadas, donde se aprecia que el tiempo de saturación se alcanza a los 2 s aproximadamente, mientras que a mayor contenido de ceria ($m_{soporte}/m_{CeO_2}$= 0.5) menor tiempo de saturación.

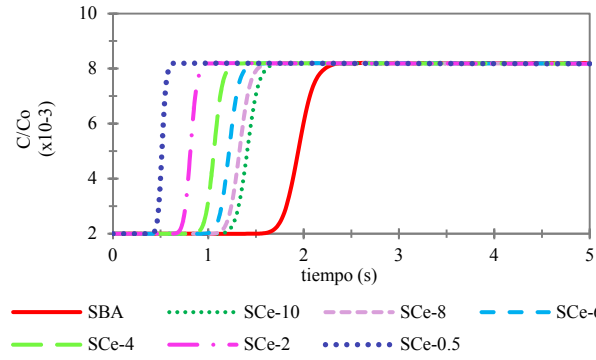


FIGURA 1. Curvas de ruptura en SBA-15 modificada con ceria.

Esto puede atribuirse a la disminución del tamaño de lecho derivado de la incorporación de la ceria, ya que esta tiene una mayor densidad en comparación con la SBA-15. Mientras que para la Z13X la Figura 2 muestra las curvas de ruptura, en este caso a mayor contenido de ceria aumenta el tiempo de ruptura, lo que se traduce a una mayor capacidad de adsorción, además podría indicarnos que el tamaño de lecho aumenta pues existe un mayor tiempo de interacción entre el sólido y las moléculas de gas, por lo tanto, se beneficia la adsorción del CO_2.

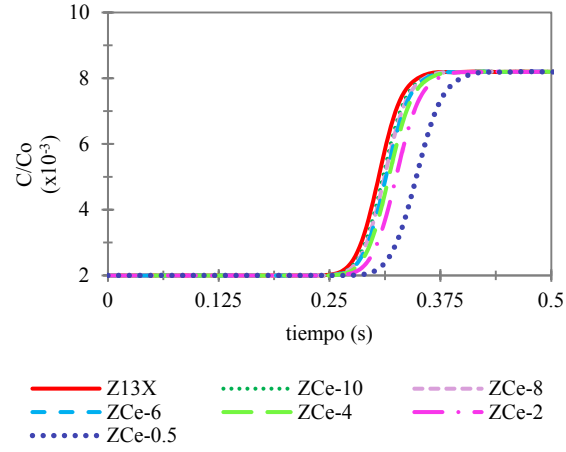


FIGURA 2. Curvas de ruptura en Z13X modificada con ceria.

Para el caso de la AM (Figura 3) y el CA (Figura 4) se tiene un comportamiento parecido al de la Z13X, a mayor contenido de ceria mayor tiempo de ruptura, sin embargo, para la AM los tiempos de ruptura son pequeños ya que el tamaño de lecho es pequeño, por lo tanto, el tiempo de interacción entre las moléculas y el adsorbente será menor comparado a un lecho de mayor tamaño.

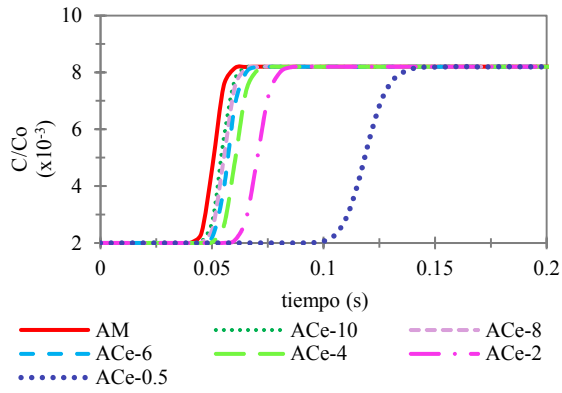


FIGURA 3. Curvas de ruptura en AM modificada con ceria.

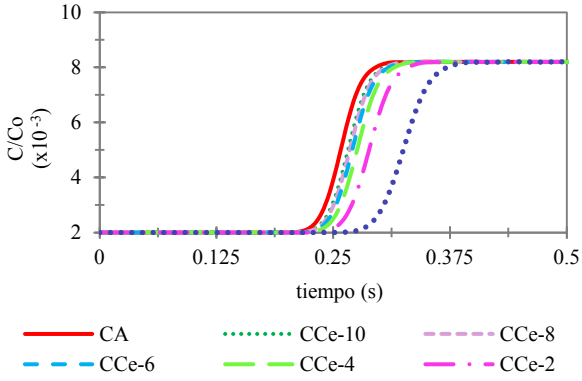
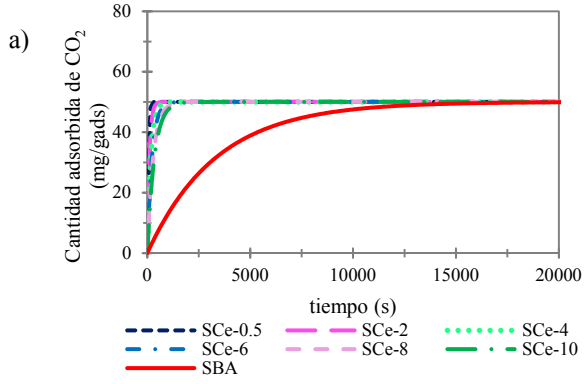
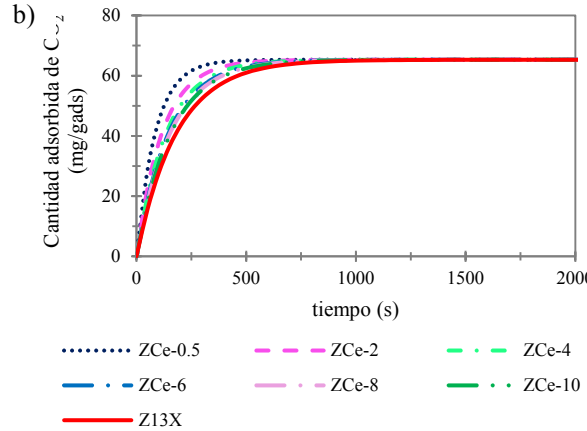
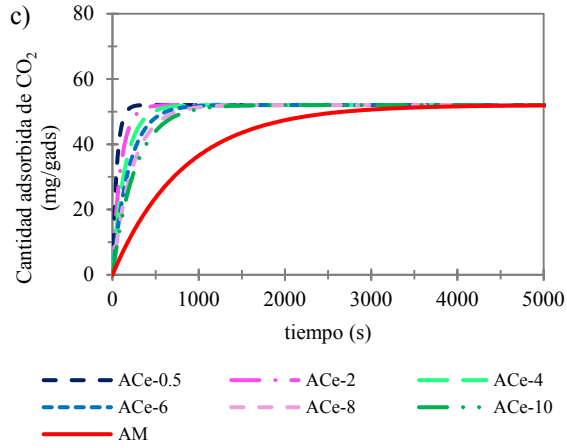


FIGURA 4. Curvas de ruptura en CA modificado con ceria.

En cuanto a la cantidad adsorbida, se determinó que para los cuatro adsorbentes se adsorbe la misma cantidad de CO_2 que al modificarlos con ceria, sin embargo, la incorporación de esta disminuye el tiempo de saturación hasta en un 85 %. En la Figura 5, se muestra la cantidad adsorbida para cada uno de ellos.







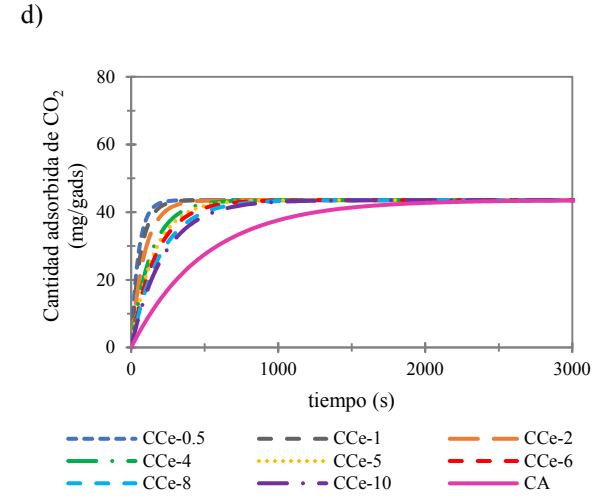


FIGURA 5. Cantidad adsorbida de CO_2 en a) SBA-15, b) Z13X, c) AM y d) CA modificados con ceria.

Realizando el análisis y comparando la cantidad adsorbida de los adsorbentes puros y modificados con ceria en una relación másica de 0.5, existe una reducción importante en el tiempo de saturación, tal como se muestran en la Figura 5: para

la SBA-15 (Figura 5a) en un 75 %, Z13X (Figura 5b) del 62 %, AM en 90 % y para el CA un 85 %. De acuerdo con la literatura la ceria beneficia el proceso de adsorción debido a sus propiedades de oxido-reducción, generando vacancias de oxígeno que permiten una mayor interacción con las moléculas de CO_2 [8].

Posteriormente, se normalizó la cantidad adsorbida por unidad de longitud para cada uno de los adsorbentes modificados con ceria a una relación másica de 0.5, considerando que los lechos resultaron ser de tamaños distintos derivados de las densidades de cada material, los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 Cantidad adsorbida de CO_2 por unidad de longitud en adsorbentes modificados con ceria.

Adsorbente	Lc (cm)	Cantidad adsorbida de CO_2 (mg/g_{ads})	Cantidad adsorbida de CO_2 por unidad de longitud (mg/g_{ads})
SCe-0.5	7.0	50.0	7.1
ZCe-0.5	1.9	65.3	34.4
ACe-0.5	0.4	52.0	130.0
CCe-0.5	1.6	43.5	27.2

Los resultados anteriores muestran que la AM modificada con ceria es el adsorbente con mayor capacidad de adsorción de CO_2 a las condiciones establecidas. La diferencia en la longitud del lecho depende de la densidad de cada uno de los materiales, por lo tanto, para la SBA-15 que presenta menor densidad (0.11 g/cm^3) habrá lugar a un lecho de mayor longitud (7 cm) permitiendo así una interacción entre las moléculas de CO_2 y su superficie, que bajo una alimentación de gas de 0.05 cm/s permitirá que exista adsorción-desorción de las moléculas y por tanto una menor retención de ellas, de acuerdo con estos resultados es conveniente analizar el flujo de alimentación a utilizar dependiendo de la longitud del lecho.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos a partir de las simulaciones del proceso de adsorción de CO_2 utilizando los datos experimentales reportados en la literatura, resultaron tener un error menor al 5 %, por lo que se considera que el modelo es adecuado para la estimación de la capacidad máxima adsorbida para diferentes sólidos adsorbentes y diferentes condiciones de operación. El modelo seleccionado permitió reproducir las curvas de ruptura de CO_2 en los diferentes adsorbentes modificados con ceria, ademas de predecir que la AM es el candidato idóneo para alcanzar una mayor remoción del CO_2 en una mezcla de gases 20 % CO_2 / 80 % N_2 en un adsorbedor con dimensiones a escala laboratorio. Este resultado puede atribuirse principalmente a las propiedades texturales de la AM, ya que posee una mayor área superficial, volumen y diámetro de poro en comparación de los otros adsorbentes. En cuanto a la ceria, se determinó que la incorporación de esta favorece una rápida adsorción, reduciendo los tiempos de saturación en un 78 %, ademas se puede considerar utilizar una menor relación másica de ceria presente en el soporte ya que, no existe una diferencia significativa en la cantidad adsorbida y los tiempos de saturación. Con esta aproximación se pretende validar el modelo matemático realizando la evaluación experimental.

REFERENCIAS

[1]. Akeeb O, Wang L, Xie W, Davis R, Alkasrawi M, *Post-combustion CO_2 capture via a variety of temperature ranges and material adsorption process: A review*. Journal of Environmental Management 0301-4797 (2022). 10.1016/j. jenvman.2022.115026.

[2]. Chegeni A, Babaeipour V, Fathollahi M, Hosseini S.G, *Modeling of CO_2 adsorption isotherms, kinetics and thermodynamics equilibrium, and the Brunauer-Emmett-Teller analysis onto KO_2 pellets*. Journal of Cluster Science 33:2167-2178 (2022). 10.1007/s10876-021-02142-0.

[3]. Wang J, Huang L, Yang R, Zhang Z, Wu J, Gao Y, Zhong Z. *Recent advances in solid sorbents of CO2 capture and new development trends.* Energy and Environmental Science, 7(11), 3478-3518. (2014). 10.1039/c4ee01647e.

[4]. Wang S, Yan S, Ma X, Gong J. *Recent advances in capture of carbon dioxide using alkali-metal-based oxides.* Energy & Environmental Science, 4(10), 3805-3819. (2011). 10.1039/c1ee01116b.

[5]. Pengbo H, Wang S, Zhuo Y. *Strengthened CO_2 adsorption over Ce/Al-promoted MgO for fast capture.* Separation and purification technology, 287, 120518 (2022). 10. 1016/j.seppur.2022.120518.

[6]. Dong H, Cui H, Zhou Z. *Promoting effects of Li_3PO_4 and $CaCO_3$ on the intermediate-temperature CO_2 adsorption over molten $NaNO_3$-promoted MgO-based sorbents.* Chemical Engineering Journal 442, 136133 (2022). 10.1016/j.cej.2022.136133.

[7]. Li P, Zhang W, Zhang X, Wang Z, Wang X, Ran S, Lv Y. *Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of flower-like Mn-doped ceria.* Materials research, 21 (2018). 10. 1590/1980-5373-mr-2018-0167.

[8]. Ruhaimi A. H., Aziz M.A.A. *Fabrication of mesoporous CeO_2-MgO adsorbent with diverse active*

sites via eggshell membrane templating for CO_2 capture. Applied Physics A, 128:29 (2022). 10.1007/s00339-021-05182-5.

[9]. Shi W, Hou J, Lv H, Zhao X, Fang P, Zheng F, Wang S. *Densely populated mesopores in microcuboid CeO_2 crystal leading to a significant enhancement of catalytic activity.* Journal of materials chemistry A, 728-734 (2013). 10.1039/c2ta00504b.

[10]. Won W, Lee S., Lee K. *Modeling and parameter estimation for a fixed bed adsorption process for CO_2 capture using zeolite 13X*. Separation and purification technology (2012). 10.1016/j.seppur.2011.09.056.

[11]. Zhang, Z., Zhang, W., Chen, X., Xia, Q., Li, Z. *Adsorption of CO_2 on zeolite 13 X and activated carbon with higher surface area*. Separation Science and Technology, (2010) 45(5), 710-719. 10.1080/01496390903571192.

[12]. Cecilia, J., Vilarrasa, E., Morales, R., Bastos, M., Azevedo, D., Rodriguez, E. *Insights into CO_2 adsorption in amino functionalized SBA-15 synthesized at different aging temperature.* Adsorption (2020) 26:225-240. 10.1007/s10450-019-00118-1.

[13]. Chen, C., Ahn, W. *CO_2 capture using mesoporous alumina prepared by sol-gel process*. Chemical Engineering Journal 166 (2011) 646-651. 10.1016/j.cej.2010.11.038.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-147

Adsorción de compuestos azufrados presentes en diésel empleando SBA-15 modificada con Zr y Cu

J. Gómez Tenorio[1], P. Garcia Nicolas[1], D.A. García-Martínez[1], C.R. Tapia-Medina[1], R. Rosas-Cedillo[2], A.K. Medina-Mendoza[1], J.C. García-Martínez[3], E.G. Zamora-Rodea[1], S. Núñez-Correa[4], J.A. Colín-Luna[1]

[1]Departamento de Energía, UAM-Azc, CDMX, 02200, Méx.
[2]Departamento de IPH, UAM-Izt, CDMX, 09340, Méx.
[3]IPN, ENCB, Departamento de Biofísica, CDMX, 11340, México.
[4]Facultad de Ciencias Químicas, UV campus Coatzacoalcos, 96538, Veracruz, México.

J.A. Colín-Luna (e-mail: jacl@azc.uam.mx)

RESUMEN A pesar de los enormes esfuerzos por la sustitución de combústibles fósiles, estos se seguiran empleando en automotores por al menos tres decadas más. Lo anterior representa un reto para los refinadores debido a que se requieren de nuevos procesos que reduzcan el contenido tales precursores de contaminantes presentes en el diesel. Sin embargo, los procesos convencionales de refinación consumen un alto contenido de energía derivado de las condiciones de reacción para transformar dichos compuestos (T > 350 °C, P > 7 MPa), además del alto consumo de H_2, cada vez más escazo y por tanto costoso. Por lo que se requieren de procesos que eliminen moléculas de heteroatomos de S y de N presentes en el diesel. En este sentido, se ha propuesto un proceso de adsorción de las moléculas azufradas y nitrogenadas, previo al hidrotratamiento de compuestos refractarios. Para tal fin, los materiales mesoporosos como la SBA-15, presenta un alta área específica (> 600 m^2/g) y tamaño de poro amplio (ca. 30 nm), convirtiéndola en una excelente opción para remover compuestos azufrados y nitrogenados. Por lo que en este trabajo, se analizó una SBA-15 modificada con circonio (Zr) con una relación masa Si/Zr de 5 y la incorporación de Cu a contenidos de 1, 4 y 6% peso, en la adsorción de DBT y Quinolina (Q), como moléculas azufrada y nitrógenada, respectivamente. Las pruebas fueron realizadas en adsorbedores por lote con 500 ppm de S y con una cantidad variable de N (50-250 ppm) a temperatura constante (40 °C). Los resultados mostraron que al incorporar el Zr y Cu mejoraron las propiedades de adsorción frente a la de una SBA-15 sin modificar. Además, se encontró una selectividad hacia los compuestos de S, con un porcentaje superior al 10% incluso a 250 ppm de N..

PALABRAS CLAVE: Adsorción, SBA-15, dibenzotiofeno, quinolina.

1. INTRODUCCION

La reactivación económica postpandemia, ha propiciado que las economías emergentes aumenten sus volumenes de producción, por lo que en consecuencia se genere una mayor demanda de energía. En 2021, por ejemplo, según la Administración de Información Energética (EIA, por sus siglas en inglés), el consumo mundial de energía proveniente de los combustibles fósiles fue del 31%, mientras que para las energías renovables del 12% [1]. Por lo que el empleo del petróleo como una fuente de energía primaria prevalecera por varias decadas más [2], lo cual lo posiciona como una fuente energética importante para el funcionamiento de la economía global. No obstante, su producción y consumo como combústible ya sea gasolina, diesel o turbosina, principalmente, plantea nuevos retos a resolver debido a los graves efectos que producen los gases emitidos por su combustión, tanto a la salud humana como al medio ambiente [1-3]. Por ejemplo, el diesel, es uno de los combústibles con alto poder calorífico, no obstante debido al

alto contenido de compuestos aromáticos, organoazufrados y nitrogenados puede generar gases altamente tóxicos durante su combustión, desde partículas suspendidas (PM2.5, PM10, etc.) hasta precursores de la lluvia ácida provenientes de los respectivos óxidos de los organocompuestos. Diferentes organismos como la Agencia de Protección Ambiental (EPA), Agencia Europea del Medio Ambiente (EURO), Organización Mundial de la Salud (OMS) y Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), han impuesto normas ambientales cada vez más rigurosas para obligar a los gobiernos a controlar, eliminar o disminuir sus emisiones de SO_X, NO_X, CO y CO_2, así como compuestos orgánicos volátiles [4]. En México y en Estados Unidos se ha establecido que el contenido de S en el diésel debe ser menor a 15 ppm (NOM-016-CRE-2016 y Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, EPA, respectivamente), mientras que en la Unión Europea y Japon restringen el contenido de azufre a un valor menor a 10 ppm.

El proceso comunmente usado por los refinadores para alcanzar dichos niveles de S, es a través de la hidrodesulfuración (HDS) para remover compuestos azufrados y cumplir con las normativas medioambientales. La HDS es un proceso catalítico en presencia de hidrógeno que es capaz de eliminar niveles de S cada vez más bajos, lo que puede representar un gran desafío técnico y económico. En general, la HDS enfrenta varios retos, el primero, es la alta resistencia que presentan los compuestos refractarios para ser removidos en condiciones severas de presión ($\approx$ 7.5 MPa) y temperatura (> 350 °C) , el segundo, las fracciones de diesel contienen grandes cantidades de organonitrógenados, los cuales compiten por los mismos sitios que el S por lo que entorpecen el proceso de HDS e inhiben la actividad catalítica, impidiendo que los compuestos órgano-sulfurados sean retirados eficientemente por lo que se requeriría de la inmediata regeneración del catalizador o emplear cargas frescas del mismo, causando que este proceso sea aún más caro, ineficiente y con alto consumo de hidrógeno [5].

Se han investigado nuevos métodos no convencionales y tecnologías que complementen o sustituyan a la HDS. La adsorción a través de materiales mesoporosos funcionalizados [3], consiste en la separación de los compuestos azufrados mediante fisisorción o quimisorción, su selectividad depende de las características del adsorbente, como su tamaño de poro o su composición química en la superficie. Recientes investigaciones afirman que su rendimiento y selectividad mejoran cuando se les incorpora algún metal [3, 5-6]. En este sistema de adsorción las moléculas de azufre se remueven a través de la complejación π, naturaleza de los sitios acido o básicos y/o mediante las fuerzas de Van der Waals. Cabe destacar que los materiales que funcionan como soportes son capaces de adsorber selectivamente los compuestos refractarios o compuestos de azufre poco reactivos que no se remueven en el proceso de HDS, algunos materiales estudiados son el MCM-41, SBA-15, SBA-16, zeolita, carbón activado y COK-12 [7-8].

En el presente trabajo se estudió la SBA-15 con injerto de Zr e impregnación de Cu. De acuerdo a la literatura, la SBA-15 cuenta con un tamaño de poro amplio (> 35 nm) conveniente para la remoción de compuestos órganoazufrados de gran tamaño [6-7, 9]. En nuestro grupo, proporcionamos evidencia de que la impregnación de metales a la matriz afecta positivamente en la selectividad de los compuestos azufrados [6]. J. A. Colín et al. observaron que al añadir Zr y Zn en la matriz de la SBA-15 [6] mejora la capacidad de remoción de compuestos azufrados y nitrogenados, lo cual coincide con lo encontrado por otros autores [10-11].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de SBA-15

La síntesis de SBA-15 se realizó mediante el método sol-gel de autoensamblado, se utilizaron 16 g de Pluronic P-123 y 32 g de TEOS (Merck), ambos compuestos estuvieron en una solución de HCl (Merk) 2 M a 38°C bajo agitación vigoroza durante 24 h. Después la solución se llevó a la estufa a 95 °C por 72 h. Posteriormente, la suspensión se filtró y se lavó con abundante agua desionizada hasta un pH neutro. Finalmente, la muestra se dejó secar a temperatura ambiente por 24 h y se calcinó a 550 °C en una mufla para remover el agente estructurante. El material así preparado fue identificado como SB.

2.2. Incorporación de Zr vía injerto químico post-síntesis

Para la incorporación del Zr la muestra de SBA-15 se dejó secar a 120 °C por 12 h hasta eliminación del agua fisisorbida. Posteriormente, se disolvió una cantidad de isopropóxido de circonio $Zr(iso\text{-}PrO)_4$ tal que la relación másica Si/Zr sea igual a 5 en 100 mL de etanol absoluto. Esta solución se mantuvo en agitación vigorosa durante 8 h. Después, el sólido se filtró y se lavó con 100 mL de etanol absoluto a fin de eliminar el exceso de $Zr(iso\text{-}PrO)_4$. Luego el sólido se dejó secar a temperatura ambiente por 24 h para finalmente calcinarlo a

550°C durante 5 h. A la SBAmodificada con Zr a una relación másica de Si/Zr igual a 5 se le designo por SBZr(5).

2.2. Incorporación de Cu mediante el método de impregnación en seco

En una preparación típica, se emplearon 3 g de SBA-15 en acetilacetonato de cobre, $C_{10}H_{14}CuO_4$ Merck, a contenidos de 1, 4 y 6 % en peso de Cu incorporando la sal orgánica de manera homogénea sobre el sólido mediante molienda mecánica. Posteriormente, la mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente por 24 h y se calcinó con una rampa de calentamiento de 0.8 °C/min a 550°C por 5h en una atmosfera oxidante para elimación de la fase orgánica. A estos materiales se les nombró como: Cu(1)/SBZr(5), Cu(4)/SBZr(5) y Cu(8)/SBZr(5), según el contenido de Cu depositado.

2.3. Análisis estructural y textural de los adsorbentes

Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X en un equipo Brucker acoplado a un tubo de rayos X de radiación de CuKα (λ = 1.5406 nm) en el dominio del ángulo 2θ de 0.5 a 7° a bajo ángulo y de 4 a 80 ° para amplio angulo, velocidad de escaneo de 0.1° y 2 °/s, respectivamente, operando a 35 kV y 20 mA. Mientras que para el análisis textural se empleó un equipo Micromeritics 2100E para determinar el área superficial (S_{BET}), diámetro (D_P) y volumen de poro (V_P) de los distintos materiales en un sistema volumétrico estático usando nitrógeno como adsorbato a 75.5 K. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 470 K por 24 h bajo alto vacío.

2.4. Pruebas de adsorción

Las pruebas de adsorción se realizaron en recipientes de vidrio enchaquetados a 313 K y 78 kPa de presión. A cada recipiente se agregaron 40 mL de dodecano a concentraciones de N desde 50 a 250 ppm utilizando quinolina (Q) y dibenzotiofeno (DBT) moléculas modelo de N y S, respectivamente. En una prueba típica, al inicio de la adsorción, se agregaron 0.2 g del adsorbente, agitando la mezcla a 400 rpm hasta su completa homogeneización, justo en ese momento (t_0) se recolectó una muestra para su análisis en un CG de columna capilar y detector de FID, esta misma operación se realizó en intervalos específicos de tiempo.

3. RESULTADOS

3.1. Determinación estructural y textural de los soportes y adsorbentes.

La Figura 1 muestra los patrones de DRX a bajo ángulo de la SBA. En esta figura se muestran lo halos de drifraccion (100), (110) y (200) característicos de la SBA-15 en las posiciones 0.85, 1.5 y 1.7° de 2θ, respectivamente, lo cual indica que la estructura presenta una ordenación periódica regular de poros hexagonales aun a contenidos de 6% en peso de Cu.

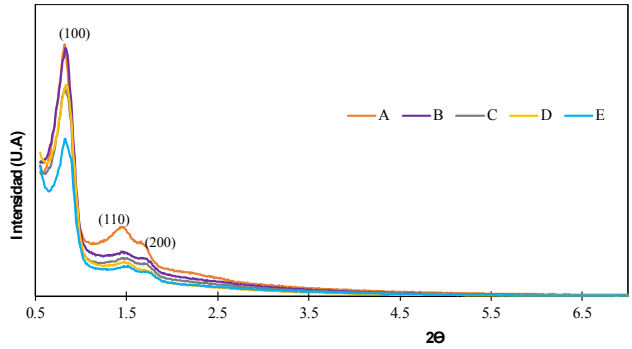


Figura 1. DRX a bajo ángulo de A) SBA, B) SBZr(5), C) 1Cu/SBZr(5), D) 4Cu/SBZr(5), E) 6Cu/SBZr(5).

El análisis de DRX a amplio ángulo se muestra en la Figura 2. En esta figura, además del halo de difracción ensanchado en la posición 23° de 2θ correspondiente a una sílice amorfa, destaca la presencia de dos picos angostos y pronunciados en las posiciones en 43.7 y 50.8 ° de 2θ del material 6Cu/SBZr(5). De acuerdo con la tarjeta JCPDS 01-070-3039 estos picos corresponderían a los planos (111) y (200) de Cu. Por lo que se puede decir que a un contenido de Cu menor al 6% se tienen partículas con un tamaño inferior al rango detectable de DRX (< 5 Å), dichas partículas podrían encontrarse más dispersas sobre la SBA mientras que al 6% se pueden esperar grandes cumulos del metal de baja dispersión.

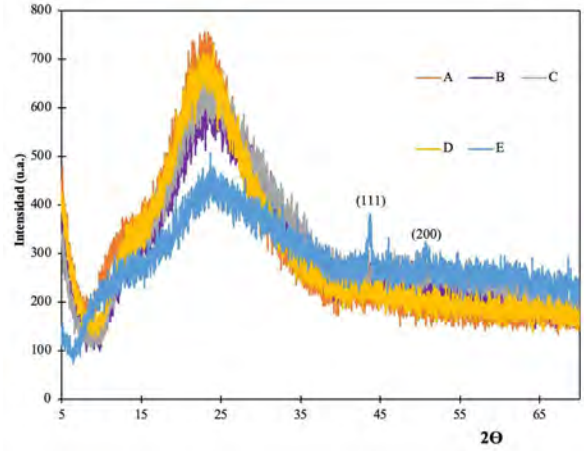


Figura 2. DRX de amplio ángulo de: A) SBA, B) SBZr(5), C) 1Cu/SBZr(5), D) 4Cu/ SBZr(5), E) 6Cu/SBZr(5).

En cuanto al análisis textural, se encontraron isotermas tipo 4 caracteríscas de la SBA-15 con un lazo de histeresis tipo H1

correspondientes a poros tipo cilíndricos abiertos en los extremos, según la IUPAC. Se encontraron áreas S_{BET}´s > 400 m^2/g y *Dp*´s > 30 nm junto con ligeros cambios en las isotermas de adsorción a través de sus diversas etapas de preparación o contenido de Cu.

3.2. Resultados Cinéticos de adsorción de N

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para una cinetica de pseudo segundo orden de los adsorbentes que presentaron el mejor comportamiento de adsorción de Q y DBT.

Las Figuras 3 y 4 presentan la cantidad removida de N a lo largo del proceso de adsorción de 1Cu/SBZr(5) y 4Cu/SBZr(5).

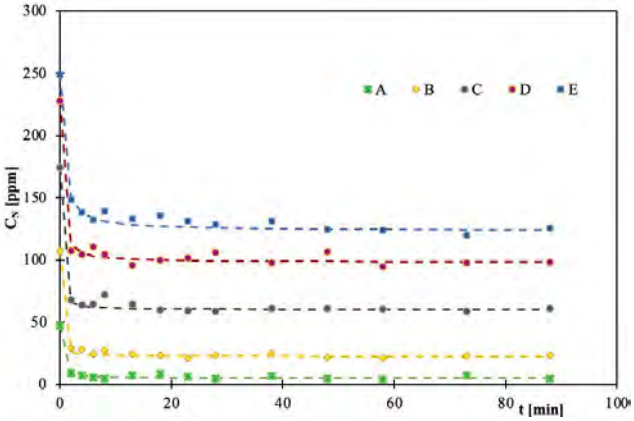


Figura 3. Adsorción del N en el material 1Cu/SBZr(5) a diferentes concentraciones de N y 500 ppm S. A) 50 ppm, B)100 ppm, C)150 ppm, D)200 ppm, E)250 ppm.

La Figura 3 muestra que el 1Cu/SBZr(5), presenta una rápida remoción de N y que esta disminuye con la concentración de N presente en la solución. Estos resultados muestran también que la saturación del contaminante en el adsorbente se alcanza a escazos 2 min después de iniciado la adsorción. Los porcentajes de remoción alcanzados fueron cercanas al 90 % a concentraciones bajas de N y del 50 % a 250 ppm de N.

Para el 4Cu/SBZr(5), la Figura 4 muestra un comportamiento semejante. No obstante, el porcentaje de remoción fue ligeramente menor a lo encontrado en el adsorbente 1Cu/SBZr(5): a concentraciones por debajo de 100 ppm de N el porcentaje de remoción fue del 80%, mientras que a 250 ppm el porcentaje de remoción fue del 40%.

Este comportamiento puede deberse a los sitios ácidos generados por la incorporación del Zr, el cual crea una defciencia de electrones creando sitios ácidos Brönsted y Lewis los cuales interaccionan con la Q. La diferencia en el porcentaje de remoción, se pude explicar con base a que el Cu se encuentra formando aglomerados de gran tamaño bloqueando los sitios ácidos principalmente para el 4Cu/SBZr(5) y 6Cu/SBZr(5).

Actualmente, los esfuerzos en nuestro grupo se enfocan en determinar la cantidad y naturaleza de los sitios sobre estos adsorbentes.

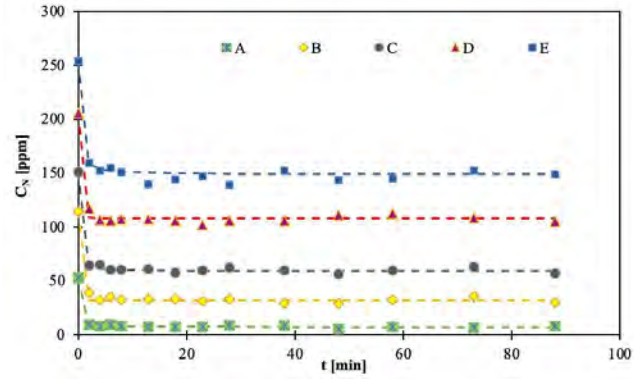


Figura 4. Adsorción del N en el material 4Cu/SBZr(5) a diferentes concentraciones de N y 500 ppm S. A) 50 ppm, B)100 ppm, C)150 ppm, D)200 ppm, E)250 ppm.

Por otro lado, se determinó la cinética de adsorción de S sobre 1Cu/SBZr(5) y 4Cu/SBZr(5). Las Figuras 5 y 6 muestran el cambio de la adsorción de S en el tiempo para los adsorbentes mencionados.

La Figura 5, presenta un comportamiento distinto a lo encontrado en la adsorción de N como era de esperarse dada la naturaleza química de los heteroatomos, en otras palabras los sitios de adsorción son distintos. Por un lado, se puede observar que para el adsorbente 1Cu/SBZr(5) se tiene un porcentaje de remoción que disminuye en forma inversa con el contenido de N presente: entre el 6 y el 13%. Por otro lado

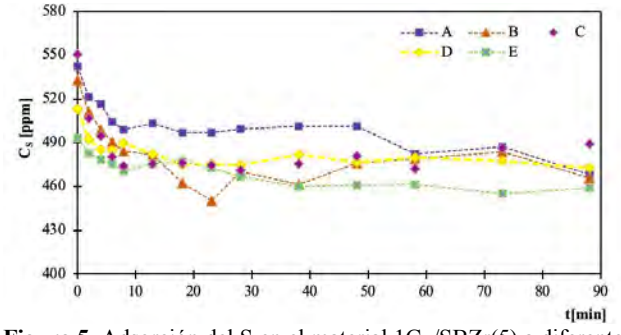


Figura 5. Adsorción del S en el material 1Cu/SBZr(5) a diferentes concentraciones de N y 500 ppm S. A) 50 ppm, B) 100 ppm, C) 150 ppm, D) 200 ppm, E) 250 ppm.

se observa que no es claro en que punto se alcanza la saturación del azufre, esto indicaría que no se alcanza

rápidamente el equilibrio a diferencia de lo observado con el compuesto de N. No obstante la cantidad adsorbida de S es mayor al 6% aun a contenidos de 250 ppm de N.

Un comportamiento similar se encontró con el adsorbente al 4% de Cu. Para el 4Cu/SBZr(5), la Figura 6 muestra también una disminución en la cantidad adsorbida de S y que esta disminuye al aumentar el contenido de N. Para este caso el porcentaje de remoción de S varió entre el 5 y 10%, menor a lo encontrado para el 1Cu/SBZr(5). Además, la disposición de las curvas no forma un "plateau", semejante a lo observado en los otros experimentos al alcanzar el equilibrio. Es evidente que estas diferencias pueden deberse al contenido de Cu depositado. En particular el tamaño de partícula limitaría la capacidad de adsorción del compuesto azufrado, al parecer grandes cumulos de este metal serían menos reactivos que partículas pequeñas provocando que sólo en estos sitios se favoreciera la adsorción. Esto explicaría también el porque no se alcance el equilibrio a diferencia de lo encontrado en la adsorción del N.

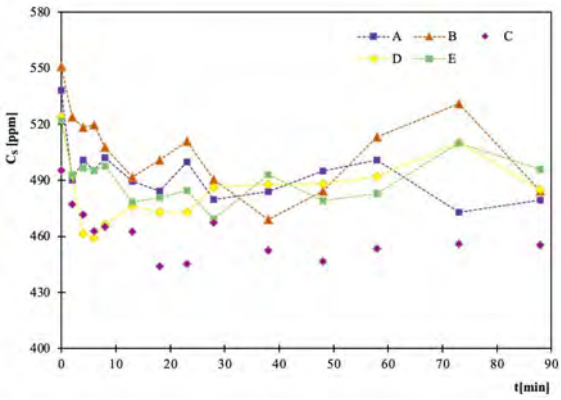


Figura 6. Adsorción del S en el material 4Cu/SBZr(5) a diferentes concentraciones de N y 500 ppm S. A) 50 ppm, B) 100 ppm, C) 150 ppm, D) 200 ppm, E) 250 ppm.

A partir de los resultados anteriores se determinaron las constantes de velocidad de adsorción de los adsorbentes analizados. Se aplicó una cinética de un pseudo segundo orden y se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.999 para todos los casos.

Las Figuras 7 y 8 muestran las constantes de adsorción (k_{ads}) en $g_{adsorbato}$/mmol*min del N y el S, respectivamente, para cada uno de los adsorbentes empleados. En la Figura 7, se puede observar que la mayor adsorción de N se alcanza a 100 ppm de N empleando el 4Cu/SBZr(5), sin embargo, esta disminuye con la cantidad de N presente. Es decir, los sitios se saturan rápidamente con el contenido de N.

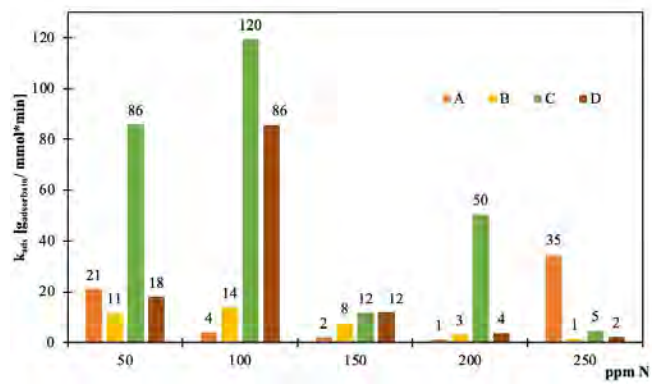


Figura 7. Constante de adsorción de N variando las concentraciones de nitrógeno a 500 ppm S para los adsorbentes de A) SBZr(5), B) 1Cu/SBZr(5), C) 4Cu/SBZr(5) y D) 6Cu/SBZr(5).

Para la adsorción de S, la Figura 8 muestra las constantes de adsorción para los adsorbentes empleados a diferentes contenidos de N. Como se puede observar, los valores de las constantes son mucho menores a las encontradas para la adsorción de N, lo cual muestra el grado de dificultad que presenta la adsorción del organozufrado. Por otro lado, de acuerdo con estos resultados, la mayor adsorción se presenta para los adsorbentes 1Cu/SBZr(5) y el 4Cu/SBZr(5) para todo el rango de concentración de N observado.

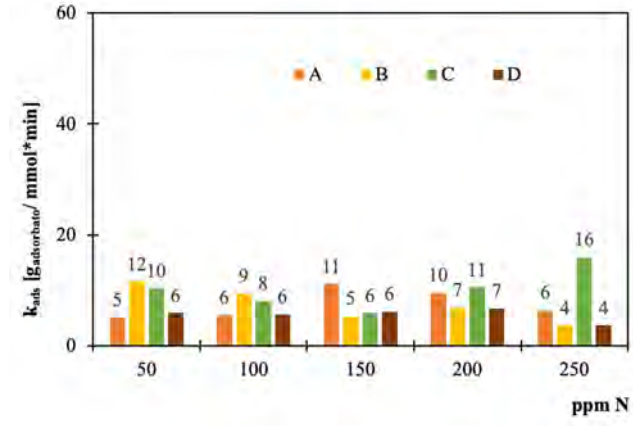


Figura 8. Constante de adsorción de S variando las concentraciones de nitrógeno a 500 ppm S para los adsorbentes de A) SBZr(5), B) 1Cu/SBZr(5), C) 4Cu/SBZr(5) y D) 6Cu/SBZr(5).

De acuerdo con estos resultados un efecto en el tamaño de partícula es importante, y este se debe a la formación de aglomerados de gran tamaño poco reactivos para lograr una quimisorción con el S.

6. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados de este trabajo, se determinó que los adsorbentes de Cu/SBZr(5) son potenciales para la adsorción de compuestos nitrogenados, la acidez conferida por el catión de Zr favorece la quimisorción del compuesto nitrogenado. Adicionalmente, se determinó que la adsorción del S es más complicada que la del nitrogenado, para este caso el metal reducido puede formar sitios de adsorción más reactivos a tamaños de partícula pequeños. Por lo que se puede concluir que los adsorbente de 1Cu/SBZr(5) y 4Cu/SBZr(5) son potenciales para la adsorción tanto del compuesto nitrogenado como para el organoazufrado.

AGRADECIMIENTOS

J. Gómez Tenorio, P. Garcia Nicolas, agradecen al Departamento de Energía de la UAM-Azc las facilidades para presentar este trabajo.

REFERENCIAS

[1]. EIA, E. I. A. U. (2023). Country analysis executive summary: Mexico. Independent Statistic & Analysis, October 2020, 9. https://www.eia.gov/international/content/analysis/countries_long/Azerbaijan/azerbaijan_exe.pdf%0Ahttps://www.eia.gov/international/analysis/country/MYS%0Ahttps://www.eia.gov/international/content/analysis/countries_long/India/india.pdf.

[2]. Rahman, S. M. A., Rizwanul Fattah, I. M., Ong, H. C., Zamri, M. F. M. A. (2021). State-of-the-art of strategies to reduce exhaust emissions from diesel engine vehicles. Energies, 14(6), 1–24. https://doi.org/10.3390/en14061766.

[3]. Saha, B., Vedachalam, S., Dalai, A. K. (2021a). Review on recent advances in adsorptive desulfurization. *Fuel Processing Technology*, *214*(November 2020), 106685. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106685.

[4]. INECC. (2019). Impacto ambiental del contenido de azufre en el diésel vehicular comercializado en México. 52(4209), 26. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/457768/Azufre_en_diesel_y_emisiones.pdf.

[5]. Adlakha, J., Singh, P., Ram, S. K., Kumar, M., Singh, M. P., Singh, D., Sahai, V., Srivastava, P. (2016). Optimization of conditions for deep desulfurization of heavy crude oil and hydrodesulfurized diesel by Gordonia sp. IITR100. Fuel, 184, 761–769. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.021.

[6]. Colín-Luna, J. A., Zamora-Rodea, G. E., Medina-Mendoza, A. K., Alvarado-Perea, L., Angeles-Chávez, C., Escobar, J., Pacheco-Sosa, J. G., García Martínez, J. C. (2020). Zn supported on Zr modified mesoporous SBA-15 as sorbents of pollutant precursors contained in fossil fuels: Si/Zr ratio effect. Catalysis Today, 353, 63–72. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.10.023.

[7]. Schobing, J., Cesario, M., Dorge, S., Nouali, H., Patarin, J., Martens, J., Brilhac, J. F. (2021). CuO supported on COK-12 and SBA-15 ordered mesoporous materials for temperature swing SO_x adsorption. Fuel Processing Technology, 211, 106586. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106586.

[8]. Zhang, Z., Liu, Y., Hu, Y., Gu, S., Wang, J., Shen, Y., & Li, P. (2023). Facile fabrication of efficient Cu(I)–Y zeolite adsorbent towards the adsorption desulfurization. Microporous and Mesoporous Materials, 350(September 2022), 112450. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112450.

[9]. Martins, A. R., Cunha, I. T., Oliveira, A. A. S., Moura, F. C. C. (2017). Highly ordered spherical SBA-15 catalysts for the removal of contaminants from the oil industry. Chemical Engineering Journal, 318, 189–196. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.053.

[10]. Gao, C., An, Q., Xiao, Z., Zhai, S. (2017). Recyclable Cu(I)/ZrSBA-15 prepared via a mild vapor-reduction method for efficient thiophene removal from modeled oil. RSC Advances, 7(11), 6605–6614. https://doi.org/10.1039/c6ra25368g.

[11]. García-Martínez, J. C., González-Uribe, H. A., González-Brambila, M. M., del Río, N. G. F., López-Gaona, A., Alvarado-Perea, L., Colín-Luna, J. A. (2018). Effect of Ni on MCM-41 in the Adsorption of Nitrogen and Sulfur Compounds to Obtain Ultra-Low-Sulfur Diesel. Topics in Catalysis, 61(15–17), 1721–1733. https://doi.org/10.1007/s11244-018-1021-3.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-148

Adsorción de CO_2 en SBA-15 modificada con tierras raras y alcalinotérreos

Eduardo Oliverio Ruíz González[1], Eduardo Ramírez Castelán[1], Sara Núñez Correa[2], Margarita Mercedes González Brambila[1], José Guadalupe Pacheco Sosa[3], Ana Karina Medina Mendoza[1], José Antonio Colín Luna[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02120, México
[2]Universidad Veracruzana, Coatzacoalcos, Facultad de Ciencias Químicas, Veracruz, 96538, México
[3]Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Cunduacán, Tabasco, 8669, México

Eduardo Oliverio (al2193803344@azc.uam.mx).

RESUMEN A pesar de la disminución de las actividades antropogénicas debido a la pandemia por COVID-19, las emisiones de CO_2 no parecieron reducirse, es por esto por lo que cada vez se han vuelto más importantes las tecnologías para la captura, utilización y almacenamiento del carbón (CCUS). La reducción de este gas en la atmósfera evitaría el calentamiento de la tierra y por tanto el cambio climático. Por lo que el desarrollo de procesos que mitiguen la emisión de este gas de efecto invernadero se hace prioritario. En el presente trabajo, se empleó el proceso de adsorción empleando materiales mesoporosos del tipo SBA-15 impregnados con metales alcalinotérreos y de tierras raras, como MgO, CaO, La_2O_3, y Eu_2O_3, respectivamente. Los materiales fueron caracterizados por diversas técnicas, reflectancia total atenuada (ATR) de IR para la identificación de grupos presentes, espectroscopía de reflectancia difusa de UV-Vis para la identificación de las transferencias de carga de los metales impregnados en forma de óxidos, también para comprender el comportamiento electrónico en la estructura del sólido se calcularon las energías de brecha usando la función de Kubelka-Munk. Así mismo, se empleó la difracción de rayos-X (DRX) para observar el ordenamiento en la estructura de la SBA15 antes y después de la incorporación de los metales. Los resultados fueron correlacionados con la capacidad de adsorción del CO_2 sobre dichos materiales. Se encontró que los adsorbentes impregnados con tierras raras, tienen una mayor capacidad de adsorción que al utilizar metales alcalinotérreos. De acuerdo con las técnicas antes mencionadas, el Eu_2O_3 presentó una mejor dispersión sobre la SBA-15, además de manera semejante a lo reportado en otros trabajos, este tipo de especies tuvo una mayor selectividad en la captura de CO_2.

PALABRAS CLAVE: Adsorción, SBA-15, CO_2, lantánidos, alcalinotérreos.

1. INTRODUCCIÓN

Recordando los innumerables efectos que se han observado en los últimos años por los gases de efecto invernadero (GEI), y a pesar de los múltiples acuerdos celebrados entre las naciones, convenciones y foros al respecto, las emisiones de estos gases no parecen disminuir; de hecho, se ha reportado que durante el año 2018, uno de ellos, el CO_2, es producido casi en su mayoría por un conjunto de sectores industriales, transportistas, de generación eléctrica y de calefacción [1], generando en conjunto casi el 90% del total de este gas, a este respecto, varias de las metodologías usadas para mitigar este aumento, se encuentra la adsorción, que entre otros fines se ha utilizado en sistemas de enfriamiento/calentamiento, para remoción de contaminantes y también para la captura del dióxido de carbono [2].

Algunas de las características que se toman en cuenta para preferir la adsorción heterogénea (sólido-gas) de CO_2, son, el bajo costo de materia prima, la alta capacidad de captura y la eficiencia energética que presentan estos procesos [3]; entre algunos de los materiales usados se encuentran los minerales porosos, carbones activados, alúminas activadas, óxidos y óxidos con aminas [4], apreciando entre ellos la SBA-15 identificada como un compuesto inerte, con alto grado de ordenamiento, amplio tamaño de poro, gran área superficial específica y con pronunciada estabilidad térmica [5], además,

en diferentes trabajos, se han venido utilizando óxidos de tierras raras, entre ellos el La_2O_3 identificado por brindar basicidad y aumentar la concentración de vacancias de oxígeno activas [6], esto reportado al utilizar compuestos de La_2O_3-MgO para la captura de CO_2.

El presente trabajo busca establecer un panorama general en la capacidad adsortiva que tienen los materiales mesoporosos propuestos, implementando diferentes técnicas de caracterización, antes y después de la adsorción del gas, este trabajo puede ser utilizado como base para implementar un estudio exhaustivo y profundo de los efectos que tienen estos metales en la captura del CO_2.

2. METODOLOGÍA

La SBA-15 se sintetizó mediante el procedimiento sol-gel de auto ensamblado [7], utilizando un copolímero no iónico (Pluronic P123, Merck) en una solución de HCl y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio. Posteriormente, la mezcla se dejó reposar a 95 ºC por 48 h para después enfriarla, filtrarla a vacío y lavar con etanol para remover el exceso de surfactante en la muestra. Finalmente, se dejó secar a temperatura ambiente por 24 h más y se calcinó a 823K durante 6h. Para la incorporación de los óxidos metálicos (M+ = metal alcalino, metal de tierra rara), sobre el soporte, se utilizó la impregnación por húmeda incipiente o llenado de poro, donde se prepararon soluciones de sales precursoras base nitratos de Mg, Ca, La y Eu a diferentes porcentajes en peso de los óxidos (4, 5, 7 y 8, respectivamente) con una proporción molar 1:33 de M+:Si. Todo esto, en concordancia con relaciones molares calculadas, semejantes a datos reportados en la literatura [8]. La integración de las soluciones de nitratos se llevó de manera cuidadosa procurando el llenado de poro por acción capilar, es decir, evitando saturar el material, agregando muy lentamente la solución sobre todo el sólido, así mismo, los sólidos mesoporosos fueron sometidos previamente a un secado a 90 ºC en la estufa, durante 24h. Después de la impregnación, se procedió a pre-secar en las mismas condiciones; para finalmente calcinar a temperaturas de 550ºC [9] para las sales de metales alcalinotérreos, 500 [10] y 600ºC [11] para materiales con Eu y La, respectivamente.

Finalmente, los materiales fueron probados en la adsorción de CO_2 , utilizando un adsorbedor de vidrio de lecho empacado, con un radio interno de 0.47cm; este adsorbedor, se sometió a un flujo continuo de una mezcla gaseosa al 15% de CO_2 en balance con N_2 . En una prueba típica, se agregaron 0.1g de material adsorbente dentro del adsorbedor de vidrio, posteriormente se hizo pasar una corriente de N_2 gaseoso a través del lecho para la remoción de humedad e impurezas durante 30 minutos a 313K. Finalmente, se sometió a un caudal de 50ml/min de la mezcla; las pruebas, se realizaron a 298K de temperatura y a presión atmosférica.

Antes y después de la captura del gas se efectuaron diferentes pruebas de caracterización, entre ellas, la difracción de rayos-X (DRX). En el procedimiento tradicional, los sólidos son molidos con un mortero de ágata y se efectuaron las mediciones a temperatura ambiente, utilizando un difractómetro Bruker D8 con radiación CuK$\boldsymbol{\alpha}$ a una longitud de onda de 1.54 Å, y un intervalo de barrido para bajos ángulos de 0.55 a 7 de 2 veces θ trabajando a 30kV, 20mA y con un tamaño de paso de 0.01 °/s. Para lecturas de altos ángulos se trabajó a un rango de barrido de 2 a 70° de 2θ a 40kV, 35mA y con un tamaño de paso de 0.02 °/s. También se utilizó espectroscopía de reflectancia difusa con radiación UV-Vis para la identificación de las transferencias de carga. Para esto, se utilizó una esfera de integración RSA-PE-20 como accesorio en la lectura de muestras sólidas, empleando un espectrofotómetro UV-Vis, modelo Lambda 35 de la marca Perkin Elmer. Los polvos adsorbentes fueron analizados por reflectancia difusa, en un rango de 200 a 800 nm, un escaneo de 240 nm/min y una apertura de 4nm, dentro de un contenedor metálico equipado con una ventana de cuarzo. Además, con el fin de comprender el comportamiento electrónico de la estructura del sólido, se calcularon las energías de brecha o de banda prohibida ($\boldsymbol{E_g}$), utilizando los datos obtenidos de porcentaje de reflectancia contra longitud de onda, empleando la función de Kulbelka-Munk. Posteriormente, se graficó $[(\boldsymbol{F(R)} * \boldsymbol{hv})]^{\boldsymbol{n}}$ vs. energía(eV) Para utilizar dicha expresión modificada de Kubelka-Munk, se partió de la ecuación 1 [12]:

$$\boldsymbol{F(R)} = \frac{\boldsymbol{(1-R)^2}}{\boldsymbol{2R}} \quad (1)$$

Donde *F(R)*, es proporcional al coeficiente de extinción, *R*, es la reflectancia y *n* el exponente que denota la naturaleza de la transición electrónica. Para los materiales impregnados, también, se puede calcular la energía de brecha o de banda, utilizando los espectros de absorción, al registrar un máximo de absorbancia en $\boldsymbol{\lambda_{máx}}$, el cual utiliza la siguiente ecuación de Planck [13] para su cálculo:

$$E_{BG} = hv = \frac{hc}{\lambda_{máx}} \quad (2)$$

donde E_{BG}, es la energía de brecha de banda, *h*, es la constante de Planck ($6.62X10^{-34}$ J/s), y *c*, es la velocidad de la luz ($3X10^{8}$ m/s). De igual forma, utilizando espectroscopía IR de reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés), se identificaron los diferentes grupos químicos en los sólidos adsorbentes. Para esto, se utilizó un espectrofotómetro modelo Frontier FT-IR marca PerkinElmer, en un análisis común se realizó un barrido de 4000 a 650cm^{-1} y con una velocidad de barrido de 0.2 cm^{-1}/s.

2. RESULTADOS

Se utilizó uno de los lotes de SBA-15 sintetizada, denotada aquí como SiO_2, la cual se impregnó con CaO y MgO. Es así, como se pueden observar en la Figura 1 picos de difracción, en valores aproximados a 0.90, 1.64 y 1.90º de 2 veces theta, correspondientes a reflexiones basales de (100), (110) y (200) respectivamente, indicando un alto grado de ordenamiento, de una estructura hexagonal en 2D [19]. Se observa igualmente, algunas modificaciones en las magnitudes de los picos, comparándolas con el material de soporte, lo que indica la impregnación de los metales. En esta figura, se detecta, además, un aumento significativo en las magnitudes de las reflexiones para el material impregnado con magnesio, esto podría sugerir como en otros trabajos [19] una interacción con la red de la SBA-15.

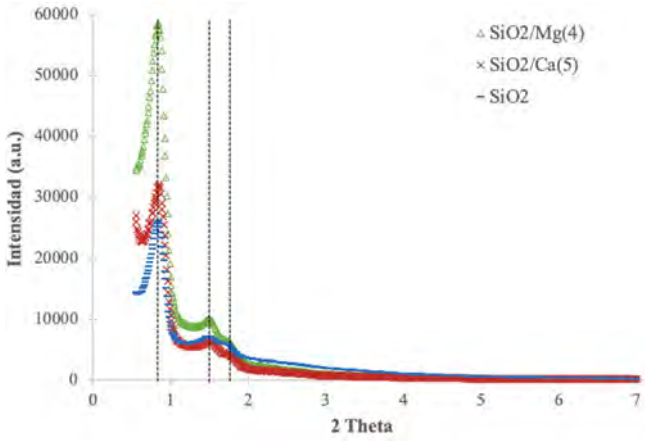
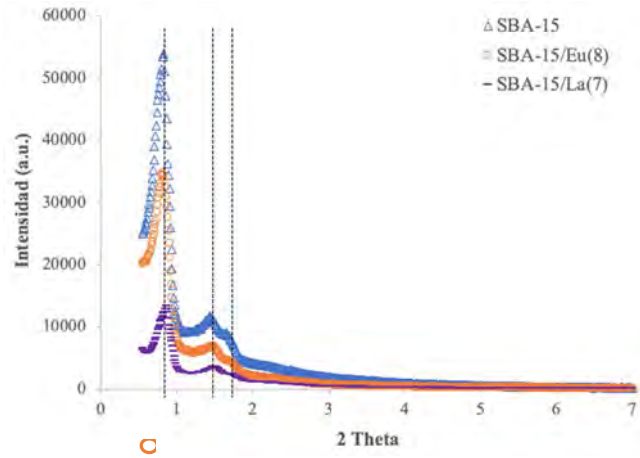


FIGURA 1. Difractogramas de bajos ángulos de DRX para: SiO_2/MgO (Δ), SiO_2/CaO (x) y SiO_2 (-)

Por otra parte, en la Figura 2 se muestra la SBA-15 impregnada con tierras raras, donde nuevamente se aprecia el cambio en las intensidades provocados por la impregnación de los metales, pero esta vez, siendo más significativas para el adsorbente con lantano. Así también, se nota un corrimiento de sus reflexiones basales, sugiriendo la interacción del La con la red de silicio; esta interacción, fue identificada como la presencia de una red amorfa de disilicato (La-Si-O) reportada en otros estudios [11].

FIGURA 2. Difractogramas de bajos ángulos de DRX para: SBA-15 ( ), SBA-15/Eu_2O_3 ( ) y SiO_2 (-)



Para los difractogramas a altos ángulos (4 a 70° de 2θ) de estos materiales (no mostrados todos), se puede apreciar en la Figura 3 una reflexión basal alrededor del valor 13° de 2θ, este pico, en otros trabajos reportados [14] se ha identificado como sales, lo que hace suponer la presencia de algún remanente de las sales de $Eu(NO_3)_3$, para este caso.

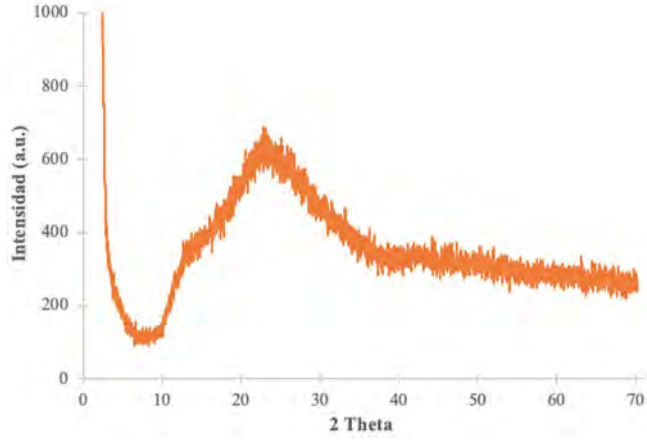


FIGURA 3. Difractograma de DRX de altos ángulos para SBA-15/Eu_2O_3(8)

Así mismo, se observan las reflexiones características para el soporte SBA-15, alrededor de los valores de 20º y 44º de 2θ [19].

Por espectroscopía de IR se obtuvieron por reflectancia total atenuada (ATR) los espectros mostrados en las Figuras 4 y

5, las cuales muestran las principales bandas de absorción para algunos de los materiales analizados. Estas bandas representan los grupos característicos de los sólidos SBA-15; entre ellos, el grupo silanol, con vibraciones del enlace O-H a números de onda de 3400 a 3200cm^{-1} [18]. Se observa una banda de absorción alrededor de 1090cm^{-1} correspondientes a vibraciones de los enlaces Si-O-Si [15]. Así mismo, en 950 cm^{-1} se identificaron vibraciones de enlace correspondiente a grupos Si-O [15] y, finalmente, a 792cm^{-1} estiramientos simétricos de los grupos Si-O-Si [16].

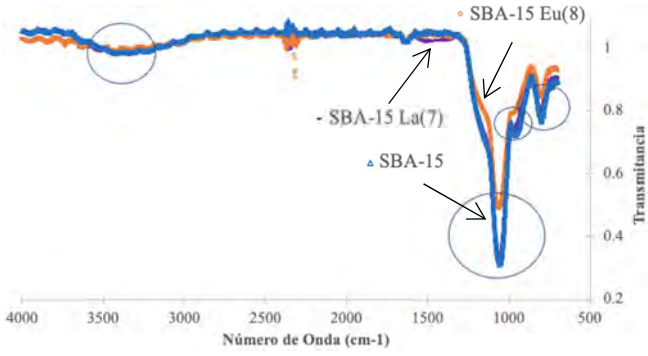


FIGURA 4. Espectros de IR para materiales SBA-15 y SBA-15 impregnada con metales de tierras raras

Por otra parte, en la Figura 5 se muestra uno de los sólidos sometidos a flujo gaseoso; aquí, se comparan los espectros de los sólidos impregnados con óxido de calcio antes y después de las pruebas de adsorción. En dicha figura, se evidencia la quimisorción del CO_2, ya que después de hacer pasar el gas en el adsorbente, aparecen bandas con los iones carbonato, en el rango de 1450 a 1410cm^{-1} [18].

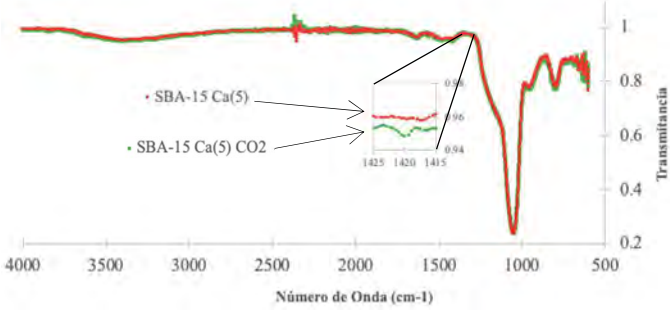


FIGURA 5. Espectros de IR para materiales SBA15/CaO(5) y SBA15/CaO(5) + CO_2

Para obtener resultados preliminares de adsorción sobre los sólidos, se calcularon los incrementos de las áreas bajo la curva de las gráficas de absorción, utilizando la fórmula del simple de área de un trapecio, dentro de un rango acotado donde se encuentra la banda que representa la quimisorción del gas. Posteriormente, al utilizar reflectancia difusa se obtuvieron los espectrogramas UV-Vis, donde se aprecia los espectros esperados para el soporte SBA-15 (Figuras 6 y 7) para algunos sólidos. Estas bandas son producto de las transferencias de carga y muestran las bandas características relacionadas con los óxidos impregnados, estos, en el rango de 200 a 240cm^{-1} [17].

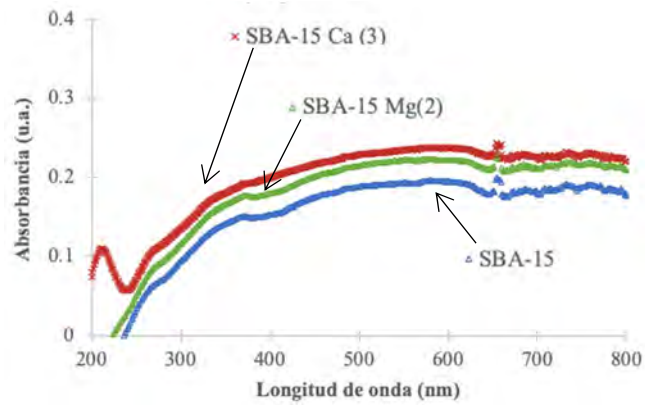


FIGURA 6. Espectros de UV-Vis para (de arriba abajo)SBA-15/CaO(3), SBA-15/MgO(2) y SBA-15

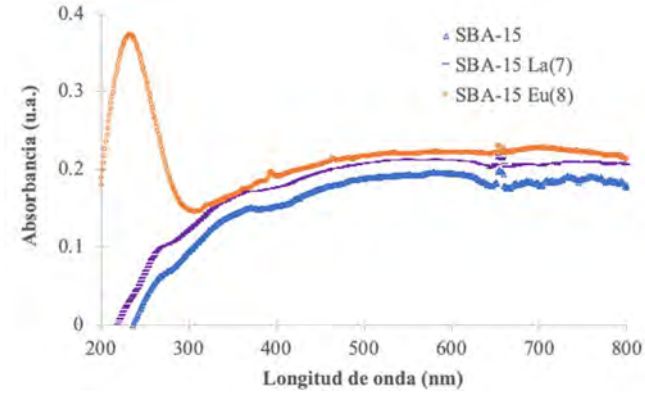


FIGURA 7. Espectros de UV-Vis para (de arriba abajo) SBA-15/CaO(3), SBA-15/MgO(2) y SBA-15

Estos óxidos son identificados para los adsorbentes SBA-15/Eu_2O_3 (8) y SBA-15/CaO (3), llama la atención la ausencia de estas mismas bandas de absorción para los sólidos como SBA-15/La_2O_3 (7) y SBA-15/MgO (2).

Posteriormente, utilizando lecturas de porcentaje de reflectancia contra longitud de onda, se utilizó la metodología de Kubelka-Munk, para el cálculo de las energías de brecha prohibida para los materiales adsorbentes, dando los siguientes resultados. Para el material SBA-15 se calculó una Eg de 5.92 eV, lo cual concuerda con resultados ya reportados [20] donde el valor calculado fue de 6.1 eV. Para los sólidos impregnados que presentaron las bandas, denotando la presencia de óxidos (en espectroscopía UV-Vis), las Figuras 8 y 9 muestra las gráficas utilizadas para calcular la energía de brecha, encontrando que el sólido impregnado con Eu presenta la menor energía de banda prohibida.

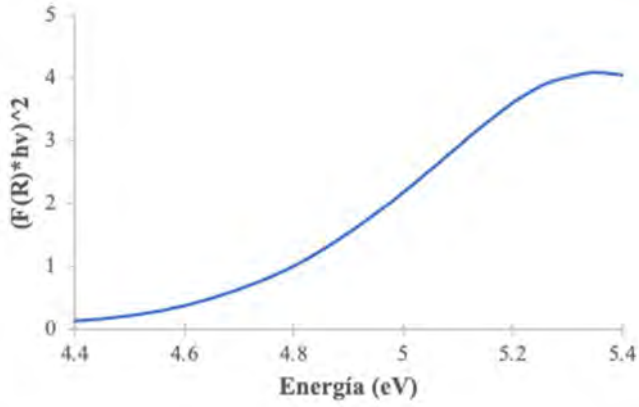


FIGURA 8. Cálculo de Eg para SBA-15/Eu_2O_3(8) con datos de reflectancia difusa de UV-Vis

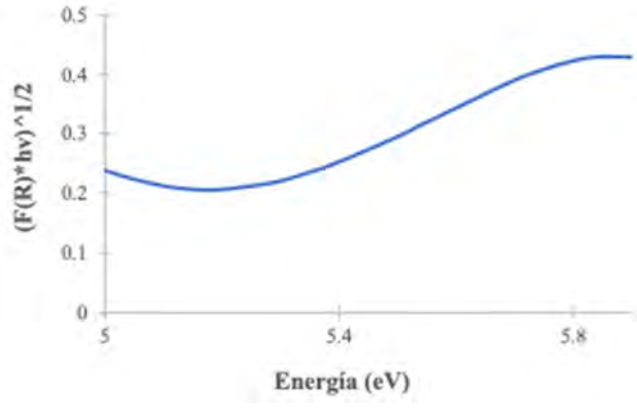


FIGURA 9. Cálculo de Eg para SBA-15/CaO(3) con datos de reflectancia difusa de UV-Vis

Esto es, la SBA-15 Eu(8) hay una Eg de 4.61eV y para la SBA-15 Ca(3) una Eg = 4.70eV. Estos resultados fueron equiparables con los obtenidos utilizando la ecuación de Planck.

6. CONCLUSIONES

Se comprobó la presencia de óxidos para los materiales SBA-15/Eu y SBA-15/Ca, por medio de los espectros UV-Vis, además, los halos de difracción en altos ángulos nos hacen sugerir una impregnación deseada de nanopartículas dispersadas de estos óxidos, ya que no se encontraron picos de difracción característicos que indiquen algunas de las fases para los óxidos alcalinotérreos y lantánidos. Siendo caso contrario para los sólidos con Mg y La, donde la falta de evidencia de la presencia de óxidos (bandas en espectroscopía UV-Vis) y la modificación en las reflexiones basales (DRX) nos sugieren una interacción significativa del metal impregnado con la red del soporte. Para el caso del material con La todo parece indicar la formación de una fase amorfa de disílicato ($La_2Si_2O_7$). Al calcular los incrementos en el área bajo la curva (acotados por el rango esperado de los carbonatos), se concluyó, que independientemente de la cantidad impregnada de metal, el Eu presenta una mayor afinidad y facilidad para capturar el CO_2, esto al compararlo con el Ca, ya que este presentaba un mayor incremento en el área que representa la quimisorción del gas, esto también es acorde al comparar los valores calculados de energías de banda prohibida, lo que representaría una mayor facilidad del Eu_2O_3 para interactuar con el gas carbónico.

AGRADECIMIENTOS

Uno de los autores Eduardo Oliverio Ruíz González agradece a CONAHCyT por la beca otorgada durante la realización de estudios de posgrado, en el programa de posgrado en Ingeniería de Procesos en la Universidad Autónoma Metropolitana de Azcapotzalco. Así como el apoyo financiero de la Academia Mexicana de Energía A. C. para asistir al Congreso Internacional de Energía 2023.

REFERENCIAS

Artículos

[1]. Kammerer S, Borho I, Jung J y Schmidt MS, *Review: CO_2 capturing methods of the last two decades*, International Journal of environmental science and technology 20:8087-8104 (2023). 10.1007/s13762-022-04680-0

[2]. Berdenova B, Pal A, Saha BB y Kaltayev A, *Non-isothermal pore change model predicting CO_2 adsorption onto consolidated active carbon*, International Journal of heat and mass transfer 177:

121480 (2021). 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121480

[3]. Sharma A, Jindal J, Mittal A, Kumari K, Maken S y Kumar N, *Carbon materials as CO_2 adsorbents: a review*, Enviromental chemistry letters 19:875-910 (2021). 10.1007/s10311-020-01153-z

[4]. Mohammad NK, Ghaemi A y Tahvildari K, *Hydroxide modified activated alumina as an adsorbent for CO_2 adsorption: experimental and modeling*, International journal of greenhouse gas control 88:24-37 (2019). 10.1016/j.ijggc.2019.05.029

[5]. Ulfa M y Setiarini I, *The Effect of zinc oxide supported on gelatin mesoporous silica (GSBA-15) on structural character and their methylene blue photodegradation performance*, Bulletin of chemical reaction engineering & catalysis 17(2):363-374 (2022). 10.9767/bcrec.17.2.13712.363-374

[6]. Guo X, Ding J, Wu Y, Zhang J, y Guo G, Feasible fabrication of highly dispersed La2O3 promoted MgO composites for Co2 capture at mid-temperature. Materials chemistry and physics. 279:125734 (2022). 10.1016/j.matchemphys.2022.125734

[7]. Medina-Mendoza AK, Cortés-Jácome MA, Toledo-Antonio JA, Angeles-Chavez C, López-Salinas E, Cuauhtémoc-López I, Barrera MC, Escobar J, Navarrete J, Hernández I, *Highly dispersed uniformly sized Pt nanoparticles on mesoporous Al-SBA-15 by solid state impregnation*, Applied Catalysis B: Environmental.106:14-25 (2011). 10.1016/j.apcatb.2011.04.031

[8]. Boukha Z, Fitian L, López-Haro M, Mora M, Ruiz JR, Jiménez-Sanchidrián C, Blanco G, Calvino J, Cifredo G, Trasobares S, y Bernal S, *Influence of the calcination temperature on the nano-structural properties, Surface basicity, and catalytic behaviour of alumina-supportes lanthana samples*. Journal of catalysis 272:121-130 (2010). 10.1016/j.jcat.2010.03.005

[9]. Gunathilake C, Jaroniec M, *Mesoporous calcium oxide-silica and magnesium oxide-silica composites for CO_2 capture at ambient and elevated temperatures*. Journal of materials chemistry A. Royal society of Chemistry. 4:10914-10924 (2016). 10.1039/c6ta03916b

[10]. Shen J, Lochhead MJ, Bray KL, Chen Y, y Dumesic J A, *Structural and acid/base properties of supported europium oxides.* The journal of physical chemistry, 99:2384-2392 (1995). 0022-3654/95/2099-2384

[11]. Vidal H, Bernal S, Baker RT, Finol D, Pérez-Omil JA, Pintado JM, y Rodríguez-Izquierdo J M, *Characterization of La_2O_3/SiO_2 mixed oxide catalyst supports*. Journal of Catalysis 183, 53-62 (1999). 0021-9517/99

[12]. López R, y Gómez R, *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2: a comparative study*. Journal of Sol-Gel Science and Technology 61:1-7 (2012). 10.1007/s10971-0112582-9

[13]. Ogoko EC, Kelle HI, Akintola O, y Eddy NO, *Experimental and theoretical investigation of crassostrea gigas shells based CaO nanoparticles as a photocatalyst for the degradation of bromocresol green dye (BCGD) in an aqueous solution.* Biomass Conversion and Biorefinery, Springer (2022). 10.1007/s13399-023-03742-8

[14]. Wang Y, Jia H, Chen P, Fang X, y Du T, *Synthesis of La and Ce modified X zeolite from rice husk ash for carbon dioxide capture*. Journal of materials research and technology. 9(3):4368-4378 (2020). 10.1016/j.jmrt.2020.02.061

[15]. Wang L, Yao M, Hu X, Hu G, Lu J, Luo M, y Fan M, *Amine-modified ordered mesoporous silica: The effect of pore size on CO_2 capture performance* Applied Surface Science 324:286-292 (2015). 10.1016/j.apsuc.2014.10.135

[16]. Zelenak V, Halamova D, Gaberova L, Bloch E, y Llewellyn P, *Amine-modified SBA-12 mesoporous silica for carbon dioxide capture: effect of amine basicity on sorption properties*. Microporous and Mesoporous Materials. 116, 358-364 (2008). 10.1016/j.micromeso.2008.04.023

[17]. Lin C, Tao K, Yu H, Hua D, y Zhou S, *Enhanced catalytic performance of molybdenum doped mespoporous SBA-15 for metathesis of 1-butene and ethene to propene*. Catalysis Science & Technology. 4, 4010 (2014). 10.1039/c4cy00652f

Libros

[18]. Fleming I, y Williams D, *Spectroscopic methods in organic chemistry*. Springer, 7th edition (2019). ISBN 978-3-030-18252-6

Tesis

[19]. Medina-Mendoza AK, *Estudio de la dispersión de nanopartículas Pd(Pt) en soportes mesoporosos para reacciones de hidrogenación*. Tésis Doctoral. UAM Azcapotzalco (2013)

[20]. Tapia JC, Producción fotocatalítica de hidrógeno empleando nanomateriales de TiO_2, ZnO y CuO soportados en SBA-15. Tesis. UAM Azcapotzalco. (2017)

M. Eduardo Oliverio Ruíz González. Estudiante de posgrado en Ingeniería de Procesos en la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco, CDMX, México. Ingeniero Químico por el Tecnológico Nacional de México campus Ciudad Madero, Tamaulipas, México (2004) y Maestro en Ingeniería de Procesos por la Universidad Veracruzana campus Coatzacoalcos, Veracruz, México (2013). Profesor presencial en Harmon Hall Coatzacoalcos, Veracruz México (2018), Profesor de asignaturas en división de Ingeniería Industrial, Mecatrónica y Licenciatura en Ciencias de la Educación del Centro Universitario Coatzacoalcos (CEUNICO), Veracruz México (2017-2019), Profesor de asignaturas en Ingeniería Petrolera (2017), Jefe de División del Departamento de Ingeniería Petrolera (2014-2017), Profesor de asignaturas en Ingeniería Química, Bioquímica y Petrolera (2007-2014), y Presidente de la Academia de Ingeniería Petrolera (2011-2014) todos desempeñados en el Tecnológico Nacional de México campus Coatzacoalcos, Veracruz México.

Agosto, 2023

ID: CIE2023-149

Adsorción de CO_2 sobre zeolita 13X: una metodología para la estimación de parámetros de los modelos Langmuir y Toth

EDUARDO OLIVERIO RUÍZ GONZÁLEZ[1], DIANA ALEJANDRA GARCÍA MARTÍNEZ[1], EDUARDO RAMÍREZ CASTELÁN[1], SARA NÚÑEZ CORREA[2], MARGARITA MERCEDES GONZÁLEZ BRAMBILA[1], JOSÉ GUADALUPE PACHECO SOSA[3], ANA KARINA MEDINA MENDOZA[1], Y JOSÉ ANTONIO COLÍN LUNA[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02120, México
[2]Universidad Veracruzana, Coatzacoalcos, Facultad de Ciencias Químicas, Veracruz, 96538, México
[3]Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Cunduacán, Tabasco, 8669, México

Eduardo Oliverio (al2193803344@azc.uam.mx).

RESUMEN El incremento de los niveles de CO_2 ha provocado serios problemas ambientales, lo que sugiere una respuesta inmediata para disminuir la concentración de este gas de efecto invernadero en la atmósfera. Entre varias opciones de captura, los materiales adsorbentes representan una de las opciones más viables para este fin, los materiales sintetizados como las zeolitas tienen un bajo costo y poseen estabilidad térmica y mecánica por lo cual representan una buena opción. Estos procesos de adsorción pueden ser representados por modelos matemáticos, que ahorran largos periodos de cálculo y costosas unidades experimentales, estos modelos constan de varias expresiones que representan el fenómeno de adsorción del gas.

En el presente trabajo, se desarrolló un procedimiento para obtener los parámetros que definen a los modelos de Langmuir y Toth, el cual consta de un ajuste lineal de datos experimentales referenciados, para la obtención de valores preliminares, se utilizó el algoritmo gradiente reducido generalizado (GRG) para obtener los parámetros del modelo de Langmuir. Para la estimación de los valores correspondientes al modelo de Toth, se agregó un paso adicional que involucra una exploración del parámetro de heterogeneidad y el análisis de la función objetivo. Se encontró que el más viable para representar la captura de CO_2 fue el modelo de Toth, los cuales presentaron un menor porcentaje de error relativo al compararlos con resultados de parámetros ya reportados.

PALABRAS CLAVE: Parámetros de adsorción, zeolita 13X, CO_2, Toth, Langmuir.

1. INTRODUCCIÓN

Siendo inevitable la tendencia en el incremento de la temperatura global de la tierra, uno de los más recientes acuerdos climáticos celebrados en París, recomiendan mantener este incremento por debajo de los 2ºC; en este mismo sentido, son más convenientes 1.5ºC como aumento máximo, para evitar consecuencias serias en el clima del planeta [1]; por esta principal razón, se busca disminuir la concentración de los gases de efecto invernadero (GEI) en la atmosfera, que han provocado entre otros problemas, la lluvia ácida, la degradación ambiental, la acidificación de los océanos y el calentamiento global.

Para este fin, se han desarrollado diferentes alternativas para la reducción de las emisiones de CO_2, identificando la adsorción, como una de las más prometedoras, utilizando diferentes materiales como: minerales porosos, carbones activados, alúminas activadas, óxidos y óxidos base aminas entre otros [2]. Muchos de estos materiales ya se han sometido a fases de prueba para conocer sus propiedades adsortivas, así mismo para conocer dichas características se han optado por la instalación de unidades piloto, lo que representa una costosa manera de obtener estos resultados.

Por otro lado, utilizando modelos matemáticos se han obtenido predicciones de las capacidades adsortivas de muchos sólidos, algunas de ellas muy certeras; dichas expresiones están constituidas por diferentes ecuaciones matemáticas, y una de ellas, es la ecuación de equilibrio de adsorción, que describe aspectos durante el desempeño de captura entre la fase gaseosa y sólida. Es por esto, que cada vez son más necesarias e importantes simulaciones certeras y detalladas durante los experimentos de adsorción para los diferentes materiales capturantes [3]. En muchos de los casos, el equilibrio de adsorción puede ser descrito por isotermas no lineales, las cuales requieren de estimación de parámetros asociados con ambas fases. La importancia del cálculo de estos parámetros estriba, en definir el comportamiento adsortivo de la manera más aproximada al comportamiento real del gas sobre el sólido.

El objetivo principal de este trabajo es desarrollar un procedimiento para el cálculo de los parámetros que definen los modelos de Langmuir y Toth, los cuales son expresiones que describen el equilibrio durante la captura del dióxido de carbono. Para la estimación de parámetros, fueron utilizados los resultados experimentales de adsorción de CO_2 sobre zeolita 13X [4].

2. METODOLOGÍA

Para describir el comportamiento adsortivo se utilizó el modelo de Langmuir [5] -ecuación (1)- que conlleva la suposición de una monocapa de gas adsorbida sobre el sólido, este contiene dos constantes características definidas por las ecuaciones (2) y (3) a través de un arreglo del tipo Arrhenius.

$$q = \frac{q_m b P}{1 + bP} \tag{1}$$

$$q_{m,i} = w_{1,i}\, exp\left(w_{2,i} * T\right) \tag{2}$$

$$b_i = w_{3,i}\, exp\left(w_{4,i} * T\right) \tag{3}$$

donde q^* es la concentración de equilibrio en la fase adsorbida, $q_{m,i}$ la máxima cantidad adsorbida del componente i, b_i la constante de Langmuir del componente i, P la presión, T la temperatura del gas, y $w_{1,i}, w_{2,i}$, $w_{3,i}$, y $w_{4,i}$ son los parámetros de las isotermas de Langmuir del componente i.

Así mismo, se utilizó el modelo de Toth – la ecuación (4) y (5)- [4] que está basado en el modelo anterior, prediciendo el fenómeno adsortivo considerando multicapas. La expresión posee un nivel de heterogeneidad (adsorbente-adsorbato) a través del parámetro n_i que usualmente tiene un valor menor de uno [6].

$$q_i = q_{mi} \frac{K_i P}{\left[1 + (K_i P)^{n_i}\right]^{1/n_i}} \tag{4}$$

$$K_i = K_i^0 exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right) \tag{5}$$

donde q_i es la cantidad adsorbida de i, q_{mi} es la cantidad máxima adsorbida de i, K_i^0 es la constante de adsorción infinita y ΔH_i es el calor isostérico de adsorción.

Para iniciar la estimación de los parámetros para el caso del modelo de Toth, se consideró un calor de adsorción de $-30.731\, kJ/mol$ [7], prosiguiendo, se utilizó este valor y ajustes lineales sobre las expresiones de los modelos para obtener resultados preliminares; subsecuentemente, durante la estimación utilizando el algoritmo de gradiente reducido generalizado (GRG) se realizó una exploración del parámetro de heterogeneidad, y finalmente, al analizar y establecer el punto final de una función objetivo (F.O.) conveniente a optimizar, se minimizaron los porcentajes de error relativo de los valores calculados, los cuales se obtuvieron al ser comparados con los valores experimentales reportados [4]. Por otro lado, para la estimación de los parámetros de Langmuir se realizó el mismo procedimiento, sin considerar la exploración del exponente de heterogeneidad característico del modelo Toth y sin la necesidad de analizar y cambiar el punto aplicable para optimizar desde la función objetivo. En la figura (1) se muestra un esquema general del procedimiento para la estimación de los parámetros, para ambos modelos.

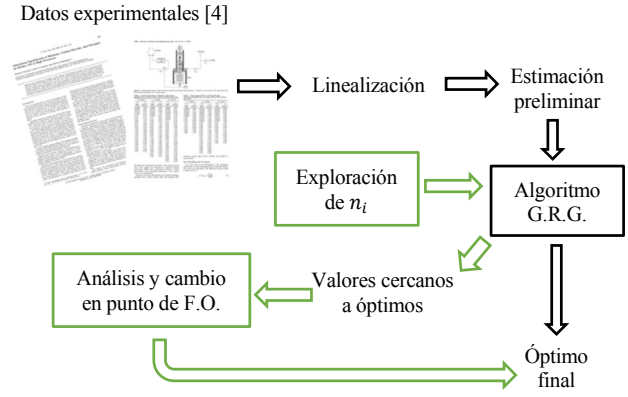


FIGURA 1. Diagrama esquemático de procedimiento de estimación de parámetros.

3. RESULTADOS

Los resultados de la estimación de parámetros se encuentran en la tabla (1) y (2), las cuales muestran los valores obtenidos para el modelo de tres elementos y de dos elementos respectivamente, después de aplicar la metodología descrita.

TABLA 1. Parámetros del modelo Toth, para la adsorción de CO_2 sobre zeolita 13X

q_{mi}	$K_i^0X10^3$	n_i
mol/kg	1/MPa	
10.2397	8.6970	0.2685

TABLA 2. Parámetros del modelo Langmuir, para la adsorción de CO_2 sobre zeolita 13X

w_1X10^2	w_2X10^2	w_3X10^2	w_4X10^2	q_m	b
mol/kg ads	1/K	1/MPa	1/K	mol/kg ads	1/MPa
9.531	1.374	9.705	2.567	5.724	204.08

Los porcentajes de error relativo para las cantidades calculadas de gas adsorbido fueron obtenidos tomando como referencia los datos experimentales; para el cálculo de estos resultados se usaron los parámetros definidos en el presente trabajo para ambos modelos. Parte de los resultados matemáticos se pueden observar en la tabla (3) y la totalidad de resultados de forma gráfica en la figura (2).

TABLA 3. Comparación de datos experimentales (D.E.) y datos calculados con modelo de Toth de cantidad adsorbida de CO_2, usando: parámetros estimados (P.E.) y parámetros previamente reportados (P.P.R.)

$q, Toth$ $P.P.R.$ →	$Error$ $relativo$	$q, Toth$ $P.E.$ →	$Error$ $relativo$	$Datos$ $experimentales$
mol/kg	%	mol/kg	%	mol/kg
1.050	8.380	1.191	3.890	1.147
2.027	9.830	2.245	0.140	2.249
3.250	11.180	3.533	3.440	3.659
4.182	7.050	4.500	0.000	4.500
4.715	6.810	5.047	0.240	5.060
5.268	5.580	5.613	0.610	5.580
5.691	5.770	6.044	0.080	6.040
6.190	5.050	6.552	0.490	6.520
6.190	4.750	6.552	0.800	6.500

Finalmente, en la figura (3), se pueden observar las isotermas que describen el proceso de adsorción utilizando los valores de los parámetros calculados y reportados usando los valores calculados de cantidades de CO_2 capturado.

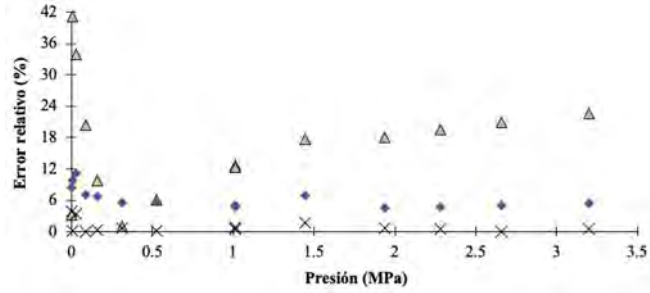


FIGURA 2. Error relativo en cálculos de cantidad de CO_2 adsorbido usando parámetros de Langmuir estimados (△), parámetros de Toth reportados (◆) y parámetros de Toth estimados (X)

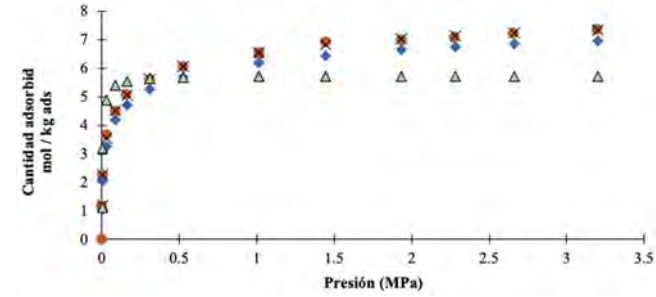


FIGURA 3. Isotermas de equilibrio de adsorción de CO_2 sobre zeolita 13X, utilizando: datos experimentales (●), cálculos con parámetros estimados de Toth (X), cálculos con parámetros reportados (◆) y cálculos con parámetros estimados de Langmuir (△).

4. CONCLUSIONES

Utilizando el procedimiento establecido, se estimaron parámetros adecuados en la representación del proceso de adsorción del CO_2 sobre zeolita 13X, tanto para los modelos de Toth y Langmuir ambos empleando el algoritmo de gradiente reducido generalizado. De acuerdo con las isotermas obtenidas de los datos calculados (mostrados parcialmente), el modelo de Toth es el más adecuado para representar el equilibrio de adsorción del gas.

Adicionalmente, al observar en la tabla (3) y figura (2) de los cálculos de cantidad capturada de gas, se evidencia que los valores obtenidos desde los parámetros calculados en el presente trabajo presentan una menor desviación de los datos experimentales reportados, haciéndolos mucho más acertados inclusive que los resultados utilizando parámetros previamente reportados. La presente metodología para la estimación de parámetros es aplicable a múltiples casos y en diferentes situaciones donde el cálculo de constantes

relacionadas con un fenómeno físico sea fundamental en su representación matemática.

AGRADECIMIENTOS

El autor Eduardo Oliverio Ruíz González agradece a CONAHCyT por la beca otorgada durante la realización de estudios de posgrado, en el programa de posgrado en ingeniería de procesos en la Universidad Autónoma Metropolitana de Azcapotzalco. Además de agradecer el apoyo financiero por parte de la Academia Mexicana de Energía A. C. para asistir al Congreso Internacional de Energía 2023.

REFERENCIAS

Artículos

[1]. Kammerer S, Borho I, Jung J y Schmidt MS, *Review: CO_2 capturing methods of the last two decades*, International Journal of environmental science and technology 20:8087-8104 (2023). 10.1007/s13762-022-04680-0

[2]. Mohammad NK, Ghaemi A y Tahvildari K, *Hydroxide modified activated alumina as an adsorbent for CO_2 adsorption: experimental and modeling*, International journal of greenhouse gas control 88:24-37 (2019). 10.1016/j.ijggc.2019.05.029

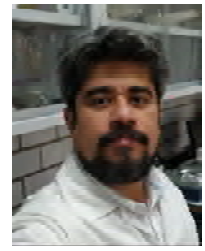
[3]. Berdenova B, Pal A, Saha BB y Kaltayev A, *Non-isothermal pore change model predicting CO_2 adsorption onto consolidated active carbon*, International Journal of heat and mass transfer 177: 121480 (2021). 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121480

[4]. Cavenati S, Grande CA y Rodríguez AE, *Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures*, Journal of chemical and engineering data 49:1095-1101 (2004) 10.1021/je0498917

[5]. Won W, Lee S y Lee KS, *Modeling and parameter estimation for a fixed-bed adsorption process from CO_2 capture using zeolite 13X*, Separation and purification technology 85:120-129 (2012) 10.1016/j.seppur.2011.09.056

[6]. Orsikowsky-Sánchez A, Plantier F y Miqueu C, *Coupled gravimetric, manometric and calorimetric study of CO_2, N_2 and CH_4 adsorption on zeolites for the assessment of classical equilibrium models*, Adsorption 26:1137-1152 (2020) 10.1007/s10450-020-00206-7

[7]. Qasem NAA y Ben-Mansour R, Adsorption breakthrough and cycling stability of carbon dioxide separation from $CO_2/N_2/H_2O$ mixture under ambient conditions using 13X and Mg-MOF-74, Applied energy 230:1093-1107 (2018) 10.1016/j.apenergy.2018.09.069



M. Eduardo Oliverio Ruíz González. Estudiante de posgrado en Ingeniería de Procesos en la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco, CDMX, México. Ingeniero Químico por el Tecnológico Nacional de México campus Ciudad Madero, Tamaulipas, México (2004) y Maestro en Ingeniería de Procesos por la Universidad Veracruzana campus Coatzacoalcos, Veracruz, México (2013). Profesor presencial en Harmon Hall Coatzacoalcos, Veracruz México (2018), Profesor de asignaturas en división de Ingeniería Industrial, Mecatrónica y Licenciatura en Ciencias de la Educación del Centro Universitario Coatzacoalcos (CEUNICO), Veracruz México (2017-2019), Profesor de asignaturas en Ingeniería Petrolera (2017), Jefe de División del Departamento de Ingeniería Petrolera (2014-2017), Profesor de asignaturas en Ingeniería Química, Bioquímica y Petrolera (2007-2014), y Presidente de la Academia de Ingeniería Petrolera (2011-2014) todos desempeñados en el Tecnológico Nacional de México campus Coatzacoalcos, Veracruz México.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-151

Evaluación de biocarbones en cátodo de una celda de combustible microbiana en la producción de bioenergía.

FATIMA ALEXANDRA PIZARRO OLGUIN[1], MIGUEL MAURICIO AGUILERA FLORES[1], VERÓNICA ÁVILA VÁZQUEZ[1]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria De Ingeniería Campus Zacatecas. Blvd. del Bote 202 Cerro del Gato Ejido La Escondida, Col. Ciudad Administrativa 98160 Zacatecas, Zac., México

Autor de Correspondencia: Fatima Alexandra Pizarro Olguin (fpizarro1800@alumno.ipn.mx).

Este trabajo fue financiado por el Instituto Politécnico Nacional bajo en Proyecto SIP 20230242.

RESUMEN Las Celdas de Combustible Microbianas son dispositivos bioelectroquímicos que oxidan la materia orgánica al tiempo que generan energía eléctrica, en la Celda de Combustible Microbiana la reacción limitante es la reducción de oxígeno y es el Platino el material convencional empleado para catalizar dicha reacción, encareciendo la Celda de Combustible Microbiana. El empleo de biocarbones en el cátodo es una alternativa que se ha demostrado por ser un material rentable y poseer características electroquímicas para llevar a cabo la reacción. El presente trabajo se muestra los resultados de evaluación de Celdas de Combustible Microbianas para el tratamiento de agua residual y su producción de bioenergía a partir de una sustitución del cátodo de Platino por biocarbones con la intención de disminuir el costo final de dicha tecnología. Las Celdas de Combustible Microbianas se alimentaron con agua residual de una planta de tratamiento de aguas residuales y se caracterizaron electroquímicamente. El ciclo de degradación de las Celdas de Combustible Microbianas fue de 2 semanas y se obtuvo una densidad de potencia de 0.0019 mW/m^{-2}, 0.004 mW/m^{-2}, 0.037 mW/m^{-2} para biocarbón de nopal, cáscara de naranja y el Platino respectivamente. Las CCM presentaron una corriente estable de 0.0012 mA y 0.00089s para ambos biocarbón durante 1090s y 1240s y 0.00098mA para Platino durante 1070s. Las pruebas fisicoquímicas del sustrato donde se utilizó el cátodo a base de biocarbón mostró una remoción del 86.77% para nopal y 88.18% para cáscara de naranja de la Demanda Química de Oxígeno como indicador de la contaminación. Por lo anterior se muestra que los biocarbones empleados en el cátodo presentan una alternativa en la sustitución de Platino en el cátodo.

PALABRAS CLAVE: bioenergía, cátodo, potencia, polarización, voltaje.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los desequilibrios que más ha afectado al planeta es en tema de crisis energética, a ello la población se ha dado cuenta de la premura de cambiar la estructura energética que hasta en la actualidad ha sido dependiente de los combustibles fósiles proponiendo así recursos renovables y sostenibles para paliar la situación [13].

En este contexto las Celdas de Combustible Microbianas (CCM) son una tecnología interesante para la conversión de sustratos en electricidad. En estos reactores, las bacterias transfieren los electrones obtenidos de su donante de electrones hacia un ánodo. Posteriormente, estos electrones se conducen a través de una resistencia o de un usuario de energía hacia un cátodo, donde se reduce el oxígeno o un aceptor de electrones alternativo. Las aplicaciones van desde la generación de electricidad a partir de sedimentos a pequeña escala y bioconvertidores a mayor escala [11].

Se comprende que el material del electrodo es un elemento importante en las CCM y se ha examinado una amplia variedad de materiales basados en carbono como cátodos en CCM, incluyendo papel de carbono [14] fieltro de carbono [11] y recientemente biocarbón.

Hasta ahora en las CCM, el uso de biocátodos han sido ampliamente desarrollados, lo que significa un avance en la búsqueda de implementar CCM ya que los microorganismos pueden funcionar para ayudar a la transferencia de electrones [4] y la formación de biopelícula desempeña una evolución del potencial del electrodo en las CCM, basándose en la comparación de las densidades de potencia del sustrato [5].

Los biocátodos también pueden participar en el proceso de eliminación de nitrógeno durante el tratamiento de aguas residuales reduciendo los compuestos de nitrato. Mediante el uso de la desnitrificación en las CCM se pueden utilizar electrones procedentes de la oxidación de residuos

orgánicos, en lugar de donantes externos de electrones como lo son el etanol, metanol o gas hidrógeno [4]. Como también para aplicaciones prácticas, debido al ahorro potencial de costos, eliminación de desechos y la sostenibilidad operativa [13].

Para analizar el grado de degradación de materia orgánica presente en aguas residuales reflejada por su Demanda Química de Oxígeno (DQO) en la CCM como parte del tratamiento de agua residual de una planta de tratamiento de aguas residuales, pero en particular para estudiar la producción de bioenergía se evaluó la aplicación de CCM's de cámara simple, a partir de la sustitución en el cátodo aireado, de componente como el Platino (Pt) por material en base a biocarbón y realizando una evaluación electroquímica con el fin de disminuir el coste involucrado en dicha tecnología.

2. OBJETIVOS

2.1. General

Evaluar la generación de bioenergía empleando CCM's de cámara simple, sustituyendo material como el Pt en cátodo por materiales a base de biocarbón

2.2. Específicos

- Medir la cantidad de bioenergía obtenida a partir del proceso de degradación del sustrato.
- Comprobar el periodo de estabilidad de las CCM con cátodo a base de biocarbón.
- Comparar el desempeño electroquímico del cátodo en las CCM a base de biocarbón con respecto al Pt.

3. METODOLOGÍA

3.1. Montaje de las CCM's

El material de biomasa se obtuvo a partir de residuos de nopal y cáscara de naranja para procesarlos mediante pirolisis en una atmosfera nitrogenada con un flujo de 120mL/min a 600°C y una velocidad de calentamiento de 10°C/min por 1 hora. Una vez obtenidos los biocarbones, se emplearon como cátodos en cada celda.

En ánodo fue empleado carbón felt en todas las CCM (Figura 1), se alimentaron con 300 mL de agua residual, en una celda se colocó un cátodo con tela de Pt (0.5mgPt, 60% carbón) material de referencia comúnmente utilizado.

Se realizó la toma de muestra de una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) y se realizó una caracterización fisicoquímica antes y después del tratamiento en CCM's. Se operó a temperatura ambiente en condiciones anaerobias, los parámetros fisicoquímicos evaluados fueron la DQO, sólidos suspendidos totales (SST), turbidez y pH y se determino el ciclo de degradación evaluando potencial a circuito abierto.

3.3. Caracterización electroquímica de las Celdas de Combustible Microbiana.

La producción de bioenergía fue medida a partir de caracterizar las CCM's mediante un potenciostato VersaStat3 y para especificar la curva de polarización y de potencia de las CCM's se realizó voltamperometría de barrido lineal (VBL) en cada CCM.

El sistema de VBL se inició a circuito abierto, con una velocidad de barrido de $1mVs^{-1}$, estableciendo un factor de seguridad de 50mV, para aquellas bacterias adheridas de la biopelícula.

Se determinaron las resistencias de la solución y transferencia de carga mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) a partir de un barrido de frecuencia de 200,000 Hz a 0.1 Hz con una amplitud de 10 mV.

El análisis de estabilidad del material del cátodo en la producción de bioenergía, se llevó a cabo empleando cronoamperometría (CA) fijando un potencial de 0.15V y 0.2V durante un tiempo de 1800 y 1200s para biocarbones y Pt respectivamente.

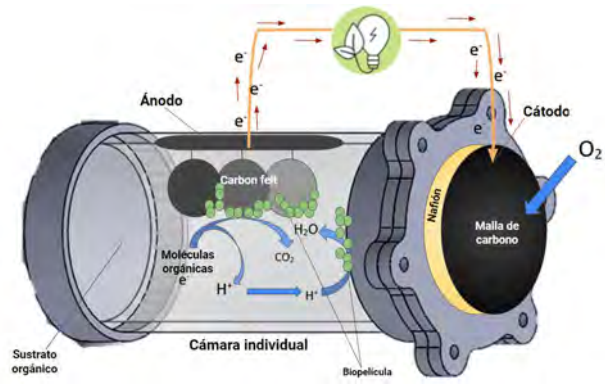


FIGURA 1. Celda de combustible microbiana de cámara simple. Fuente: Elaboración propia.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Evaluación electroquímica de las CCM's

Las curvas de potencia y polarización (Figura. 2) de las CCM con cátodo a base de biocarbón y Pt muestran que la mayor densidad de corriente (Imax) y la densidad de potencia (DPmax) fue para Pt, seguido de cáscara de naranja y finalmente nopal. Los datos obtenidos de los resultados preliminares se muestran en la Tabla 1, lo anterior se puede asociar a una baja afinidad de los biocarbones sin tratamiento previo para catalizar la reacción de reducción de oxígeno.

Es racional que el biocarbón puede reducir el coste de las CCM y es beneficioso para su aplicación. La baja tensión de salida y la densidad de potencia limitan en cierta medida la amplia aplicación de las CCM. En consecuencia, se debe realizar más estudios entre los cuales incluyen una adición de nitrógeno grafítico o nitrógeno piridínico en los biocarbones, grupos electroactivos e incluso dopaje con metales de transición [8].

Numerosos estudios han sugerido que el biocarbón que ha sido activado y/o producido a temperaturas entre 600-900°C o activado químicamente tiene una mejor actividad electrocatalítica [1]. Además de una activación química que implicaría el uso de especies químicas como ácidos o bases para desarrollar la estructura porosa del biocarbón y mejorar las propiedades superficiales [2].

TABLA 1. Valores obtenidos de la caracterización electroquímica de las CCM.

Material de cátodo en CCM	Parámetros evaluados				
	DP_{max} / mWm^{-2}	I_{max} / mAm^{-2}	Rs / Ω	Rtc / Ω	I / mA
Nopal	0.0019	0.04	345925.3	174761.3	0.016
Naranja	0.004	0.04	1223054.6	637500.6	0.002
Pt	0.037	0.26	434433.7	257363.1	0.029

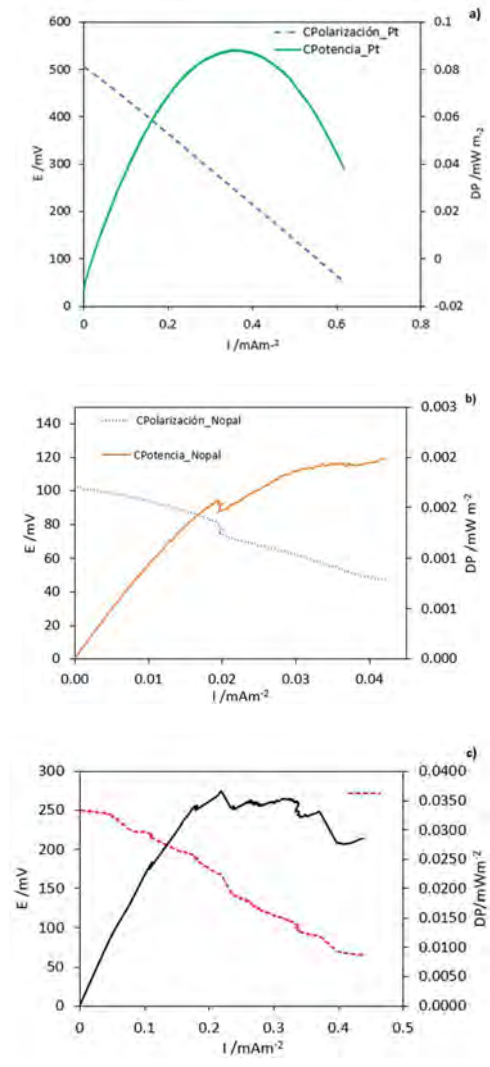


FIGURA 2. Comparación de las curvas de polarización y densidad de potencia. a) Pt b) Nopal y c) Cáscara de naranja.

Por otro lado, los valores aproximados de la resistencia de la solución y transferencia de carga (Figura 3) se muestran en la Tabla 1. Estos permiten identificar los constituyentes de la resistencia interna, así como evaluar la actividad oxido-reducción de una CCM [9] y un indicativo de la cinética de reacción que se produce en el cátodo [8].

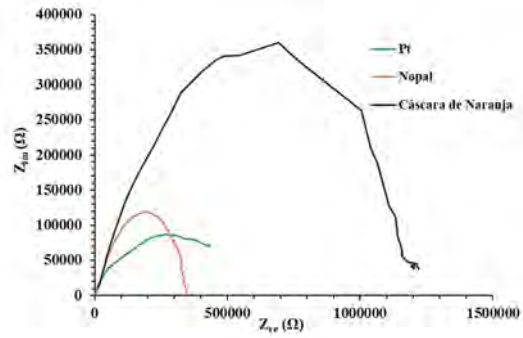


FIGURA 3. Diagrama de Nyquist de Pt, nopal y cáscara de naranja.

Se ha investigado que un cátodo con baja resistencia a la transferencia de carga puede mejorar la difusión de oxígeno del aire a la interfaz de reacción. Además, una elevada conductividad eléctrica puede garantizar una rápida transferencia de electrones, reduciendo aún más la resistencia a la transferencia de carga y acelerar la actividad de oxido-reducción [7].

La cronoamperometría es una técnica en la que se controla o escalona el potencial del ánodo o del cátodo y luego se mantiene constante, monitoreándose las corrientes resultantes en función del tiempo [15]. En el presente trabajo se utilizó para evaluar los cambios de corriente de las CCM del cátodo. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 1.

En la Figura 4 se muestran los resultados obtenidos de la cronoamperometría de los materiales siendo el biocátodo de nopal el que presentó mayor aportación de corriente, seguido del Pt y al final la cáscara de naranja.
Está técnica se realizó a un voltaje fijo correspondiente al valor de la potencia y corriente máximas obtenidas en las curvas de polarización, siendo un valor específico para cada CCM.

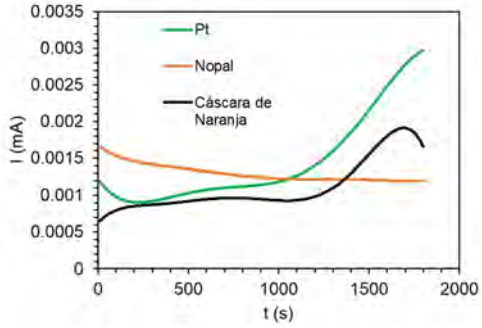


FIGURA 4. Estabilidad de cátodo a base de biocarbón y Pt

Esta técnica también nos permite observar que se necesita un alto rendimiento a largo plazo durante un proceso de tratamiento continuo de aguas residuales [3] debido a que incluso los electrodos deben tener una estabilidad química frente a ambientes en donde el agua residual pueda resultar con altos contenidos de corrosividad [12] que en conjunto con un diseño de celda de conexión en paralelo suministra condiciones constantes y adecuadas para llevar a cabo una reacción electroquímica en toda la CCM sin que se produzca una falta de combustible.

4.2. Caracterización fisicoquímica

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la caracterización fisicoquímica del sustrato utilizado en las CCM, se presenta que las CCM con biocarbón obtuvieron arriba de un 80% de remoción de DQO, demostrando que aún sea una baja producción de bioenergía, el biocarbón demostró una buena biocompatibilidad y una eficiencia electroquímica única para las aplicaciones prácticas de tratamiento de aguas residuales de las CCM [10], pues es el resultado de una reacción de oxidación no exógena en la superficie del ánodo [1].

TABLA 2. Resultados de la caracterización fisicoquímica inicial y final.

Parámetro	Unidad	Inicial	Final		
			Pt	Biocarbón nopal	Biocarbón cáscara de naranja
DQO	mg/L	567	39	75	67
SST	mg/L	173.04	32	98.23	41
pH	-	6.5	7.2	7.2	6.4
Turbiedad	NTU	68.32	5.1	4.8	4.1

Lo obtenido nos da pauta a que el biocarbón debe recibir diferentes tratamientos de activación para mejorar sus características.
Esto a que la activación puede mejorar propiedades, como el área superficial, el volumen de los poros, grupos funcionales de la superficie, permitiendo así su utilización, de lo que otro modo sería un biocarbón de baja calidad [2].

De esta forma se debe realizar la configuración adecuada del biocátodo debido que es esencial para generar más bioenergía mediante la mejora de la CCM, a lo igual que

el material del cátodo influye en la producción de energía de la CCM, ya que tiene un alto potencial redox y puede capturar protones fácilmente [6].

5. CONCLUSIONES

Las evaluaciones electroquímicas de las celdas donde se implentó biocarbón a partir de biomasa muestra que la producción de bioenergía en cada sistema, se alcanzaron porcentajes de densidades de potencia máxima con respecto al Pt de 10.81% y 5.13% para biocarbón a base de cáscara de naranja y nopal respectivamente. Y en términos de DQO se obtuvieron remociones de 93.12%, 86.77% y 88 .18% para Pt, nopal y cáscara de naranja.

Los biocarbones propuestos tienen áreas de oportunidad, como es la funcionalización de los materiales, así como también se señala que, si recibieren un tratamiento previo térmico y químico, podrían mostrar mejores condiciones de operación pues de forma sencilla se ha demostrado una mejor su actividad catalítica para un proceso oxido-reducción.

AGRADECIMIENTOS

La autora Fatima Alexandra Pizarro Olguin agradece a los asesores académicos la Dra. Verónica Ávila y Dr. Miguel, M Aguilera del IPN-UPIIZ, quienes han brindado un apoyo y fuente de conocimiento durante el desarrollo de este proyecto de investigación. Así mismo al Dr. Sergio M. Durón de la BUAZ por el soporte técnico para la realización experimental del proyecto, como de algunas pruebas de caracterización. Como también a los compañeros de estudio que apoyaron con afinaciones técnicas de las CCM.

REFERENCIAS

[1] Chaijak, P., Sato, C., Lertworapreecha, M., Sukkasem, C., Boonsawang, P., & Paucar, N. (2019). Potential of biochar-anode in a ceramic-separator microbial fuel cell (CMFC) with a laccase-based air cathode. Polish Journal of Environmental Studies, 29(1), 499-503. DOI: https://doi.org/10.15244/pjoes/99099

[2] Frainetti, A. J., & Klinghoffer, N. B. (2023). Recent experimental advances on the utilization of biochar as a tar reforming catalyst: A review. International Journal of Hydrogen Energy, 48(22), 8022-8044. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.127

[3] Gajda, I., Greenman, J., Santoro, C., Serov, A., Melhuish, C., Atanassov, P., & Ieropoulos, I. A. (2018). Improved power and long term performance of microbial fuel cell with Fe-NC catalyst in air-breathing cathode. Energy, 144, 1073-1079. DOI: https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.11.135

[4] He, Z., & Angenent, L. T. (2006). Application of bacterial biocathodes in microbial fuel cells. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, *18*(19-20), 2009-2015. DOI: https://doi.org/10.1002/elan.200603628

[5] Huang, L., Regan, J. M., & Quan, X. (2011). Electron transfer mechanisms, new applications, and performance of biocathode microbial fuel cells. *Bioresource technology*, *102*(1), 316-323. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.096

[6] Khandaker, S., Das, S., Hossain, M. T., Islam, A., Miah, M. R., & Awual, M. R. (2021). Sustainable approach for wastewater treatment using microbial fuel cells and green energy generation–A comprehensive review. Journal of molecular liquids, 344, 117795. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117795

[7] Lee, J., Sarmah, A. K., & Kwon, E. E. (2019). Production and formation of biochar. In Biochar from biomass and waste (pp. 3-18). Elsevier. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811729-3.00001-7

[8] Li, M., Zhang, H., Xiao, T., Wang, S., Zhang, B., Chen, D., ... & Tang, J. (2018). Low-cost biochar derived from corncob as oxygen reduction catalyst in air cathode microbial fuel cells. *Electrochimica Acta*, *283*, 780-788. DOI: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.010

[9] Li, T., Peng, Y., Li, K., Zhang, R., Zheng, L., Xia, D., & Zuo, X. (2015). Enhanced activity and stability of binuclear iron (III) phthalocyanine on graphene nanosheets for electrocatalytic oxygen reduction in acid. *Journal of power sources*, *293*, 511-518. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.099

[10] Patwardhan, S. B., Pandit, S., Gupta, P. K., Jha, N. K., Rawat, J., Joshi, H. C., ... & Kesari, K. K. (2022). Recent advances in the application of biochar in microbial electrochemical cells. *Fuel*, *311*, 122501. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122501

[11] Rabaey, K., Clauwaert, P., Aelterman, P., & Verstraete, W. (2005). Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation. *Environmental science & technology*, *39*(20), 8077-8082. DOI: https://doi.org/10.1021/es050986i

[12] Sillanpää, M., & Shestakova, M. (2017). Electrochemical water treatment methods: Fundamentals, methods and full-scale applications. Butterworth-Heinemann

[13] Song, H. L., Zhu, Y., & Li, J. (2019). Electron transfer mechanisms, characteristics and applications of biological cathode microbial fuel cells–A mini review. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(8), 2236-2243. DOI: https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.01.008

[14] Xie, X., Pasta, M., Hu, L., Yang, Y., McDonough, J., Cha, J., ... & Cui, Y. (2011). Nano-structured textiles as high-performance aqueous cathodes for microbial fuel cells. *Energy & Environmental Science*, *4*(4), 1293-1297. DOI: https://doi.org/10.1039/C0EE00793E

[15] Zhao, F., Slade, R. C., & Varcoe, J. R. (2009). Techniques for the study and development of microbial fuel cells: an electrochemical perspective. *Chemical Society Reviews*, *38*(7), 1926-1939. DOI: https://doi.org/10.1039/B819866G

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-154

Síntesis de perovskitas La-Mn-Ni con microondas para las reacciones electroquímicas del oxígeno

YISELTH ALEJANDRA AGREDO TRÓCHEZ [1], ARACELI SÁNCHEZ MARTÍNEZ [1], JESÚS ADRIÁN DÍAZ REAL [2], SERGIO MIGUEL DURÓN TORRES [1] *.

[1]Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus Siglo XXI, Carretera Zacatecas, Guadalajara Km 6, Ejido La Escondida, 98160, Zacatecas, México

[2]CIDETEQ, Parque Tecnológico Querétaro S/N Sanfandila, 76703, Pedro Escobedo, Querétaro

Autor de Correspondencia: Sergio Miguel Durón Torres (duronm@uaz.edu.mx).

Este trabajo fue financiado por el apoyo otorgado por el Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías CONAHCYT con la beca de maestría CVU: 1164985 y la catedra #67.

RESUMEN La investigación de electrocatalizadores bifuncionales de bajo costo para electrolizadores y celdas de combustible es un área de estudio vigente, en la búsqueda de generalizar el uso de los sistemas electroquímicos de conversión de energía. Las perovskitas, en particular las que contienen Mn y Ni, se consideran una alternativa a los catalizadores basados en metales preciosos. Sin embargo, se necesita una estrategia de síntesis optimizada para reducir costos y consumo energético relacionados con su producción. En este estudio, se reporta la síntesis de nanopartículas de perovskitas La-Ni-Mn mediante combustión asistida con microondas, reduciendo considerablemente el tiempo de síntesis respecto a las técnicas convencionales. Empleando un horno de microondas doméstico, se obtuvieron nanopartículas con propiedades fisicoquímicas y estructurales que promueven la electro-actividad bifuncional en las reacciones redox del oxígeno. El análisis de difracción de rayos-X confirma una estructura hexagonal, mientras que las microscopías electrónicas de transmisión y de barrido revelan una morfología globular con partículas menores a 40 nm. Los análisis de espectroscopías de energía dispersiva y de fotoelectrones de rayos X confirman la presencia de La, Mn, Ni y O, junto con la coexistencia de pares redox Mn^{+4}/Mn^{+3} y Ni^{+3}/Ni^{+2}, que mejoran la actividad del material debido al incremento del estado oxidado de los iones y la presencia de vacantes en la superficie. La actividad electrocatalítica bifuncional se evaluó en medio alcalino (0.5 M de KOH), y los resultados muestran una reducción de hasta 650 mV en la diferencia entre los potenciales de inicio (ΔE) de la reacción de evolución del oxígeno (OER) y la reacción de reducción del oxígeno (ORR), en comparación con los catalizadores convencionales basados en Pt, Ir y Ru. Las perovskitas presentaron gran estabilidad y bajo costo de síntesis, lo que las convierte en candidatos para su uso como electrodos en electrolizadores y celdas de combustible.

PALABRAS CLAVE: Perovskitas, OER, ORR, electrocatalizadores, oxígeno.

1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento continuo del consumo de energía ha impulsado la búsqueda de soluciones sostenibles y respetuosas con el medio ambiente. El modelo energético actual, basado en combustibles fósiles no renovables, presenta retos económicos, ambientales y sociales. La Agencia Internacional de Energía proyecta un aumento significativo en la demanda mundial de energía primaria, principalmente impulsada por combustibles fósiles[1]. Ante esta problemática, se busca transformar el modelo energético hacia uno más limpio y sustentable.

Desde este marco se resalta la importancia de impulsar el desarrollo de soluciones energéticas innovadoras, especialmente en países como México, donde la generación de electricidad a partir de fuentes renovables aún es limitada. Se hace necesario aumentar la implementación de tecnologías limpias, y México se ha comprometido a alcanzar metas ambiciosas en generación eléctrica a partir de fuentes renovables para cumplir con los objetivos del Acuerdo de París [2].

El almacenamiento de energía es un desafío clave en la transición hacia una energía más sostenible. En este contexto, el hidrógeno verde ha ganado atención como una alternativa prometedora, y la investigación en producción, almacenamiento y utilización del mismo se ha intensificado para garantizar la sostenibilidad energética [3–5].

La electrólisis del agua mediante electrolizadores se presenta como una tecnología esencial para almacenar el exceso de energía renovable y producir hidrógeno verde, vector energético que posteriormente puede ser transformado en energía eléctrica mediante el uso de celdas de combustible. Sin embargo, el desarrollo de electrolizadores y celdas de combustible enfrentan desafíos técnicos, especialmente en la reacciones de evolución (OER) y reducción del oxígeno (ORR), que requieren catalizadores activos y estables para ser competitivos con los procesos tradicionales de producción de hidrógeno[6–8].

Por lo antes mencionado, se explora el potencial uso de las perovskitas como materiales avanzados y catalizadores prometedores para la reacción de evolución y reducción del oxígeno. Investigaciones en el Laboratorio de Electroquímica de la Universidad Autónoma de Zacatecas han demostrado resultados alentadores en la síntesis de nanopartículas de perovskitas con alta actividad catalítica bifuncional en reacciones redox del oxígeno. Estos avances presentan una oportunidad para impulsar el uso de estos óxidos como electrodos en electrolizadores y celdas de combustible, contribuyendo así a una transición hacia un modelo energético más sostenible y respetuoso con el medio ambiente.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Síntesis de perovskitas

En la síntesis de las perovskitas de La-Mn-Ni, se utilizaron como precursores el nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ – *Sigma Aldrich*), nitrato de manganeso tetrahidratado ($MnN_2O_6{\cdot}4H_2O$ – *Sigma Aldrich*), nitrato de lantano hexahidratado ($La(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ – *Thermo Fisher Scientific*) y sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$ – *Sigma Aldrich*) en proporciones estequiométricas. Estos precursores se diluyeron en agua desionizada y se llevaron al horno microondas a una potencia de 700 W. Después de un breve período de ebullición, se inició el proceso de combustión, finalizando con la formación del conocido "muffin" característico de la técnica de combustión. Posteriormente, el material fue sometido a un tratamiento térmico a 750-780-800°C durante 8 horas para obtener las perovskitas.

FIGURA 1. Esquema general de síntesis de perovskitas por combustión asistida con microondas.

2.2. Caracterización fisicoquímica

Se emplearon técnicas avanzadas de análisis de materiales para investigar y comprender las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos. Se empleó difracción de rayos X (DRX, Bruker D8 Advance) para determinar su estructura cristalina. Las morfologías superficiales se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, Tescan Mira 3) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, Hitachi 770). La caracterización química se realizó mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, Phoibos 150 Specs) con analizador de superficies. La composición elemental se analizó con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, Hitachi 7700) para cada punto de la superficie de los materiales. La conductividad se evaluó con la técnica de cuatro puntas utilizando un miliohmetro Agilent 4338B y una celda de conductividad para polvos compactados mediante una prensa hidráulica (Carver Hydraulic Unit model #3912).

2.3. Caracterización electroquímica

En este estudio, se prepararon electrodos de carbón vitreo modificados con el material catalítico sintetizado (perovskitas) agente de soporte (carbón vulcan) y ligante (Nafion 5 wt%). Se caracterizaron electroquímicamente utilizando un potenciostato/galvanostato Gamry Reference 600+ y un montaje de media celda con KOH 0.5 M como electrolito. Se analizaron las reacciones redox superficiales mediante voltamperometría cíclica (CV) y se estudió la cinética de reducción y evolución del oxígeno mediante voltamperometría lineal (LV) y electrodo de disco rotatorio

(EDR). Finalmente se evaluó la estabilidad en medio alcalino mediante cronoamperometría (CA) durante 8 horas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el objetivo de agilizar la obtención de perovskitas en comparación con la técnica tradicional de combustión con ignición, se realizó una comparación de los tiempos de producción, como se muestra en la Figura 2. Se logró una notable reducción de 6 horas y 30 minutos en la etapa de evaporación-combustión, requiriendo sólo 5 minutos para el proceso con el uso de irradiación microondas. Es importante destacar que ninguna de las síntesis previamente reportadas [9,10] indica la obtención de este tipo de materiales en tiempos tan cortos con la asistencia de microondas.

FIGURA 2. Tiempos de síntesis de perovskitas por la técnica de combustión asistida con microondas MW vs ignición tradicional.

Por medio del método de combustión asistida con microondas, se sintetizaron un total de 16 materiales, como se presenta en la Tabla 1. Estos materiales corresponden a perovskitas puras de tipo manganita de lantano, perovskitas tipo niquelatos de lantano y perovskitas mixtas de La-Mn-Ni. Sin embargo, después de un proceso de selección, se eligieron finalmente 3 materiales: LMOC2C, LNOC2C y LMNO2C debido a sus excelentes propiedades electroquímicas observadas en las reacciones redox del oxígeno.

TABLA 1. Materiales sintetizados por combustión asistida con microondas.

MUESTRA	RELACIÓN - PRECURSOR: COMBUSTIBLE	CALCINACIÓN
LMOC1	1:0.5	
LMOC1C	1:0.5	750°C/ 8h
LMOC2	1:1	
LMOC2C	1:1	750°C/ 8h
LNOC1	1:0.5	
LNOC1C	1:0.5	800°C/ 8h
LNOC2	1:1	
LNOC2C	1:1	800°C/ 8h
LMNO1	1:0.5	
LMNO1C	1:0.5	780°C/ 8h
LMNO2	1:0.5	
LMNO2C	1:0.5	780°C/ 8h
LMNO11	1:1	
LMNO11C	1:1	780°C/ 8h
LMNO21	1:1	
LMNO21C	1:1	780°C/ 8h

LMO= $LaMnO_3$, LNO= $LaNiO_3$, LMN= $LaMn_xNi_{1-x}O_3$, C= calcinados.

Las muestras obtenidas mediante una relación de precursores:combustible de 1:0.5 (LMOC1C, LNOC1C) permitieron la formación de una estructura cristalina cúbica y grupo Pm-3m (221). La relación de 1:1 propició la formación de estructuras cristalinas hexagonales y grupo espacial R-3C (167) (LMOC2C, LNOC2C).

Es importante resaltar que el difractograma de la perovskita mixta LMNO2C ($LaMn_{0.25}Ni_{0.75}O_3$, Figura 3 (a)) evidencia la existencia de una estructura cristalina en el material sintetizado. Sin embargo, debido a la falta de un difractograma de referencia específico para esta combinación particular de metales de transición, no es posible asignar un patrón de difracción definitivo a esta composición. Por lo tanto, se requiere el empleo de otras técnicas de análisis para verificar y confirmar su composición de manera precisa.

La diferencia en la estructura cristalina entre las muestras con relaciones 1:0.5 y 1:1 de precursor:combustible se atribuye probablemente al aumento de temperatura causado por el mayor contenido de combustible empleado en la síntesis [11–13]. Este incremento en la temperatura puede influir en la formación de fases cristalinas distintas debido a los cambios en las velocidades de reacción y la cinética del proceso.

Mediante microscopía electrónica de barrido, se pudo observar que todos los materiales sintetizados bajo esta técnica presentaron morfologías globulares, como se muestra en la Figura 3 (b) para la perovskita mixta LMNO2C. Además, se pudo apreciar la presencia de poros en estas estructuras, lo cual es un factor crucial que determinan las propiedades de absorción, adsorción y reactividad de los materiales. La presencia de poros en los materiales significa una mayor área superficial que facilita la interacción de moléculas con la

superficie del material. Esta característica es particularmente relevante en aplicaciones energéticas y químicas, ya que una mayor interacción entre sitios catalíticos y reactivos puede mejorar significativamente la eficiencia y la actividad de los materiales.

Las micrografías electrónicas de transmisión revelaron un tamaño de partícula con una media de 19 nm para LMOC2C, 26 nm para LNOC2C y 36 nm para LMNO2C (Figura 3 (c)). Además, los patrones de difracción de electrones mostraron la presencia de distintos planos cristalinos en los materiales, que exhibieron una notoria similitud con las estructuras cristalinas ya determinadas por DRX. Particularmente para la muestra LMNO2C (Figura 3 (d)), se evidenciaron planos característicos de una estructura cúbica típica de las perovskitas. Estos hallazgos son coherentes con la estructura obtenida mediante la relación de precursores a combustible de 1:0.5 utilizando la técnica de combustión asistida con microondas, ya encontrada para las perovskitas puras.

El análisis EDS (Figura 3 (e), LMNO2C) confirmó la presencia de los elementos La, Mn, Ni y O en las muestras, lo cual fue respaldado por el análisis XPS. Para examinar con mayor detalle las componentes asociadas al níquel, se realizó la deconvolución del espectro en la región de 62 a 78 eV. En la Figura 3 (f) se presenta el espectro de alta resolución correspondiente a Ni 3p para la muestra LMNO2C, donde se observan las componentes Ni^{2+} $3p_{1/2}$ y Ni^{3+} $3p_{3/2}$ ubicadas en 66.23 y 67.64 eV, respectivamente. Además, en la región de Mn 2p se identificaron las componentes Mn $2p_{1/2}$ a 653.1 eV y Mn $2p_{3/2}$ a 641.4 eV, correspondientes al ion Mn^{+3}, mientras que las bandas a 643.1 eV y 655.3 eV corresponden al ion Mn^{4+}[14–18]. Estos resultados aportan información valiosa sobre la composición y el estado de oxidación de los elementos presentes en los materiales sintetizados.

En la Figura 4 (a) se presentan las curvas de polarización para las muestras LMOC2C, LNOC2C y LMNO2C. En el análisis comparativo de los materiales en dos reacciones electroquímicas, es conveniente combinar sus regiones respectivas. Esta evaluación involucra medir los sobrepotenciales de las reacciones en relación con el potencial estándar del oxígeno (0.4 V a pH 14).

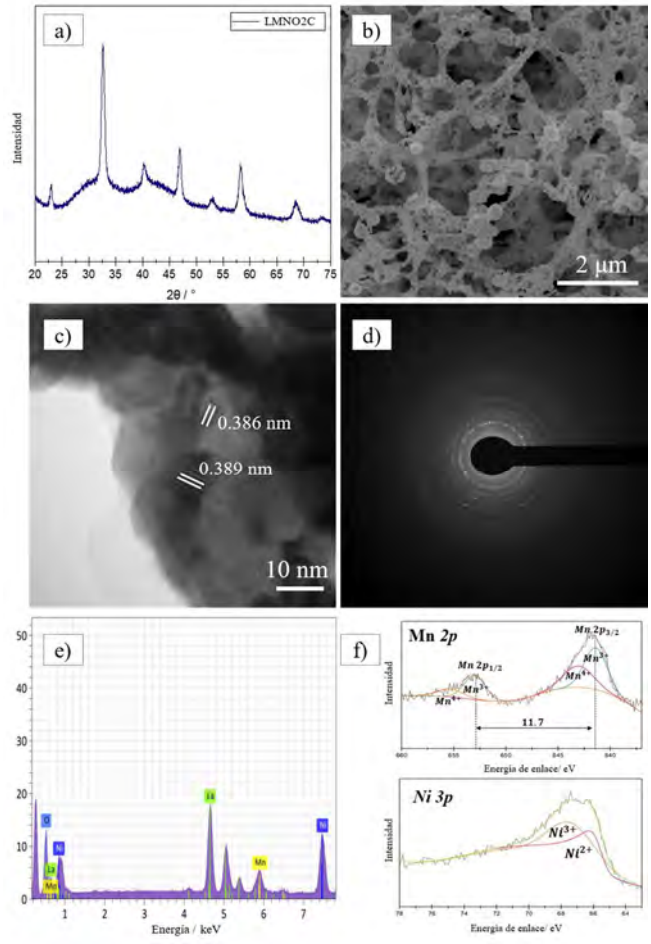


FIGURA 3. Caracterización fisicoquímica para la muestras LMNO2C (a) patrón de difracción de rayos X, (b) microscopía electrónica de barrido, (c) microscopia electrónica de transmisión, (d) patrón de difracción de electrones, (e) espectro de rayos X de energía dispersiva y (f) espectros XPS de alta resolución para los niveles profundos Mn 2p y Ni 3p.

La diferencia entre los potenciales de inicio de las reacciones, denominada ΔE, es un parámetro que permite evaluar el desempeño electrocatalítico bifuncional, donde una menor ΔE indica un mejor desempeño en dichas reacciones. Durante la evaluación bifuncional realizada se obtuvieron valores de ΔE para LMOC2C, LNOC2C y LMNO2C de 1.04 V, 0.78 V y 0.65 V vs NHE, respectivamente. Estos resultados indican que la muestra LMNO2C exhibió la mejor respuesta bifuncional para las reacciones de evolución y reducción del oxígeno (OER y ORR) entre los catalizadores a base de manganeso y níquel sintetizados mediante combustión con asistencia microondas. Por otro lado, los perfiles de degradación (Figura 4 (b)) obtenidos muestran una buena

estabilidad de los tres materiales en el periodo estudiados bajo condiciones alcalinas.

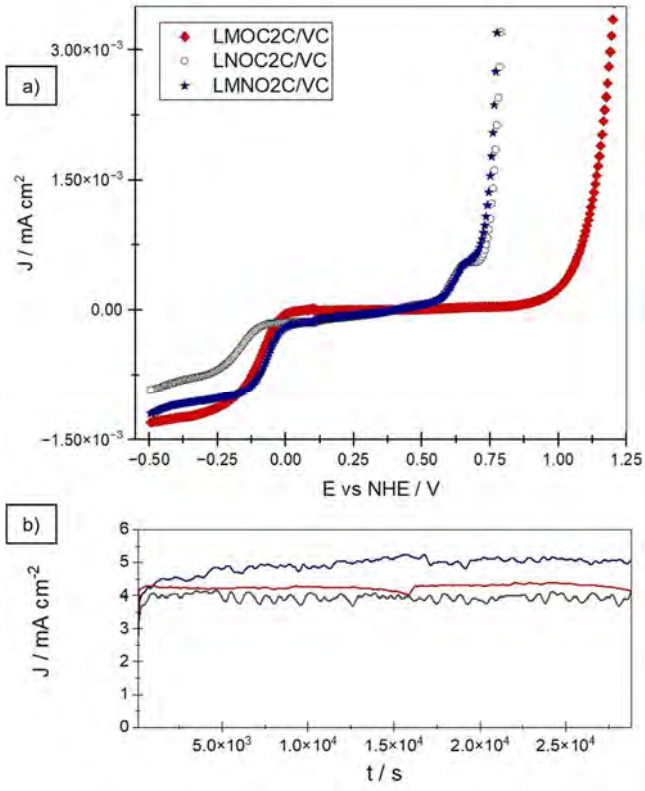


FIGURA 4. (a) Curvas de polarización para las reacciones de evolución del oxígeno (saturado N_2) y reducción del oxígeno (saturado en O_2) y (b) perfiles de degradación de los catalizadores en un periodo de 8 horas, en 0.5 M de KOH. LMOC2C/VC (rojo), LNOC2C/VC (gris) y LMNO2C/VC (azul).

La mejora en la actividad catalítica del niquelato sintetizado en este estudio se debe a su estructura cristalina hexagonal, similar a las manganitas. Esta estructura ofrece una mayor exposición de sitios activos y una interacción más favorable con especies reactivas, lo que contribuye a una mayor actividad catalítica.

La presencia de los pares Mn^{3+}/Mn^{4+} y Ni^{3+}/Ni^{2+} en las perovskitas, es una característica importante que significa una mejora en la actividad bifuncional. Un mayor porcentaje de metales de transición en estados de oxidación más altos aumenta la disponibilidad de carga electrónica superficial, logrando un mejor rendimiento electrocatalítico. En el análisis mediante espectros XPS, se encontró que la muestra LMOC2C tiene una composición de aproximadamente 87 % de Mn^{3+} y 13 % de Mn^{4+}, mientras que la muestra LMNO2C contiene aproximadamente 64 % de Mn^{3+} y 36 % de Mn^{4+}. Por otro lado, la muestra LNOC2C tiene aproximadamente 54% de Ni^{3+} y 46 % de Ni^{2+}, mientras que la muestra LMNO2C tiene aproximadamente 57 % de Ni^{3+} y 43 % de Ni^{2+}. La presencia de estos pares redox ejerce una influencia en los valores de conductividad eléctrica de las muestras. Se han obtenido valores de 22 x 10^{-3} Scm^{-1} para LMOC2C, 23.53 Scm^{-1} para LNOC2C y 25.22 Scm^{-1} para LMNO2C, y esto se atribuye al incremento de los defectos superficiales, especialmente de huecos, en la estructura cristalina de los materiales. Estos defectos facilitan la conducción de cargas eléctricas, lo que se traduce en diferentes niveles de conductividad entre las muestras, resultados consistentes con investigaciones previas[19–21].

Las muestras LMOC2C y LNOC2C mostraron una estructura cristalina hexagonal y una mayor actividad bifuncional en comparación con las muestras que presentaron estructura cúbica. Esto indica que la síntesis de perovskitas mixtas con estructura hexagonal puede ser un enfoque prometedor a seguir para mejorar aún más su actividad catalítica, a pesar de tener inicialmente una estructura cúbica.

La sinergia entre los iones presentes en las perovskitas mixtas LMNO2C condujo a una notable mejora en su actividad bifuncional en comparación con las perovskitas puras y los catalizadores convencionales a base de metales preciosos, como el platino, iridio y rutenio, que presentan valores de ΔE de 1.16 V, 0.92 V y 1.01 V, respectivamente [12,13,22]. Estos resultados resaltan la importancia de la composición y estructura en el desempeño electrocatalítico de las perovskitas mixtas, lo que sugiere su gran potencial para aplicaciones en dispositivos electroquímicos para la generación de energía limpia.

6. CONCLUSIÓN

El método de síntesis por combustión asistida por microondas para producir perovskitas de La, Mn y Ni permitió obtener fases cristalinas puras en tiempos significativamente más cortos que los métodos convencionales. Los materiales sintetizados presentaron propiedades electrocatalíticas adecuadas para las reacciones de evolución y reducción del oxígeno (OER y ORR), gracias a su estructura cristalina, morfología globular y composición química. En aplicaciones prácticas, los electrocatalizadores basados en óxidos de níquel mostraron una mayor actividad bifuncional en comparación con los catalizadores tradicionales como Pt, Ir y Ru, con una disminución de hasta 650 mV en ΔE, destacando la perovskita

LMNO2C por su menor ΔE, cinética rápida y estabilidad en medio alcalino.

AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestro más sincero agradecimiento a la Universidad Autónoma de Zacatecas, el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) y la Universidad de Guadalajara por prestar sus instalaciones, lo que fue fundamental para el desarrollo de nuestro proyecto. También deseamos agradecer a la Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez por su invaluable ayuda con las microscopias electrónicas de transmisión y análisis elemental, y al Dr. Oscar Ceballos Sánchez por su colaboración en la caracterización fisicoquímica de los materiales. El apoyo y la colaboración fue fundamentales para enriquecer nuestro trabajo de investigación y lograr los resultados obtenidos.

REFERENCIAS

[1] Energía y Sociedad. Manual de la energía 2022:1–12. https://www.energiaysociedad.es/manual-de-la-energia/energia-y-sociedad/ (accessed February 18, 2022).

[2] SENER. Programa de desarrollo del sistema eléctrico Nacional. Ciudad de México: 2022-2036.

[3] Isgró M de los A. El hidrógeno como vector energético: su obtención por electrólisis 2015:5–13.

[4] Coppola R, Abuin G. Hidrógeno como vector energético: Desarrollo de materiales poliméricos para su producción por electrólisis de agua. Av En Energías Renov y Medio Ambient 2021;25:335–42.

[5] HINICIO. Hidrógeno verde en México: el potencial de la transformación Tomo I: Contexto nacional del Hidrógeno Verde 2021.

[6] Albistur A. Diseño y evaluación de electrolizadores basado en membrana de intercambio aniónico (AEM). Tesis de Maestría. Universidad Publica de Navarra, 2022.

[7] Brijaldo MH, Castillo C, Pérez G. Principales Rutas en la Producción de Hidrógeno. Ing Y Compet 2021;23:e30111155. https://doi.org/10.25100/iyc.v23i2.11155.

[8] Asteazaran M, Bonesi A, Triaca W, Luna A. Optimización de la reacción de oxigeno en las celdas de combustible de metanol directo, reporte. Universidad Nacional de la Plata ,Octubre 2013; 2013.

[9] Tran TH, Tang TTA, Pham NH, Bach TC, Sai CD, Nguyen QH, et al. A novel approach for fabricating LaMnO3 thin films using combined microwave combustion and pulsed electron deposition techniques. J Chem 2019;2019. https://doi.org/10.1155/2019/3568185.

[10] Barros BS, Kulesza J, De Araújo Melo DM, Kiennemand A. Nickel-based catalyst precursor prepared via microwave-induced combustion method: Thermodynamics of synthesis and performance in dry reforming of CH4. Mater Res 2015;18:732–9. https://doi.org/10.1590/1516-1439.018115.

[11] Zhu C, Nobuta A, Nakatsugawa I, Akiyama T. Solution combustion synthesis of LaMO3 (M = Fe, Co, Mn) perovskite nanoparticles and the measurement of their electrocatalytic properties for air cathode. Int J Hydrogen Energy 2013;38:13238–48. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.113.

[12] Hardin W, Mefford J, Slanac D, Patel B, Wang X, Dai S, et al. Tuning the electrocatalytic activity of perovskites through active site variation and support interactions. Chem Mater 2014;26:3368–76. https://doi.org/10.1021/cm403785q.

[13] Hardin W, Slanac D, Wang X, Dai S, Johnston K, Stevenson K. Highly active, nonprecious metal perovskite electrocatalysts for bifunctional metal-air battery electrodes. J Phys Chem Lett 2013;4:1254–9. https://doi.org/10.1021/jz400595z.

[14] Koop CI, Ceballos O, Sánchez A, Vazquez M. Estudio de titanatos tipo ATiO3 (A=Zn, Mn ó Ni) para aplicaciones fotovoltaicas. Universidad de Guadalajara, 2022. https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2016.17.58150.

[15] Li T, Sun W, Zhou Z, Xie T, Cao L, Yang J. Di-metal-doped sulfur resisting perovskite catalysts for highly efficient H2-SCR of NO. Environ Sci Pollut Res 2018;25:25504–14.

https://doi.org/10.1007/s11356-018-2608-8.

[16] Ning X, Wang Z, Zhang Z. Fermi Level shifting, Charge Transfer and Induced Magnetic Coupling at La0.7Ca0.3MnO3/LaNiO3 Interface. Sci Rep 2015;5. https://doi.org/10.1038/srep08460.

[17] Moulder JF, Stickle WF, Sobol PE, Bomben KD. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy Edited by. Google Sch 1993:1–261.

[18] Qiu Y, Gao R, Yang W, Huang L, Mao Q, Yang J, et al. Understanding the Enhancement Mechanism of A-Site-Deficient LaxNiO3 as an Oxygen Redox Catalyst. Chem Mater 2020;32:1864–75. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04287.

[19] Aguirre J, Bolarín A, Sánchez F, Pedro F, Cortés C. Efecto del molibdeno sobre las propiedades eléctricas de la LaMnO3. Padi 2022;10:48–51. https://doi.org/10.29057/icbi.v10iEspecial7.9933.

[20] Villaseca L. Sintesis de perovskitas basadas en La(1-x-y)SryMn3+σ y nitrutos del sistema W2N para su aplicación como electrodos en pilas de combustible de intercambio protónico de alta temperatura. Tesis de Doctorado.Universidad Autonoma de Madrid, 2012.

[21] Alvarado JJ. Análisis de la estructura perovskita LaxSr1-xCryMn1-yO3-δ con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido. Bol La Soc Esp Ceram y Vidr 2017;56:73–82. https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.09.003.

[22] Jiang H, Yao Y, Zhu Y, Liu Y, Su Y, Yang X, et al. Iron Carbide Nanoparticles Encapsulated in Mesoporous Fe-N-Doped Graphene-Like Carbon Hybrids as Efficient Bifunctional Oxygen Electrocatalysts. ACS Appl Mater Interfaces 2015;7:21511–20. https://doi.org/10.1021/acsami.5b06708.

Yiselth Alejandra Agredo Trochez. es una investigadora en el campo de la Ciencia y Tecnología Química, dedicada a la síntesis y caracterización de electrocatalizadores para celdas de combustible y electrolizadores. Actualmente, se encuentra adscrita a la Maestría en Ciencia y Tecnología Química, en la Unidad Académica de Ciencias Químicas, perteneciente a la Universidad Autónoma de Zacatecas, ubicada en el Campus Siglo XXI, Carretera Zacatecas, Guadalajara Km 6, Ejido La Escondida, C.P. 98160, Zacatecas, México.

La formación académica de Alejandra comenzó con estudios de pregrado en Ingeniería Física, titulo obtenido en la Universidad del Cauca en Popayán, Colombia, en el año 2021. Su interés por la investigación en el campo de la química la llevó a continuar con una Maestría en Ciencia y Tecnología Química en la Universidad Autónoma de Zacatecas, donde se ha destacado por su destacado desempeño académico, recibiendo el reconocimiento como el mejor promedio de la sexta generación de la maestría en 2023. Antes de enfocarse en su formación de posgrado, adquirió experiencia laboral como profesora de biología, física y química en el bachillerato de la Fundación Universitaria de Popayán - CICMA, Colombia, durante un año y medio.

Entre sus logros académicos más destacados, se encuentra la mención honorífica por su trabajo de grado titulado "Obtención de nanopartículas de óxido de magnesio y cobre por una ruta química y estudio de su actividad fungicida sobre el hongo Omphalia sp.", realizado en colaboración con Aura Cristina Molano Cabezas en la Universidad del Cauca en 2021. Asi mismo, ha contribuido con diversas publicaciones en revistas científicas. En 2019, publicó el artículo "Obtención de nanopartículas de óxidos de magnesio y cobre por rutas químicas y su posible aplicación en la inactivación del hongo Omphalia flavida" en la revista "CON-CIENCIA Y TÉCNICA" con el ISSN 2619-5348. Además, en 2022, participó en la publicación del artículo "Nanoparticles of magnesium oxyhydroxide and copper oxide: Synthesis and evaluation of their in vitro fungicidal activity on the fungus Omphalia sp" en la revista "Inorganic Chemistry Communications," con el identificador DOI 10.1016/j.inoche.2022.110085.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-155

Control Robusto de Hidrógeno por Cianobacterias

MARIANA RODRÍGUEZ-JARA[1], CARLOS E. RAMÍREZ-CASTELAN[2], HÉCTOR HÉRNANDEZ-ESCOTO[3], HÉCTOR PUEBLA[2*]

[1]Posgrado en Ingeniería de Procesos, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Azcapotzalco, Ciudad de México,02200, México
[2] Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Azcapotzalco, Ciudad de México,02200, México
[3] Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Guanajuato, Guanajuato, México

Autor de Correspondencia: (hpuebla@azc.uam.mx).

RESUMEN

La producción de hidrógeno a través de procesos biológicos, es una alternativa sustentable de producción de este biocombustible. El biohidrógeno se produce comúnmente por algas, bacterias y arcahea. Las cianobacterias se consideran más adecuadas para la producción a nivel industrial debido a su mayor productividad y menos sensibilidad a cambios en la actividad fotosintética. Una forma de abordar en forma sistemática mejoras en la producción de biohidrógeno por cianobacterias es por medio de su modelado, optimización y control. En este trabajo se introduce un controlador robusto para garantizar una producción óptima de biohidrógeno por cianobacterias usando una configuración semi-lote del biorreactor. Los resultados muestran que es posible operar en las condiciones óptimas de operación a pesar de incertidumbres en el modelo y presencia de perturbaciones.

PALABRAS CLAVE: Cianobacterias, foto-fermentadores, control basado en modelo.

1. Introducción

La continua demanda de energía hoy en día trae consigo el consumo de combustibles fósiles incrementando de manera simultánea las emisiones que contribuyen a la generación de gases de efecto invernadero. Debido a esto se han propuesto alternativas para la producción de fuentes de energía renovables que sean más amigables con el medio ambiente produciendo en procesos de combustión interna elementos menos dañinos que los obtenidos actualmente por los combustibles tradicionales [1].

Una alternativa atractiva ambiental y sustentablemente al uso de combustibles fosiles es el uso de biocombustibles como es el caso del biodiesel, biohidrógeno y etanol [1]. Particularmente el biohidrógeno (bioH2) es el combustible de mayor interés debido a su alta conversión de energía y que en el proceso de combustión no produce emisiones contaminantes para la atmósfera [2,3].

El bioH2 se produce por microorganismos fotosinteticos (algas verdes, bacterias fotosinteticas y cianobacterias) a partir de la fotosíntesis, bio-fotolisis, y diversos procesos metabólicos [4,5]. Tambien se produce en ausencia de luz a través de bacterias anaeróbicas por fermentación oscura [3,5].

Las cianobacterias se consideran ideales para la producción de bioH2 debido a sus requerimientos nutricionales simples [6]. En efecto, el nitrógeno y el dióxido de carbono presentes en el aire son suficientes para su crecimiento, el agua se puede usar como reductor y una fuente de electrones, y las sales minerales del agua y la luz solar puede actuar como su fuente de energía [6,7].

La producción de bioH2 se ha estudiado en una amplia variedad de especies de cianobacterias, bajo diferentes condiciones y medios [8]. Diversos factores externos o ambientales afectan la producción de bioH2 en cianobacterias, tales como la luz, la temperatura, la fuente de nitrógeno, la fuente de carbono, el oxígeno, azufre, la salinidad y los micronutrientes [7-9].

Una cianobacteria recientemente estudiada para la producción de este biocombustible es la *Cyanothece sp. ATCC 51142* [10]. Este microorganismo ha demostrado una alta producción de bioH2 en condiciones aeróbicas. Otra ventaja que tiene es su alto contenido de proteínas (60%) y carbohidratos (29%). Esta cianobacteria contiene también dos enzimas hidrogenasa y nitrogenasa [5-7].

La producción de bioH2 con esta cianobacteria tiene un amplio rango de estudio y esto implica retos para la realización ya sea a escala laboratorio o industrial. Por ejemplo, la falta en el suministro de nutrientes, cambios temperatura, alta concentración de biomasa, etc [6-9].

La producción de bioH2 por cianobacterias se ha reportado en reactores semi-lote, la cual se usa ampliamente

en procesos biotecnológicos [7,12]. Sus ventajas incluyen su simplicidad en equipamiento, flexibilidad de uso, y años de conocimiento [13]. La operación convencional de un reactor semilote presenta diversos problemas en su operación, incluyendo su naturaleza en estado no estacionario, variaciones en condiciones iniciales, cambios en condiciones ambientales, e inhibición de microorganismos, los cuales dificultan mantener o garantizar una calidad constante de productos [12]. Se debe notar que muchos de los trabajos reportados para la producción de bioH2 utilizando cianobacterias considerando diferentes aspectos operativos se han estudiado por en forma experimental y simulaciones numéricas [8].

Con la finalidad de garantizar la operación de los reactores semilote es necesario el diseño e implementación de controladores. Sin embrago, el desempeño de controladores convecnionales como el control proporcional-intergral-derivativo (PID) y el control de modo predictivo (MPC) puede ser pobre debido a las consideraciones de linealidad en los modelos que se usan para su diseño. Más aun, para el diseño de controladores en bioprocesos es necesario considerar la incertidumbre de los modelos de bioprocesos a través de diseños de control robustos [14-16].

En la literatura, pocos trabajos se han reportado sobre optimización y control para la producción de bioH2 por cianobacterias. Alagesen et al. [17], formularon y resolvieron un problema de optimización dinámica para la maximización de la concentración de biomasa de *Cyanothece 51142* ajustando el régimen de alimentación obteniendo una concentración final de biomasa de hasta 12.8 g/L. Del Rio-Chanona et al. [18], se presenta el control óptimo de la producción de bioH2 en el cultivo de *Cyanothece 51142* en un reactor semi-lote. La función objetivo se define como la maximización del bioH2 con el ajuste del tiempo de inicio del suministro de nitrato, y la concentración de nitrato de entrada. El problema de optimización resultante es de programación no-lineal de gran escala. El tiempo óptimo de inicio de la operación semi-lote se establece en 42 h, y la productividad final de bioH2 alcanza un valor de 3365 mL/L. Andres-Martinez y Ricardez-Sandoval [19], re-formulan el enfoque reportado por Del Rio-Chanona et al. [18], por medio de sistemas switcheados y una transformación de escalas de tiempo para el cálculo de los tiempos de switcheo. El caso de estudio es el mismo reportado por Del Rio-Chanona et al. [18] con valores ajustados de dos parámetros cinéticos. La estrategia resultante permite una reducción importante del tiempo de computo comparado a resultados previos. El tiempo de switcheo que se obtiene es aproximadamente 20 h, con una productividad final de bioH2 de 540 mL/L [19].

En la literatura se han propuesto dos controladores que presentan buenas propiedades para el control robusto de procesos químicos y biológicos [20-23]: (i) el control robusto basado en estimación y compensación de incertidumbres [20,21], y (ii) el control robusto basado en modo deslizante [22,23]. Las ventajas de los controladores anteriores incluyen: (i) Diseño simple. (ii) Buenas propiedades de robustez. (iii) Buen desempeño.

En este trabajo se presenta el diseño y aplicación de tales esquemas de control robusto basado en modelo para la producción óptima de bioH2 por cianobacterias en un proceso semi-lote con base al caso de estudio reportado por Del Rio-Chanona et al. [18] y modificado por Andres-Martinez y Ricardez-Sandoval [19]. Los resultados muestran que los dos esquemas de control con un diseño y estructura simple permiten el control de la producción de bioH2 en las condiciones óptimas establecidas en el caso de estudio.

2. Métodos

En esta sección se describe el modelo del caso de estudio de la producción bioH2 con cianobacterias. Posteriormente se presenta las trayectorias óptimas del caso de estudio que se reportan en literatura. Finalmente, se describen brevemente los esquemas de control robustos basado en modelo propuestos.

2.1. Producción de bioH2 por cianobacterias

El modelo matemático es el derivado y reportado por Andrés-Martínez y Ricardez-Sandoval [19], el cual se basa en el modelo reportado por Del Rio-Chanona et al. [12] y Zhang et al. [11]. Las consideraciones principales del modelo son [11,12,19]: (i) Reactor semi-lote de volumen constante. (ii) Temperatura constante. (iii) La especie de cianobacteria es la *Cyanothece sp. ATCC 51142*. (iv) La fase de crecimiento de la cianobacteria se describe con el modelo de Droop modificado. (v) La generación de bioH2 se presenta en condiciones anaerobias y concentraciones de nitrito menores a 100 mg/L.

El modelo es el siguiente [12,19],

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{max} X \cdot \left(1 - \frac{k_q}{q}\right) \cdot \frac{C}{K_C + C} - \mu_d X^2 \qquad (1)$$

$$\frac{dC}{dt} = -Y_{\frac{C}{X}} \mu_{max} X \cdot \left(1 - \frac{k_q}{q}\right) + F_{in} \cdot C_{fed} \qquad (2)$$

$$\frac{dN}{dt} = -Y_{\frac{N}{X}} \mu_{max} X \cdot \frac{N}{K_N + N} + F_{in} N_{fed} \qquad (3)$$

$$\frac{dq}{dt} = -Y_{\frac{q}{X}}\mu_{max} \cdot \frac{N}{K_N + N} - \mu_{max} \cdot \left(1 - \frac{k_q}{q}\right) \cdot q \frac{C}{K_C + C} \quad (4)$$

$$\frac{dO}{dt} = -Y_{\frac{O}{X}}\mu_{max} X \cdot \frac{N}{K_N + N} - Y_{d\mu_d} X^2 f(O) + O_{fed} \quad (5)$$

$$\frac{dH}{dt} = -Y_{\frac{H}{X}} X \cdot (1 - f(O)) \cdot f(N) \quad (6)$$

Donde las variables del modelo son las concentraciones de biomasa (*X*), glicerol (*C*), nitrato *(N)*, la cuota de nitrógeno intracelular *(q)*, oxígeno *(O)* e bioH2 *(H)*. Las concentraciones de entrada en la alimentación corresponden al glicerol *(C_{fed})*, oxígeno *(O_{fed})*, y nitrato *(N_{fed})*. Las constantes del modelo cinético son la constante de crecimiento específica máxima de la biomasa (μ_{max}), la constante de decaimiento de biomasa (μ_d) y los rendimientos de productividad $Y_{C/X}$, $Y_{N/X}$, $Y_{q/X}$, $Y_{O/X}$.

Las siguientes funciones se introducen para describir la producción de bioH2 de acuerdo a las observaciones experimentales y consideraciones del modelo [12,19],

$$t \in [t_0, t_f] \quad (7)$$

$$f(N) = 0.5 \frac{((N-100)^2)^{0.5} - (N-100)}{((N-100) + 0.1)^2} \quad (8)$$

$$f(O) = \frac{O}{(O^2 + 0.1)^{0.5}} \quad (9)$$

$$F_{in} = \frac{0.1}{720 - T} \quad (10)$$

F_{in} es el flujo volumétrico de entrada, donde T es el tiempo en el cual se cambia la condición de operación lote a semi-lote.

2.2. Perfiles óptimos de la producción de bioH2 por cianobacterias

Para establecer la producción óptima de bioH2, Del Rio-Chanona et al. [18] formula un problema de optimización dinámica que consiste en maximizar la concentración de bioH2 considerando como variables de decisión el tiempo de switcheo T y la concentración de alimentación de nitrato N_{fed},

$$\min_{T(t), N_{fed}(t)} H(t_f) \quad (11)$$

Sujeto al modelo dinámico del proceso, Ecs. (1)-(10), y valores mínimos y máximos de N_{fed},

$$N_{fed}^L \leq N_{fed}(t) \leq N_{fed}^U \quad (12)$$

Donde N_{fed}^L, y N_{fed}^U son los limites inferiores y superiores de la concentración de alimentación de nitrato.

Andres-Martinez y Ricardez-Sandoval [19] reformulan el problema de optimización resultante considerando la estructura de control singular y el switcheo de la operación lote a semi-lote. Los resultados se muestran en la Figura 1 usando los parámetros reportados por Andres-Martinez y Ricardez-Sandoval [19].

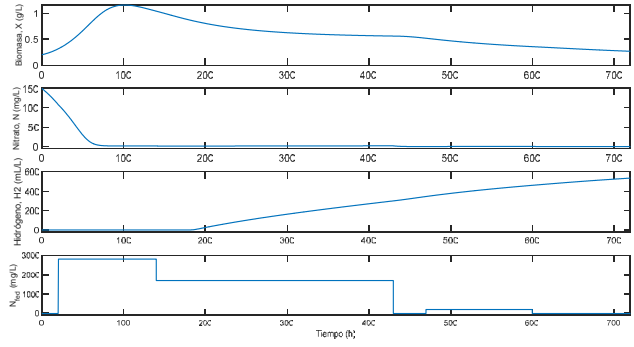


FIGURA 1. Perfiles óptimos de los estados del reactor semi-lote de producción de biohidrógeno por cianobacterias.

El tiempo de switcheo óptimo es 20.271 h, y la producción final de H2 es aproximadamente 540 mL/L al final de la operación de 720 h. Se puede observar que inicialmente se promueve el crecimiento de la biomasa, la cual alcanza un máximo en 100 horas de operación. Por otro lado, la producción de bioH2 comienza a incrementarse en forma rápida a partir de 155 horas. El perfil que se observa del nitrato en el reactor corresponde a un decremento inicial rápido hasta alrededor de 60 horas. Posteriormente se mantiene constante hasta 430 horas. Finalmente disminuye un poco sin agotarse, lo cual proporciona los nutrientes mínimos necesarios para mantener la actividad metabólica de la biomasa.

2.3. Control por compensación de error de modelado (MEC)

El diseño de control por el enfoque del MEC considera las incertidumbres del modelo, las cuales se estiman con un observador simple tipo gradiente y se consideran en el diseño

del controlador [20,21]. El controlador resultante es simple y tiene buenas propiedades de robustez.

Considere un modelo no-lineal entrada (u) – salida (y) del proceso,

$$\frac{dy(t)}{dt} = f(x,t) + g(x,t) \cdot u(t) \tag{12}$$

Donde $f(x,t)$ y $g(x,t)$ son funciones de los estados del modelo, $y(t)$ es la variable a controlar, y $u(t)$ es la entrada de control. La función $f(x,t)$ contiene comúnmente expresiones cinéticas y de transporte que tienen incertidumbres paramétricas y estructurales. Entonces, se considera que las incertidumbres del modelo son $\eta(t)=f(x,t)$. Estas incertidumbres reales se estiman con un observador simple dado por,

$$\frac{d\bar{\eta}(t)}{dt} = -\tau_e^{-1}(\eta(t) - \bar{\eta}(t)) \tag{13}$$

Donde $\bar{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{t})$ y $\boldsymbol{\tau_e}$ son el estimado de las incertidumbres reales y la constante de tiempo de estimación que modula la velocidad de convergencia de la estimación. Si se desea asignar una dinámica a lazo cerrado exponencial, el controlador considerando la estimación de incertidumbres está dado por,

$$\frac{dw(t)}{dt} = -g(x,t) \cdot u(t) - \bar{\eta}(t) \tag{14}$$

$$\bar{\eta}(t) = \tau_e^{-1}(w(t) + y(t)) \tag{15}$$

$$u(t) = \frac{1}{g(x,t)}\left\{\bar{\eta}(t) - \tau_C^{-1}e + \frac{dy_{ref}}{dt}\right\} \tag{16}$$

Donde $\boldsymbol{e(t) = y(t) - y_{ref}(t)}$ y $\boldsymbol{\tau_C}$ son parámetros del diseño del controlador. Al implementar el controlador anterior en el proceso a controlar se obtiene la siguiente dinámica a lazo cerrado,

$$\frac{de(t)}{dt} = \tau_C^{-1}e(t) \tag{17}$$

Los parámetros del diseño del controlador un estimado τ_C y τ_e, está dados por (),

$$\tau_0 > \tau_C > \tau_e \tag{18}$$

De esta forma el controlador resultante consiste en la estimación de incertidumbres y su cancelación y asignación de la dinámica a lazo cerrado con la entrada de control [20,21].

2.4. Control de modo deslizante (SMC)

El SMC es un enfoque de control que se basa en el uso de una estructura de control variable que se activa por medio de una acción de switcheo [23]. Dada las características de operación del proceso de producción de bioH2 por cianobacterias, es atractivo examinar su aplicación.

El diseño de control de modo deslizante se basa en tres pasos [23]: (i) Definir una superficie deslizante, donde el proceso se comporta de una manera deseada. (ii) Calcular una acción de control continua a partir de la derivada de la superficie deslizante seleccionada. (iii) Agregar una acción de control discontinua para forzar la dinámica del proceso a la superficie deslizante.

Para una dinámica de primer orden en la superficie deslizante, una superficie deslizante común está dada por,

$$s(t) = e(t) + \lambda \int_0^t e(t)dt \tag{19}$$

Donde λ es un parámetro del controlador. La derivada de la superficie deslizante es,

$$\frac{ds(t)}{dt} = \frac{de(t)}{dt} + \lambda e(t) \tag{20}$$

Entonces, de la derivada de la superficie deslizante y la condición $ds(t)/dt = 0$, se obtiene la parte continua del controlador,

$$\frac{dy(t)}{dt} - \frac{dy_{ref}(t)}{dt} + \lambda e(t) = 0 \tag{21}$$

Al sustituir la dinámica del proceso,

$$\boldsymbol{f(x,t) + g(x,t)u(t) - \frac{dy_{ref}(t)}{dt} + \lambda e(t) = 0}$$

De donde se obtiene la parte continua del controlador $\boldsymbol{u_c}(t)$

$$\boldsymbol{u_c(t) = \frac{1}{g(x,t)}\left\{-f(x,t) - \lambda e(t) + \frac{dy_{ref}}{dt}\right\}}$$

El siguiente paso es introducir la acción de control discontinua $\boldsymbol{u_d(t)}$. Una selección simple es,

$$u_d(t) = K_d sign(s(t)) \qquad (22)$$

Donde $\boldsymbol{K_d}$ es el segundo parámetro del controlador. De forma que el controlador final está dado por,

$$u(t) = u_d(t) + u_c(t) \qquad (23)$$

Se debe notar que la selección de los parámetros del controlador se puede hacer por simulaciones numéricas a prueba y error.

3. RESULTADOS

En esta sección se presenta la aplicación de los métodos descritos en la sección 2 a los dos casos de estudio.

3.1. Problema de control

Con la finalidad de reducir la complejidad del diseño de control, y utilizando los perfiles óptimos resultantes en la dinámica de la concentración de nitrato reportados previamente [19], el problema de control se define como el seguimiento de la trayectoria óptima de nitrato asociado a la producción óptima de bioH2, manipulando la concentración de alimentación de nitrato $N_{fed}(t)$. Se considera además que la medición del nitrato está disponible para fines de control.

3.2. Control basado en modelo MEC de la producción de bioH2 por cianobacterias

La Figura 2 muestra el desempeño del control MEC para dos combinaciones de los parámetros del controlador. Se puede observar que la trayectoria óptima de nitrato se puede seguir en forma rápida y precisa con las dos combinaciones de parámetros y solo con diferencias menores que generan diferencias finales pequeñas en la producción de bioH2. Los valores más pequeños de los parámetros del controlador inducen una convergencia a lazo cerrado más rápida con la desventaja de una acción de control más agresiva.

Se puede notar además que la entrada de control reproduce las tendencias que se obtienen con el problema de control óptimo reportados por Andres-Martinez y Ricardez-Sandoval [19]. Es decir, inicialmente se tiende a una operación lote, posteriormente se incrementa la alimentación de nitrato, se mantiene aproximadamente constante hasta 430 y finalmente se hacen ajustes a concentraciones menores.

Los resultados del control MEC coinciden con las tendencias que se reportan por Andres-Martinez y Ricardez-Sandoval [19]. Inicialmente se favorece el crecimiento de biomasa, y se inhibe la producción de bioH2. Después de 155 horas se inicia la producción constante de bioH2. En la etapa final, el suministro del nitrato no es necesario y tiende a sus valores mínimos. La parte inicial de inhibición de la producción de bioH2 corresponde además a valores mayores de 100 mg/L de nitrato y condiciones aerobias que inhiben la actividad de la nitrogenasa [12,18].

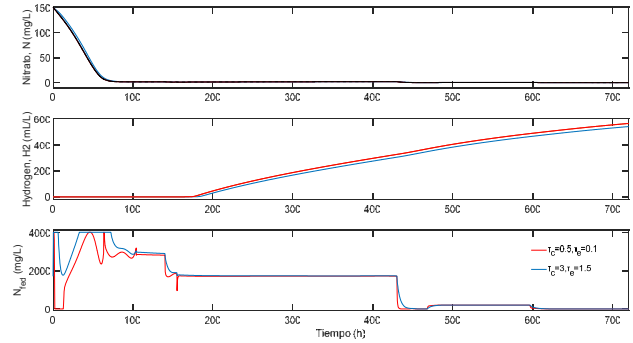


FIGURA 2. Desempeño del controlador MEC para dos conjuntos de parámetros de sintonizado.

3.3. Control basado en modelo SMC de la producción de bioH2 por cianobacterias

La Figura 3 muestra el desempeño del control SMC con dos conjuntos de parámetros. En forma similar al control MEC, el desempeño mantiene las tendencias de los resultados de control óptimo de Andres-Martinez y Ricardez-Sandoval [19]. Para los dos conjuntos de parámetros se observan pocas diferencias. Los valores más altos inducen cambios más agresivos con algunos sobre-disparos de la entrada de control.

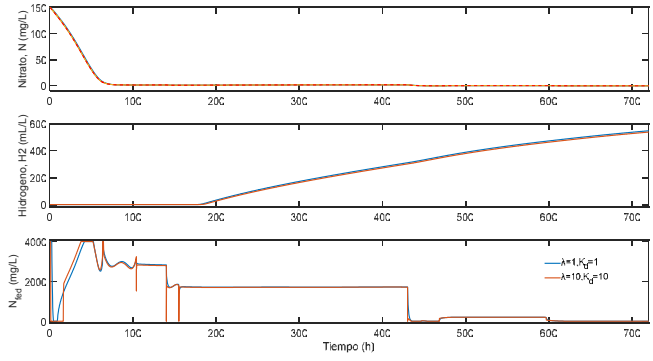


FIGURA 3. Desempeño del controlador SMC para dos conjuntos de parámetros de sintonizado.

Al comparar el desempeño de los dos esquemas de control propuesto y los resultados reportados por Andres-Martinez y Ricardez-Sandoval [19] y de Del Rio-Chanona et al. [18], se puede notar que los diseños de control propuestos son más simples y con un esfuerzo de computo reducido. Por

otro lado, de los dos esquemas de control propuestos el control MEC es más simple e intuitivo en su diseño e implementación.

4. CONCLUSIONES

El interés de bioH2 debido a su gran potencial de uso como biocombustible limpio y con alta eficiencia energética ha motivado el desarrollo y mejora de diversos procesos biológicos para su producción. Las cianobacterias se han explorado recientemente como una alternativa atractiva debido a sus condiciones de crecimiento simples. La producción de bioH2 por cianobacterias se ha reportado en procesos lote y semi-lote. La operación de esta clase de procesos presenta retos operativos importantes debido a su naturaleza de operación dinámica, y dependencia de diversas condiciones de operación. En este trabajo se presenta el diseño de dos esquemas de control robustos simples para garantizar la producción en condiciones óptimas de bioH2 en un reactor biológico semi-lote. Los esquemas de control propuestos consisten en tres etapas: (i) determinar o ajustar el perfil óptimo de una variable del proceso que presente une estructura simple entrada-salida. (ii) Ajustar el perfil óptimo a una trayectoria deseada de la variable controlar. (iii) Implementar un esquema de control robusto basado en modelo para llevar la variable a controlar a la trayectoria óptima considerando parámetros inciertos. Los resultados muestran que con los dos esquemas de control propuestos es posible garantizar el perfil óptimo de bioH2 reportado previamente en la literatura.

REFERENCIAS

[1]. Demirbas, A. (2009). *Biofuels*. Springer-Verlag London Limited.

[2]. Levin, D.B., Pitt, L., & Love, M. (2004). Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (2), 173-185.

[3]. Kalinci, Y., Hepbasli, A., & Dincer, I. (2009). Biomass-based hydrogen production: a review and analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(21), 8799-8817.

[4]. Dincer, I., & Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (34), 11094-11111.

[5]. Singh, L., & Wahid, Z. A. (2015). Methods for enhancing bio-hydrogen production from biological process: a review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 70-80.

[6]. Dutta, D., De, D., Chaudhuri, S., & Bhattacharya, S. K. (2005). Hydrogen production by cyanobacteria. *Microbial Cell Factories*, 4(1), 1-11.

[7]. Lee, S. Y., Nielsen, J., & Stephanopoulos, G. (2021). *Cyanobacteria Biotechnology*. John Wiley & Sons.

[8]. Pinto, F. A. L., Troshina, O., & Lindblad, P. (2002). A brief look at three decades of research on cyanobacterial hydrogen evolution. International Journal of Hydrogen Energy, 27(11-12), 1209-1215.

[9]. Sadvakasova, A. K., Kossalbayev, B. D., Zayadan, B. K., Bolatkhan, K., Alwasel, S., Najafpour, M. M., Tomo, T., & Allakhverdiev, S. I. (2020). Bioprocesses of hydrogen production by cyanobacteria cells and possible ways to increase their productivity. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 133, 110054.

[10]. Min, H., & Sherman, L. A. (2010). Hydrogen production by the unicellular, diazotrophic cyanobacterium Cyanothece sp. strain ATCC 51142 under conditions of continuous light. *Applied and Environmental Microbiology*, *76*(13), 4293-4301.

[11]. Zhang, D., Dechatiwongse, P., Del-Rio-Chanona, E. A., Hellgardt, K., Maitland, G. C., & Vassiliadis, V. S. (2015). Analysis of the cyanobacterial hydrogen photoproduction process via model identification and process simulation. *Chemical Engineering Science*, *128*, 130-146.

[12]. del Rio-Chanona, E. A., Dechatiwongse, P., Zhang, D., Maitland, G. C., Hellgardt, K., Arellano-Garcia, H., & Vassiliadis, V. S. (2015). Optimal operation strategy for biohydrogen production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(24), 6334-6343.

[13]. Lim, H. C., & Shin, H. S. (2013). *Fed-batch cultures: principles and applications of semi-batch bioreactors*. Cambridge University Press.

[14]. Mears, L., Stocks, S. M., Sin, G., & Gernaey, K. V. (2017). A review of control strategies for manipulating the feed rate in fed-batch fermentation processes. *Journal of Biotechnology*, 245, 34-46.

[15]. Van Impe, J. F., & Bastin, G. (1998). Optimal Adaptive Control of Fed-Batch Fermentation Processes. *Advanced Instrumentation, Data Interpretation, and Control of Biotechnological Processes*, 401-435.

[16]. Lee, J., Lee, S. Y., Park, S., & Middelberg, A. P. (1999). Control of fed-batch fermentations. *Biotechnology Advances*, 17(1), 29-48.

[17]. Alagesan, S., Gaudana, S. B., Krishnakumar, S., & Wangikar, P. P. (2013). Model based optimization of high cell density cultivation of nitrogen-fixing cyanobacteria. *Bioresource Technology*, 148, 228-233.

[18]. del Rio-Chanona, E. A., Zhang, D., & Vassiliadis, V. S. (2016). Model-based real-time optimisation of a fed-batch cyanobacterial hydrogen production process using economic model predictive control strategy. *Chemical Engineering Science*, 142, 289-298.

[19]. Andrés-Martínez, O., & Ricardez-Sandoval, L. A. (2022). Optimal control of renewable biohydrogen production: A switched system approach. In *IFAC-PapersOnLine*, 55(7), 292-297.

[20]. Alvarez-Ramirez, J., & Alvarez, J. (2005). Robust temperature control for batch chemical reactors. *Chemical Engineering Science*, 60(24), 7108-7120.

[21]. Puebla, H., Hernandez-Martinez, E., Hernandez-Suarez, R., Ramirez-Muñoz, J., & Alvarez- Ramirez, J. (2013). A simple feedback control approach for output modulation of spatiotemporal patterns in a class of tubular reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(49), 17517-17528.

[22]. Aguilar-López, R., Martínez-Guerra, R., Puebla, H., & Hernández-Suárez, R. (2010). High order sliding-mode dynamic control for chaotic intracellular calcium oscillations. *Nonlinear Analysis: Real World Applications*, 11 (1), 217-231.

[23]. Selişteanu, D., Petre, E., & Răsvan, V. B. (2007). Sliding mode and adaptive sliding-mode control of a class of nonlinear bioprocesses. *International Journal of Adaptive Control and Signal Processing*, 21(8-9), 795-822.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-157

Ahorro de energía en la manufactura de productos

ZEFERINO DAMIAN[1], FRANCISCO BELTRAN[2], GILBERTO A. MIRANDA[3], ROMY PÉREZ[4], IVAN GONZALEZ[5]

[1-5]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02120, México

[3]Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Energías Renovables, Temixco, Morelos, 62588, México

Autor de Correspondencia: Zeferino Damian (e-mail: zedan@ azc.uam.mx).

RESUMEN En este trabajo se presenta un caso de manufactura de un producto para el cual es posible ahorrar energía al seleccionar el proceso de manufactura aditiva, es decir, la impresión en 3D con material plástico. Se trata de un dodecaedro hueco con 11 caras pentagonales inscritas en un diámetro de 120 mm y con un espesor de 4 mm, y un hueco pentagonal en la parte inferior; el diámetro externo envolvente del dodecaedro es de 194.2 mm. Dicho dodecaedro se ha diseñado para ser el cuerpo de una lámpara ornamental, que se ensambla a una base pentagonal donde se coloca un foco ahorrador de energía. La primera prueba de impresión de dos mitades del dodecaedro resultó con un defecto geométrico en los cantos perimetrales de unión, pues ésta no resulta perfecta debido a que en el dibujo de Autocad respectivo no se especificó el chaflán de unión que se determinó mediante trazado geométrico, de 31.7175°. La impresión requirió de un tiempo de 38 horas continuas, bajo supervisión constante del proceso para evitar problemas de alimentación del filamento plástico. En la discusión de este trabajo se describen brevemente otros cuatro procesos de manufactura posibles pero de mayor costo y tiempo de manufactura por requerirse para estos, herramental de trabajo de diseño especializado y costoso: fundición en molde de arena, fundición en molde metálico, estampado y doblado. El objetivo del trabajo fue preparar un ejercicio didáctico de trazado geométrico en dibujo mecánico, y aplicar el proceso de manufactura aditiva.

PALABRAS CLAVE: Manufactura aditiva, dodecaedro hueco, lámpara ornamental, trazado geométrico, defecto geométrico de impresión.

1. INTRODUCCIÓN

La manufactura aditiva es un proceso revolucionario que permite la fabricación de objetos tridimensionales mediante la adición sucesiva de capas de material (generalmente de plástico). El origen de las tecnologías modernas de manufactura aditiva se remonta a partir de 1951, con una patente de Otto John Munz, en la que se describe por primera vez un proceso muy similar a la estereolitografía que conocemos hoy [1].

La manufactura aditiva es el proceso de unión de material para hacer partes a partir de un dibujo en 3D (modelo tridimensional), usualmente capa por capa, opuesto a las metodologías de manufactura sustractiva (maquinados, troqueladoS, electroerosión, etc.) y formativas (laminado, forjado, extruido, estampado) [2].

En este trabajo se reporta la manufactura de un dodecaedro hueco, de material plástico, con 11 caras pentagonales de 4 mm de espesor, inscritas en un círculo de 120 mm de diámetro, y un hueco de contorno también pentagonal. Dicho dodecaedro se ha diseñado para ser el cuerpo de una lámpara ornamental, que se asienta en una base pentagonal en la cual se coloca un foco ahorrador de energía.

2. MÉTODO

Se describe aquí en detalle, el método de manufactura aditiva o impresión 3D del dodecaedro hueco. Para esto, debe prepararse primeramente el dibujo de la pieza que se va a imprimir en 3D, con el software de dibujo de *Autocad*, o *Inventor*, tener instalado en una computadora personal el software con el cual se transmitirá la información de la geometría de la pieza a la impresora 3D, y prever la cantidad de filamento de plástico que se requiere para imprimir la pieza, completamente y sin interrupciones.

Después, e considera brevemente, el proceso de fundición en molde de arena.

2.1. Preparación del dibujo 2D del dodecaedro sólido

En la Fig. 1 se muestra el inicio del trazado en Autocad del dodecaedro sólido en 2D, es decir, sin considerar espesor de paredes:

a) Inicialmente se traza un círculo de 120 mm de diámetro y dentro de éste un pentágono.

b) Con el commando de simetría se traza a la izquierda un nuevo pentágono con líneas punteadas.
c) Se traza una línea gruesa *h* del punto *p3* al punto medio de un lado del pentágono inicial (derecha).
d) El pentágono izquierdo se abate (junto con los otros cuatro periféricos), hasta que las líneas *a* se juntan formando un nuevo pentágono (de lados *a´*)
e) Se traza un círculo de radio *h* y centro en la intersección de la línea de proyección vertical de un lado del pentágono inicial con una línea horizontal.
f) Se traza un círculo de radio *f*, siendo *f* la distancia entre las posiciones a y a´.
g) Se proyecta verticalmente el lado *a´* hasta intersectarse con el círculo de radio *f*.
h) Se traza la línea *f* hasta intersectarse con el círculo de radio *h*.
i) Se proyecta verticalmente la línea k desde el punto *p2* hasta el punto *p3´*, siendo este punto la nueva posición de la arista *p3* al abatirse la cara pentagonal izquierda.

De esta forma [3] se determinó el ángulo *aa* de abatimiento de las cinco caras.

En la Fig. 2 se muestra el trazado completo de la vista superior y frontal de una mitad de dodecaedro, utilizando proyecciones ortogonales. La secuencia es la siguiente:

a) Con matriz polar, trazar los cuatro pentágonos abatidos,
b) Trazar líneas horizontales m y n.
c) Trazar líneas verticales de proyección a partir de la vista superior hacia la vista frontal, hasta intersectarse con las líneas m o n.
d) Trazar los pentágonos 4 y 5 en la vista frontal, uniendo puntos de intersección correspondientes.

El diámetro exterior (envolvente) del dodecaedro obtenido con el trazado geométrico es de 194.2 mm

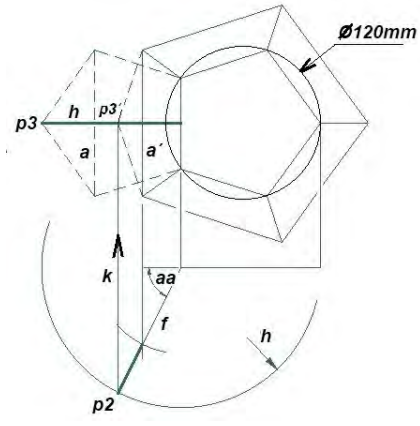


FIGURA 1. Trazado geométrico para determinar el ángulo de abatimiento de caras.

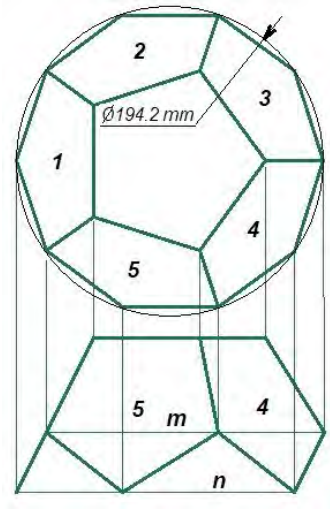


FIGURA 2. Trazado de las vistas ortogonales superior y frontal del dodecaedro; su diámetro envolvente es de 194.2 mm.

En la Fig. 3 se muestra el dibujo 3D en Autocad de las dos mitades de dodecaedro, separadas y ensambladas, la mitad inferior tiene cinco caras y un hueco pentagonal para apoyar en la sexta cara de base del dodecaedro hueco, con 2 mm más de espesor, que en la figura se observa separada del dodecaedro; y en esta base se ensambla el foco ahorrador de energía. Adicionalmente, se diseñó la base de la lámpara, de contorno perimetral también pentagonal.

No se describe la secuencia completa de operaciones de Autocad para construir estas imágenes 3D. Los comandos de dibujo utilizados fueron: extrusión, sustracción para formar el chaflán perimetral y para dejar el hueco en la mitad inferior, y para incluir el agujero en cada cara: rotación (abatamiento de caras), matriz polar, copiado, simetría, etc.

FIGURA 3. Dibujos 3D en Autocad, de las mitades inferior (arriba izquierda) y superior (arriba derecha), y dodecaedro completo con cara pentagonal como base.

2.2. Impresión de las dos mitades de dodecaedro

Para la impresion 3D de las primeras dos mitades decaedro se utilizó una impresora 3D marca *ROBO 3D Plus* y el software llamado *Matter Control 2.0* (*MatterHacker*) cuyo tamaño es de 500 MB y una computadora personal *Lenovo V15-IGL* con disco duro de 500 GB, memoria RAM de 4 GB y pantalla de 15.6 pulgadas.

La alimentación de material a la impresora fue filamento plástico ABS de 1.7 mm de diámetro color blanco, cuyo punto de fusión es de alrededor de 200°C; este plástico puede soldarse químicamente con acetona.

2.3. Proceso de vaciado en molde de arena

Para este proceso se requiere preparar inicialmente un modelo, preparar el molde en dos mitades con arena de moldeo (mezcla de arena silica, agua y aglutinante), fundir el metal considerado (aluminio por su bajo de fusion de 655°C), hacer el vaciado del metal fundido en el molde, esperar a que el metal solidifique, abrir el molde y extraer la pieza, retirarle a ésta las coladas y alimentadores, retirar rebabas y limpiar la pieza.

Como una prueba de vaciado en molde de arena, se utilizó como modelo provisional la mitad superior del dodecaedro obtenida en su primera prueba de impression 3D (Fig. 4).

2.4. Otros procesos posibles de manufactura

Una alternativa del proceso de vaciado de metal fundido por gravedad en molde de arena, es hacer el vaciado a presión en moldes metálicos permanentes, el cual es un proceso limpio, sin tanto desperdicio de material, y de menor tiempo de ejecución, y con el cual las superficies se obtienen con un buen acabado superficial.

Un cuarto y ultimo proceso posible para la manufactura del dodecaedro sería el estampado de lámina con matrices de estampado hembra y macho, para lo cual habría que preparar una plantilla circular cuya área minima sea la suma de las 6 áreas de las caras pentagonales correspondientes a una mitad de dodecaedro.

El área A de un pentágono está dada por la ecuación:

$$A = \frac{5.L.Ap}{2}, \qquad (1)$$

donde: L - lado del pentágono
Ap - apotema

Y para un pentágono inscrito en un círculo de 120 mm, L y Ap están dadas por las ecuaciones:

$$L = 120.sen36° \qquad (2)$$

$$Ap = 60.cos36° \qquad (3)$$

En el estampado de lámina se considera que el espesor de la misma se mantiene constante durante el proceso de deformación plástica.

Serían dos mitades iguales las que se estamparían, y después unirlas con puntos de soldadura en los cantos periféricos de unión.

3. RESULTADOS

En la Fig. 4 se muestra la primera prueba de impresión 3D con filamento ABS de 1.75 mm de diámetro en color blanco, de dos mitades de dodecaedro, cada una con sus seis caras pentagonales como una sola pieza, cuyo acoplamiento puede bien observarse que no es perfecto, pues para esto se requiere un chaflán en los cantos de unión de 31.7175°, chaflán resultante del abatimiento de 63.435° de las caras, Fig. 5.

Aunque las caras se dibujaron en 3D con dicho chaflán (Fig. 3), éste no se especificó debidamente en el dibujo y por tanto, los cantos de unión se imprimieron sin chaflán.

Esto ya se revisó y se corrigió, lo cual puede observarse en la Fig. 6, que muestra la parte inferior del dodecaedro, formada por cinco caras pentagonales individuales, impresas con filamento PLA color azul de 1.75 mm de diámetro, y pegadas con kola loca. Para la impresión de cada cara se necesitó un tiempo continuo de 3h15min.

FIGURA 4: Las dos mitades de dodecaedro, impresas en 3D, y acopladas.

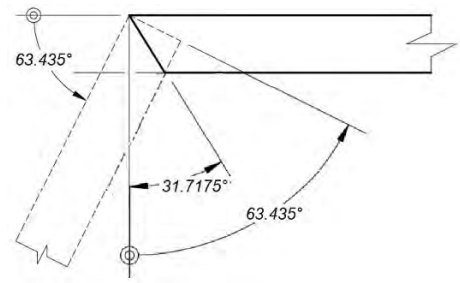


FIGURA 5. Abatimiento de 63.435° de las caras, obtenido por trazado geométrico y proyecciones ortogonales, y chaflán resultante de 31.7175° para los cantos de unión de las caras pentagonales.

FIGURA 6. Mitad inferior de dodecaedro, acoplada a una sexta cara pentagonal como base, en la cual se ha fijado el socket y el foco. La base de la lámpara tiene una ranura para alojamiento del cable calibre 18.

En la mitad inferior de dodecaedro se observa claramente que los contornos de unión sí resultaron con el chaflán, además, su geometría se modificó para tener una mayor superficie de unión de las caras. A la cara de base se le incrementó su espesor a 6 mm, y su impresión requirió un tiempo de 4h45min. En esta Fig. 6 se observa la base propiamente de la lámpara, a la cual se le dio un espesor de 8 mm para tener mayor estabilidad de la misma, y fue necesario un tiempo de impresión de 6h30min.

Y la Fig. 7 muestra el primer prototipo de lámpara, con sus dos mitades totalmente desmontables. La mitad superior impresa como una sola pieza, corresponde a la primera prueba de impresión, y cuyo tiempo de impresión fue de 19 horas continuas. El diámetro exterior envolvente del dodecaedro se verificó dimensionalmente con un calibrador vernier de 300 mm de capacidad, siendo de 194.2 mm tal como se determinó con su trazado geométrico. De la mitad superior de dodecaedro se está haciendo una segunda impresión, en dos partes de 3 caras cada una (Fig. 8), que después se pegarán.

Respecto al proceso de manufactura por vaciado de aluminio fundido en molde de arena, en la Fig. 9 se tiene la mitad superior del dodecaedro que se obtuvo mediante este proceso; la pieza se presenta tal como se desmoldeó, con la colada al centro y cinco alimentadores periféricos, necesarios para asegurar el llenado del molde.

El vaciado en molde de arena de esta mitad de dodecaedro fue posible, ya que el espesor de la pared de las caras pentagonales es de 4 mm y el ancho mínimo de cavidades en el molde que alcanzan a llenarse completamente con aluminio fundido es de 3 mm.

FIGURA 7. Primer prototipo de lámpara, totalmente desmontable, con su foco encendido, para apreciar la salida de luz a través de los agujeros.

FIGURA 8. Impresión de tres caras para la parte superior del dodecaedro, con filamento PLA.

FIGURA 9. Mitad superior del dodecaedro fundido en molde de arena, tal como se desmoldea después de la solidificación. Se aprecia la colada al centro y cinco alimentadores periféricos para asegurar el llenado del molde.

Para el proceso de manufactura por estampado de lámina, se requeriría realizar una prueba inicial de estampado, preparando una plantilla circular de más de 256 mm de diámetro, para tener un área minima de 5,1375 mm^2 ,(aplicando la Ec. que es la suma de las 6 áreas de las caras pentagonales, cuadricularla con cuadrícula de unos 5 mm de lado, y después de la prueba, con ayuda de la cuadrícula, observar cuál debería ser el contorno exacto de la plantilla que debería recortarse por troquelado.

4. CONCLUSIONES

La manufactura de un prototipo requiere de un proceso que gradualmente se va perfeccionando hasta conseguir un producto funcional y de buena calidad. El proceso de manufactura aditiva del dodecaedro resulta ser un proceso ecológico, limpio, sin desperdicio de material, y solo requiere el consumo de energía eléctrica, a diferencia del segundo proceso posible de manufactura, el vaciado en molde de arena, para el que se requiere de la fusión del aluminio en un crisol calentado con una flama producto de la combustión de gas LP; el vaciado de metal fundido en el molde genera gases tóxicos durante el proceso de enfriamiento y solidificación del metal, y que requiere de material adicional para la colada y alimentadores, aunque este material puede fundirse nuevamente.

El tercer proceso de manufactura posible, el vaciado de aluminio fundido en moldes metálicos permanentes proporcionaría superficies con un buen acabado superficial, pero se requeriría primeramente el maquinado con control numérico de los moldes metálicos a partir de bloques de acero, lo cual es muy costoso y el proceso se justificaría solo para grandes producciones, pues el proceso requeriría un tiempo mucho menor que el de vaciado en molde de arena. Para el maquinado de los moldes se requeriría eliminar las aristas vivas, sustituyéndolas con radios de enlace cuya magnitud dependería de las dimensiones de la herramienta de corte comercialmente disponible (fresa vertical con punta esférica).

Un dodecaedro de aluminio fundido, por gravedad o a presión, tendría el inconveniente de tener un peso considerable comparado con el dodecaedro impreso en 3D con material plástico.

Para el proceso de estampado de lámina de dos mitades de dodecaedro con seis caras cada una, se requerirían hasta tres fases de manufactura: troquelado de plantilla, estampado, y unión con puntos de soldadura de las dos mitades, y el herramental para troquelado y estampado representaría un alto costo inicial que se justificaría solo para grandes producciones del dodecaedro.

Por tanto, el vaciado a presión de metal fundido en molde permanente, y el estampado de lámina, se dejan como trabajo futuro.

Y entonces, se puede concluir que la impresión en 3D es el proceso más económico y más ecológico, pues el costo actual del filamento ABS en rollos de 1 kg es de 500 pesos mexicanos, y el desperdicio de material es mínimo, también es el proceso que requiere el menor tiempo de manufactura comparado con el requerido en los otros 3 procesos antes mencionados.

Finalmente, se ha conseguido el objetivo de este trabajo: se ha preparado un ejercicio didáctico de dibujo mecánico consistente en el trazado geométrico de un dodecaedro mediante proyecciones ortogonales, y de manufactura en el cual se han detectado y solucionado problemas que se tuvieron en el proceso de impresión 3D. Este ejercicio se suma a trabajos didácticos anteriores presentados en congresos internacionales [4,5], y preparados para alumnos de ingeniería mecánica de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco.

REFERENCIAS

[1]. https://www.mms-mexico.com/columnas/manufactura-aditiva-cuando-se-origino

[2]. Norma ISO/ASTM 52900:2021:

[3] A. Chevalier. *Guide du Dessinateur Industriel.* 1969. Librairie Hachet. Paris, France

[4] Z Damian-Noriega, PA Lomeli-Mejia, SA Villanueva-Pruneda, R Pérez-Moreno1, JPA Puerta-Huerta, E Montes-Estrada, GD Alvarez-Miranda. *The functional dimensioning: application of vector algebra to the design of mechanical parts. study case.* International Congres of Computing and Engineering Science (ICCE), vol.14, no.1, pp.29-35, 2010.

[5] Z. Damián-Noriega, F. Beltrán-Carbajal, E. Montes-Estrada, G.D. Alvarez-Miranda, R. Pérez-Moreno. *Using the Basic Math and the Drawing Software for Calculating the Length of Tube for a Cane of Personalized Dimensions. https//www.sci-en-tech.com (ICCM2016).*

Zeferino Damian Noriega. Es Ingeniero Mecánico egresado en 1974 de la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica del Instituto Politécnico Nacional (ESIME-IPN), con experiencia industrial de 12 años en la industria metalmecánica. desarrollando actividades de diseño y manufactura, y supervisión de ésta, y ocupando puestos de dirección. Actualmente, profesor titular con 35 años de experiencia docente en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco (UAM-A) de la Ciudad de México, México. De esta universidad obtuvo becas para estudios de posgrado realizados en la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación (SEPI) de la ESIME-IPN, el grado de Maestría obtenido en el año 2000 y el de Doctorado en el año 2003, ambos grados en Ciencias en Ingeniería Mecánica). El tema desarrollado en las tesis para cada grado fue de biomecánica. Tiene reconocimientos por períodos consecutivos de tres años en el Programa para el Desarrollo Profesional Docente (PRODEP), financiado por la Secretaría de Educación Pública de México. Adscrito actualmente al Departamento de Energía como jefe del Área de Investigación de Mecánica y Mecatrónica del Departamento de Energía de la UAM-A. Mis áreas de investigación son el diseño y manufactura metalmecánica, vibraciones y biomecánica.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-159

Diseño de un proceso continuo de producción de biodiesel a partir de lípidos residuales animales y vegetales

JOSÉ J. GARCÍA HERNÁNDEZ[1], BERNARDO J. ESQUIVEL CORTES[1], DULCE A. ZARAGOZA[1], JOSÉ A. COLÍN LUNA[1], OSCAR M. GONZÁLEZ BRAMBILA[2], MARGARITA M. GONZÁLEZ BRAMBILA[1]*

[1] Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02120, México
[2] Aeropuertos y Servicios Auxiliares, CDMX, México

Autor de Correspondencia: margarita.gonzlezbrambila@gmail.com

RESUMEN

En los últimos años el mundo entero se ha visto en la necesidad de disminuir el consumo de combustibles fósiles, el cual ha provocado durante muchos años un incremento de contaminantes hacia la atmósfera.

En este trabajo se presentan alternativas para promover el uso de residuos de lípidos animales y aceites vegetales, transformándolos en biocombustibles (biodiesel y bioturbosina). En el Aeropuerto Internacional de la Ciudad de México (AICM) los desperdicios de aceites y grasa generados en los restaurantes se desechaban por las tuberías de drenaje. Esto causó la obstrucción de dichas tuberías, con las consecuentes inundaciones en época de lluvia. Actualmente se instalaron trampas de grasa en todos los restaurantes.

En el presente trabajo se tomaron muestras representativas de dichas trampas de grasa para convertirlas primero en biodiésel y posteriormente en bioturbosina. Las muestras se purificaron para eliminar restos alimenticios y de agua; posteriormente se sometieron a la reacción de transesterificación con metanol, en presencia de un catalizador homogéneo básico (KOH). El biodiélsel obtenido se analizó por cromatografía de gases, con el fin de encontrar los diferentes tipos de metil esteres presentes.

Utilizando los resultados obtenidos se llevó a cabo una simulación del proceso con el fin de proponer una planta piloto de biodiesel para utilizar los residuos generados en los restaurantes de las terminales 1 y 2 del AICM.

Los resultados de la experimentación han demostrado que se pueden alcanzar rendimientos de hasta 60 %, a condiciones de bajas de temperatura y tiempos relativamente cortos.

PALABRAS CLAVE: Biocombustible, biodiesel, desechos residuales.

1. INTRODUCCIÓN

La energía renovable es una alternativa para disminuir el cambio climático ocasionado en gran medida por el consumo de combustibles fósiles. El interés por las energías renovables crece rápidamente, al igual que el interés por mitigar el cambio climático, ocasionado principalmente por la generación de gases de efecto invernadero [1].

El Aeropuerto Internacional de la Ciudad de México ha propuesto, que, para el año del 2030, se reduzca en un 50 % el uso de combustibles fósiles para la aviación. Este proyecto es un plan para contribuir a alcanzar dicho objetivo, mediante la propuesta de un diseño preliminar del proceso para la producción de biocombustibles, utilizando como materia prima los lípidos residuales de los más de 200 restaurantes y establecimientos de comida rápida repartidos entre las terminales 1 y 2 del AICM.

Los combustibles fósiles han sido la principal fuente de energía en todo el mundo durante las últimas décadas, lo que ha provocado su sobreexplotación, el agotamiento y el calentamiento global [7]. Debido al incremento en la demanda de energía, al agotamiento de los yacimientos petrolíferos, y a que las principales reservas se encuentran ubicadas en países del Medio Oriente, el precio de los combustibles fósiles ha aumentado gradualmente. Dichos factores generan dependencia de estos combustibles, poniendo en riesgo la seguridad energética y la estabilidad económica de varios países [2].

Biodiesel

El biodiesel es un combustible compuesto por ésteres mono-alquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales. Las propiedades del biodiesel son similares a las del diésel de origen fósil, pero el biodiesel es una alternativa renovable más limpia. El uso de biodiésel con respecto al diésel reduce las emisiones de gases contaminantes durante su combustión y obtención; así mismo, la materia prima para la producción de biodiesel puede ser residual, lo cual evita afectaciones a otros sectores industriales, como el de los alimentos [3].

Aunque hay diversas rutas y formas de la obtención de biodiesel, la más utilizada es la transesterificación de triglicéridos, que implica la reacción de un mol de triglicérido con tres moles de alcohol de bajo peso molecular, para producir tres moles de metil ésteres y un mol de glicerol [4].

Obtención de biodiesel

Aunque hay diversas rutas y formas de la obtención de biodiesel la más utilizada es la transesterificación de triglicéridos, que implica la reacción de un mol de triglicéridos con tres moles de alcohol de bajo peso molecular, para producir tres moles de metil ésteres y un mol de glicerol [5].

Las materias primas más utilizadas en la producción de biodiésel son los aceites vegetales usuales y alternativos, y los lípidos residuales. Entre los aceites vegetales convencionales se encuentran los aceites de girasol, de soja, de colza, de palma y de coco. Dentro de los aceites vegetales alternativos encontramos los de *Brassica carinata*, de *Camelina sativa*, de *Pogianus*, de *Cynara curdunculus*, entre otros; el uso de estos aceites es mucho menor, lo cual hace difícil su acceso para producir biodiesel a gran escala. Por último, los lípidos residuales pueden ser grasas animales, aceites quemados, o aceites producidos por microorganismos y microalgas, que pueden ser transformados en biodiésel y, además, evitar la contaminación de otros sectores [6].

Las grasas animales son una gran materia prima ya que son un desecho de varios sectores industriales como el de pieles y la alimenticia, consideradas como las industrias que producen más grasas residuales. El biodiésel proveniente de grasas animales tiene un porcentaje de cetano más alto en comparación con el biodiésel proveniente de lípidos vegetales, lo cual disminuye la producción de gases de óxidos de nitrógeno (NOx), y además reduce la oxidación de los motores [7].

2. Metodología

En la figura 1 se muestra el diagrama de bloques propuesto para el proceso continuo de producción de biodiésel utilizando como materia prima los residuos de los restaurantes del AICM, terminales 1 y 2.

El primer paso del proceso consiste en recolectar las grasas y aceites que quedan atrapadas en las trampas de grasa de los restaurantes, ver figura 2. Estas trampas se colocan antes de la salida de líquidos de desecho al drenaje, para evitar que las grasas, al solidificarse por el descenso de temperatura, obstruyan las tuberías de desagüe y evitar inundaciones.

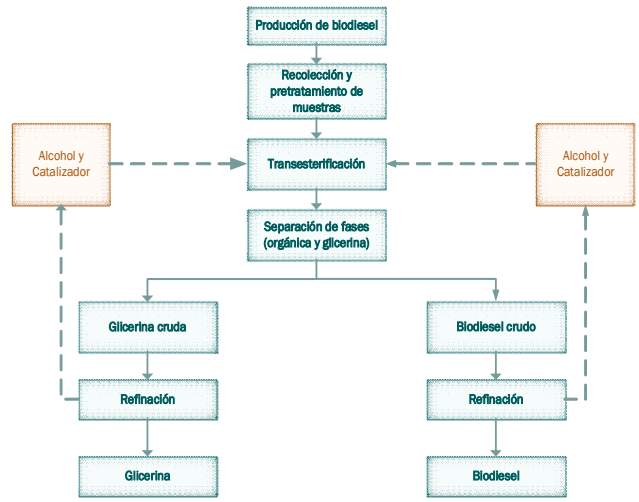


FIGURA 1. Diagramas de bloques del proceso de producción de biodiesel

Las grasas colectadas contienen residuos de alimentos y agua, los cuales deben eliminarse antes de poder ingresar al reactor. Eliminar el agua contenida en las grasas y aceites residuales es indispensable, ya que la presencia de agua en el reactor producirá la reacción de saponificación y la obtención de jabones en lugar de metil ésteres (biodiésel). Después del pretratamiento de las grasas, es posible llevar a cabo la reacción de transesterificación con un alcohol de bajo peso molecular, en presencia de un catalizador básico. Durante la reacción se forman metil ésteres (biodiésel) y glicerina como subproducto, los cuales pueden separase por sus diferencias de densidad. Ambos productos pueden someterse a procesos de purificación y además separar y recircular tanto el alcohol que no reacciona como el catalizador.

En este trabajo se llevó a cabo la producción de biodiésel a nivel laboratorio, utilizando muestras de grasas y aceites residuales recolectadas en el AICM. Con los resultados obtenidos se obtuvieron parámetros para definir los rendimientos de biodiésel que podrían obtenerse a nivel industrial. Estos rendimientos a su vez sirvieron para alimentar algunos datos al simulador ASPEN Plus y simular el proceso a nivel industrial.

2.1. Recoleccion y tratamiento de muestras

Los lípidos residuales obtenidos para la parte experimental de este trabajo se obtuvieron de las trampas de grasa de algunos restaurantes del AICM, terminales 1 y 2. Personal del AICM realizó una selección de los establecimientos donde se tomarían las muestras, considerando su producción y niveles de desechos. Los restaurantes visitados fueron: McDonald, Chilli´s, El Fogoncito y Taba bar, entre otros (Ver figura 2).

FIGURA 2. Trampas de grasa A) El Fogoncito, B) Mc Donald´s

Las muestras recolectadas se pesaron y se determinó su volumen. Posteriormente, se procedió a remover las partículas sólidas presentes en las muestras mediante filtración. El agua se eliminó por evaporación (ver figuras 3 A y B).

FIGURA 3. A) lavado de grasas, B) filtrado de grasas

2.2. Reacción de transesterificación

Cálculos para reacción

De acuerdo con estudios previos [8, 9, 10], la reacción se llevó a cabo utilizando hidróxido de potasio como catalizador en concentración de 1 % en peso, una relación molar alcohol: triglicérido igual a 6:1 y una temperatura de 60 °C.

La masa de lípidos obtenida después del pretratamiento fue de 81.625 gramos, las proporciones de metanol y catalizador se determinaron de acuerdo a los siguientes cálculos.

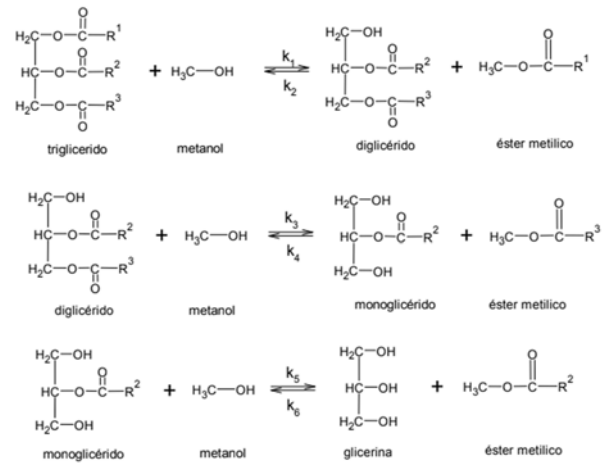


FIGURA 4. Reacción de transesterificación

Determinación de cantidad de catalizador (KOH)

$$peso\ de\ KOH = 81.273\ g * 0.01 = 0.81625\ g\ de\ KOH$$

Determinación de cantidad de Metanol (CH_3OH)

$$0.273\ mol\ de\ trigliceridos * 6 = 1.638\ mol\ de\ metanol$$

$$1.638\ mol\ CH_3OH * \left(\frac{32\ g}{mol}\right) = 52.416\ g\ de\ CH_3OH$$

$$52.416\ g\ de\ CH_3OH * \left(\frac{1\ cm^3}{0.792 g}\right) = 66.1818\ ml\ de\ CH_3OH$$

Reacción

La reacción de transesterificación se realizó a escala laboratorio en vasos de precipitados de 300 ml, por separado para cada muestra.

La temperatura se controló con parrillas de calentamiento, que además proporcionaron una agitación vigorosa y constante a la mezcla de reacción. El tiempo de reacción fue de 45 minutos (ver figura 5).

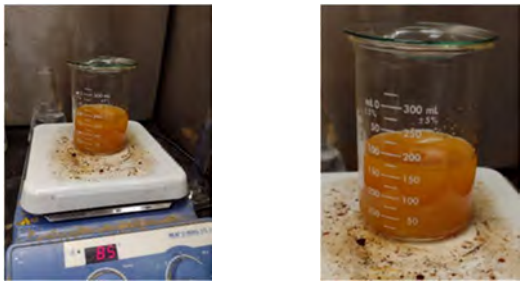


FIGURA 5. Reacción de transesterificación

2.3. Separación de productos

Al finalizar la reacción, se aíslan los productos en un embudo de separación, aprovechando la diferencia de sus densidades, y de esta forma se obtienen dos fases: la fase orgánica y la fase del glicerol. Este proceso tiene una duración mínima de 12 horas.

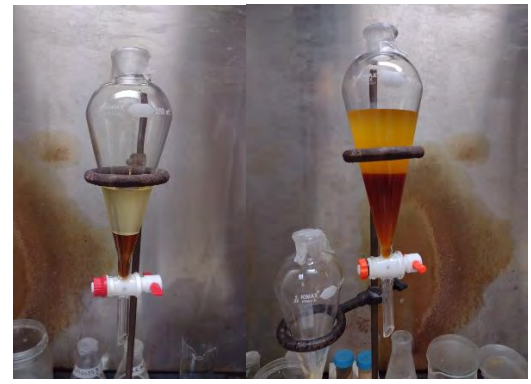


FIGURA 6. Separación de productos de la reacción de transesterificación

2.4. Lavado de biodiesel

La fase orgánica se colocó en otro embudo de separación, y se lavó con agua desionizada a una temperatura de 60°C, con el fin de eliminar las partículas de catalizador dispersas.
El lavado del biodiésel se llevó a cabo utilizando un volumen de agua desionizada igual al volumen de biodiésel, agitando vigorosamente. Posteriormente al lavado se midió el pH, que inicialmente era de 9, si el pH final era igual a 7 se consideraba que el hidróxido de potasio había sido eliminado totalmente, en caso contrario se procedía a realizar otro lavado. El número promedio de lavados de cada muestra fue de cuatro.

2.5. Secado de biodiesel

Dado que el biodiésel debe estar libre de agua para ingresar a los motores, es necesario eliminar el agua de los lavados llevados a cabo en la etapa anterior. Inicialmente se colocó la muestra en un embudo de separación y se dejó reposar para separar la fase acuosa de la orgánica. Posteriormente se calentó el biodiésel en un vaso de precipitado limpio y seco. Con un termómetro y una parrilla de calentamiento se mantuvo una temperatura de 110°C durante una hora. Para saber si el agua se había eliminado, se colocó un vidrio de reloj encima del vaso de precipitados, si se observaba vapor de agua en el vidrio de reloj, se continuaba evaporando agua a 110 °C (ver figura 7).

3. Simulación con Aspen plus

Como parte de este trabajo se diseñó un proceso para la producción de biodiésel y se simuló con el software Aspen plus. En la tabla 1 se muestran los compuestos que se alimentaron en el simular, sus fórmulas y masa molecular. El mecanismo de reacción considerado es el que se muestra en la figura 4.

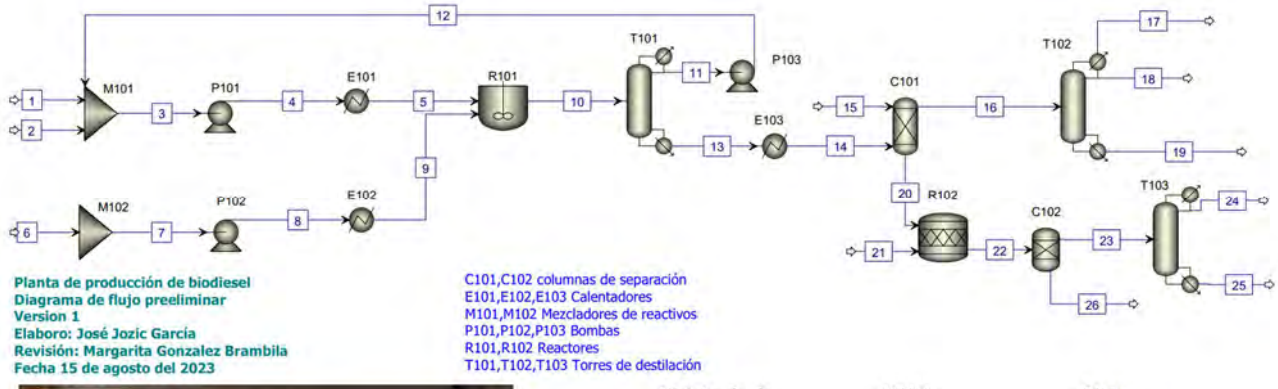


FIGURA 7. Secado de biodiesel

3.1. Diagrama de flujo de proceso

TABLA 1. Compuestos incluido en la simulación

Componente	*Fórmula*	*Peso molecular [g/mol]*
Agua	H_2O	18.02
Ácido fosfórico	H_3PO_4	98.08
Diglicérido (dioleina)	$C_{39}H_{72}O5$	621.00
Fosfato tripotásico	K_3PO_4	212.27
Glicerol	$C_3H_8O_3$	92.09
Hidróxido de potasio	KOH	56.11
Metanol	CH_3OH	32.04
Metil éster (biodiesel)	$C_{19}H_{36}O_2$	296.49
Monoglicérido(monooleina)	$C_{21}H_{40}O_4$	356.54
Triglicérido (trioleina)	$C_{57}H_{104}O_6$	885.43

Para este proceso se eligió el método UNIFAC para calcular los coeficientes de actividad, y la ecuación de Raoult modificada para estimar las condiciones de equilibrio líquido -vapor.

El diagrama de flujo de proceso propuesto y utilizado para llevar a cabo la simulación se muestra en la figura 8. El reactor propuesto es un reactor continuo de tanque agitado (R101).

Los flujos de entrada del proceso son metanol e hidróxido de potasio en el mezclador M101 y lípidos por el mezclador M102, la corriente de agua entra en la columna de separación C101 y el ácido fosfórico entra al reactor R102 con el fin de neutralizar el hidróxido de potasio (catalizador). La Tabla 2

FIGURA 8. Diagrama de proceso

TABLA 2. Equipo usado en la simulación

Lista de equipos de planta de producción biodiesel

C101	Columna de separación de productos del reactor R101
C102	Columna de separación de productos del reactor R102
E101	Calentador de la corriente del mezclador M101
E102	Calentador de la corriente del mezclador M102
E103	Calentador de la corriente de la salida de torre de destilación T101

M101	Mezclador de la corriente de entrada 1 y 2
M102	Mezclador de la corriente de entrada 6
P101	Bomba de salida de mezclador M101
P102	Bomba de salida de mezclador M102
P103	Bomba de recirculación de metanol de la salida de la torre T101
R101	Reactor de tanque agitado de reacción de transesterificación
R102	Reactor de neutralización
T101	Torre de destilación de metanol
T102	Torre de destilación de obtención de biodiesel seco
T103	Torre de destilación de obtención de glicerol

TABLA 3. Flujos de entrada

Flujos de entrada	Kg/h
Lípidos	525
Metanol	58.6
Catalizador (KOH)	25
Agua	25
Ácido fosfórico	25

4. Resultados

4.1. Resultados experimentales

La Tabla 4 muestra los rendimientos obtenidos en el laboratorio para cada una de las muestras colectadas, con base en la masa total de muestra (lípidos + agua + partículas sólidas). Se observa que los rendimientos son muy distintos entre sí. Los rendimientos se calcularon con la ecuación 1.

$$\%rendimiento = \frac{masa\ de\ biodiesel\ obtenido}{masa\ total\ de\ la\ muestra} * 100 \ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

En la Tabla 5 se muestran los rendimientos de biodiésel obtenidos para cada muestra, referidos a la masa de las muestras después de ser sometidas al pretratamiento. Se observa que los rendimientos son más similares.

TABLA 4. Rendimientos de biodiesel a partir de la masa total de muestra recolectada

Establecimiento	Masa total de la muestra recolectada [g]	Biodiesel obtenido	Rendimiento
Wings	38.8811	11.1322	0.2863
Chilli´s	98.1339	32.1632	0.3277
Vips	18.3024	4.7926	0.2619
McDonald´s	129.0106	74.2379	0.5754
4 restaurantes	56.8151	3.1886	0.0561

TABLA 5. Rendimientos de biodiesel a partir de la muestra sin sólido ni agua

Establecimiento	Masa total de la muestra recolectada [g]	Biodiesel obtenido	Rendimiento
Wings	17.0463	11.1322	0.6530567
Chilli´s	38.0269	32.1632	0.8458013
Vips	5.4300	4.7926	0.9922567
McDonald´s	81.6250	74.2379	0.9094995
4 restaurantes	3.3180	3.1886	0.9610006

4.2. Resultados de simulación

En las tablas 6 y 7 se presentan los resultados arrojados por el Software Aspen plus. En la tabla 6 se muestra la composición de las corrientes de salida de proceso de la sección de purificación de biodiésel. En la tabla 7 aparecen los resultados del balance de materia de la sección de refinación de glicerol.

TABLA 6. Composición de flujos de salida de la corriente de biodiesel

Compuestos	*Flujo*	*Corriente 17*	*Corriente 18*	*Corriente 19*
triglicérido	kg/h	0.00000	0.00000	2.34798
diglicérido	kg/h	0.00000	0.00000	0.40434
monoglicérido	kg/h	0.00000	0.00067	2.32404
metanol	kg/h	0.03392	0.00184	0.00000
biodiesel	kg/h	0.29334	427.4940	94.9236
glicerol	kg/h	0.00000	0.00000	0.00000
agua	kg/h	2.05925	0.10737	0.00000
catalizador(KOH)	kg/h	0.00000	0.00000	0.00000

TABLA 7. Composición de flujos de salida de la corriente de salida de glicerol

Compuesto	*Flujo másico*	*Corriente 24*	*Corriente 25*
triglicérido	kg/h	0.0000	0.0000
diglicérido	kg/h	0.0000	0.0000
monoglicérido	kg/h	0.0000	0.0000
metanol	kg/h	0.0101	2.0644
biodiesel	kg/h	0.0000	0.0011
glicerol	kg/h	53.6998	0.0000
agua	kg/h	49.2899	18.5436
catalizador (KOH)	kg/h	0.0000	0.0000

6. CONCLUSIONES

Las condiciones utilizadas en laboratorio fueron usadas para simular el proceso de producción de biodiésel en Aspen plus, con la idea de comparar el resultado experimental con uno teórico.

Los resultados experimentales arrojaron un rendimiento promedio de producción de biodiésel de 84.26 %, mientras que, en la simulación, se obtuvo un rendimiento del 81.43%, los cuales son bastante similares.

Se pudo sintetizar biodiesel a partir de lípidos recolectados de los restaurantes del AICM, los rendimientos son equivalentes respecto a publicaciones previas, con lo cual se demuestra la viabilidad de producir biodiesel a partir de los desechos recolectados, para contribuir al objetivo de reducir el uso de combustibles fósiles en un 50 %, para el año 2030.

REFERENCIAS

[1]. Carlucci, C. (2022). An Overview on the Production of Biodiesel Enabled by Continuous Flow Methodologies. En *Catalysts* (Vol. 12, Número 7).

[2]. Meher, L. C., Vidya Sagar, D., & Naik, S. N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. En *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 10, Número 3, pp. 248–268).

[3]. Qiu, Z., Zhao, L., & Weatherley, L. (2010). Process intensification technologies in continuous biodiesel production. En *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* (Vol. 49, Número 4, pp. 323–330).

[4]. Somnuk, K., Soysuwan, N., & Prateepchaikul, G. (2019). Continuous process for biodiesel production from palm fatty acid distillate (PFAD) using helical static mixers as reactors. *Renewable Energy*, *131*, 100–110.

[5]. Zamora, G. (2016). Transesterificación de aceites residuales para la obtención de biodiesel utilizando biocatalizadores de enzima inmovilizada en arcilla pilareada. UAM Azcapotzalco.

[6]. Ortiz, E. (2016). *Catalizadores químicos y biológicos para la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales residuales*. Universidad Autónoma de Nuevo León

[7]. U.S. Departament of Energy. (2015, agosto 12). *Conceptos básicos sobre el biodiésel*. U.S. Department of Energy.

[8]. González Brambila, O.M., Colín-Luna, J. A., Montoya de la Fuente, A., González Brambila M. M. (2022). A combinatorial chemistry study of the effect of biodiesel reaction parameters. Energy: Science, Technology and Management. Vol. 2, No. 1. 16 – 26.

[9]. Durán Pérez, Zamora García, Medina Mendoza, González Brambila, Tapia Medina, Colín Luna, García Martínez. 2021. Optimal conditions determination for hydrodeoxygenation of free fatty acids to obtain green diesel. Canadian Journal of Chemical Engineering.

[10]. González Brambila M. M., Montoya de la Fuente, J., González Brambila O. M., López Isunza, F. 2014. A heterogeneous biodiesel production kinetic model. Revista Mexicana de Ingeniería Química.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-160

Producción de espirulina a partir de la biomasa de arthrospira platenesis

J. Aguirre Aguilar, O. I. Abrica González, D. A. Guzmán Ayuso, M. A. Rincón Marín O. y M. M. González-Brambila*

Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco

Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, C.P. 02200 Delegación Azcapotzalco · Ciudad de México, Distrito Federal, México.

Autor de Correspondencia: Margarita Mercedes González Brambila (e-mail: margarita.gonzlezbrambila@gmail.com).

RESUMEN Este trabajo se centra en el proceso de producción y las cualidades nutricionales del alga *Arthrospira platensis*, más conocida como espirulina. Este microorganismo altamente nutritivo ha ganado prominencia como una fuente sostenible de nutrientes esenciales. A través de un cultivo cuidadosamente controlado en estanques y fotobioreactores, se fomenta su crecimiento. Desde la formulación del medio de cultivo hasta la cosecha y el posterior procesamiento, se examinan minuciosamente los pasos del proceso de producción. Factores ambientales críticos, como temperatura, iluminación y concentración de nutrientes, son determinantes para su desarrollo óptimo. La cosecha y el secado se realizan con métodos específicos para preservar su riqueza nutricional. El diseño de la planta de producción se adapta a las necesidades del cultivo de espirulina, con un enfoque en la eficiencia energética y la optimización del espacio. Los cálculos económicos incorporados abordan los costos iniciales y los operativos, mientras que también se prevén estimaciones de rendimiento y beneficios financieros. También cabe recalcar las cualidades nutricionales de la espirulina, evidenciando su elevado contenido de proteínas, vitaminas B, hierro y otros nutrientes esenciales. Se resalta su potencial contra la malnutrición y para mejorar la seguridad alimentaria, especialmente en zonas con recursos limitados. Se proporciona una perspectiva exhaustiva del proceso de producción de la espirulina, sus beneficios nutricionales, el diseño de la planta y los aspectos económicos inherentes. Se resalta la importancia de la espirulina como recurso valioso para abordar desafíos alimentarios y nutricionales en la sociedad actual.

PALABRAS CLAVE: Espirulina, producción, nutrición, fotobiorreactores, diseño de planta, costos.

1. ESPIRULINA

La espirulina, por algunos llamada un superalimento cargado de nutrientes, se cultiva o bien dicho se produce en varios países, incluyendo Estados Unidos, China, India y Tailandia. En América Latina, países como México, Chile y Colombia también han incursionado en su producción, aunque en menor medida, no de manera tan exponencial como en los primeros mencionados. Este increíble alimento tuvo sus inicios en la década de 1970, cuando la ONU y la NASA se interesaron por su potencial como sustento para astronautas, gracias a su riqueza nutricional y facilidad de cultivo. A medida que se revelaron sus propiedades nutritivas y su habilidad para combatir la desnutrición, la espirulina comenzó a ganar terreno en diversos círculos, desde organizaciones humanitarias hasta entusiastas de la salud. Su capacidad para multiplicarse rápidamente en ambientes controlados y crecer en climas cálidos usando agua no potable la convirtió en una opción atractiva para áreas con problemas de malnutrición. No obstante, es fundamental tener en cuenta desafíos como la garantía de calidad y la sostenibilidad ambiental en su producción. A pesar de esto, la espirulina sigue siendo una opción prometedora en la búsqueda de soluciones nutricionales innovadoras y respetuosas con el entorno [1] [2].

2. ESTUDIO DE MERCADO

En los últimos cinco años, la industria química en México ha disminuido en un 3.4%, con un declive en los sectores secundario y terciario, mientras que el sector primario ha mostrado crecimiento. La tasa de inflación anual es del 7.91% y mensual del 0.68%. La

espirulina tiene potencial como colorante y suplemento alimenticio. Se prevé un aumento de la demanda mundial de suplementos de espirulina en torno al 6.97% en los próximos cinco años [2].

América del Norte y Europa lideran la producción de espirulina, con Estados Unidos a la cabeza. Sin embargo, la demanda supera la oferta. Sudamérica y África tienen una producción limitada. El mercado carece de un dominio claro por parte de una empresa, pero ya existen varias involucradas en su producción y comercialización, como Algene Biotech, Aller Aqua, Cyanotech Corporation, DDW - The Color House, Dohler Group, GNC (Maxiva), Nutrisa y Atari [3].

La espirulina se vende en forma de polvo o tabletas. Empresas como Hellisheidi Geothermal Park en Finlandia (ver figura 1) y Neptunus Biotech en Inglaterra tienen capacidades de producción de 150 y 200 toneladas anuales, respectivamente, haciendo uso de fuentes de energía geotérmica. En México, la capacidad de producción aún no se ha determinado [2] [3].

3. DISEÑO DE PLANTA PRODUCTIVA

3.1. Diagrama de bloques del proceso

La figura 2 muestra el diagrama de bloques propuesto para una planta de producción de espirulina. Inicialmente se preparan las materias primas para alcanzar las condiciones de operación del biorreactor, las cuales ingresan al biorreactor, el cual se inocula y donde se reproduce *A. platensis*. Posteriormente se separa el medio de cultivo del alga, el medio de cultivo se recircula al biorreactor y el *A. platensis* se seca para eliminar la humedad. Finalmente, el producto se acondiciona para su venta y sale del proceso.

FIGURA 1. Google. (s.f.). [Planta de espirulina ubicada en Finlandia.]. Recuperado el 21 de mayo de 2023 de https://www.google.com/maps/place/Finlandia/@67.1538007.

La figura 3 muestra el diagrama de flujo propuesto para el proceso. El medio de cultivo se encuentra almacenado en el recipiente V-101, el cual se bombea al reactor (R-101), por medio de la bomba P-101. Dado que *A. platensis* requiere oxígeno, se alimenta aire al biorreactor por medio del compresor C-101. El efluente del reactor pasa al filtro prensa F-101, donde se separa el medio de cultivo del alga, a través de la bomba P-102. Una parte del agua se recircula al biorreactor y la otra se dirige a la planta de tratamiento de agua residual. La espirulina continúa dentro del proceso de purificación pasando por un secador rotatorio (S-101), un triturador (T-101) y una tolva de pesaje (TP-101), hasta lograr la calidad de producto deseada. La tabla 1 muestra la lista de equipo incluida en el diagrama de flujo de proceso.

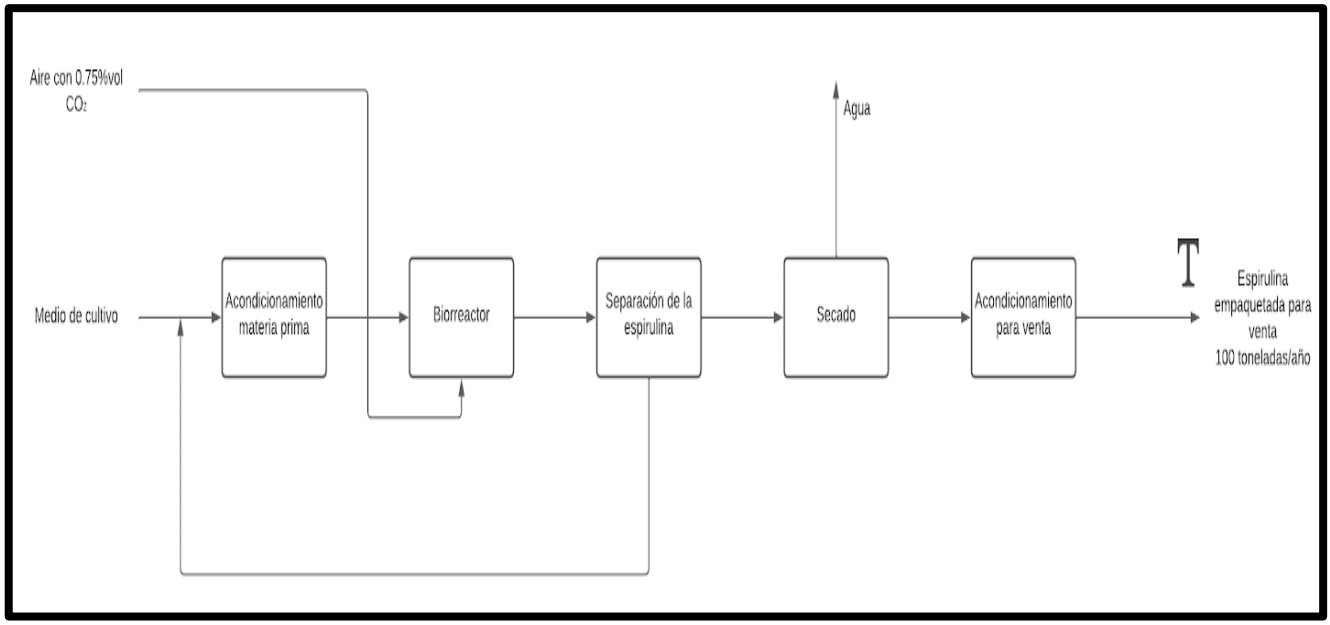


FIGURA 2. Diagrama de bloques del proceso, versión 1.0.

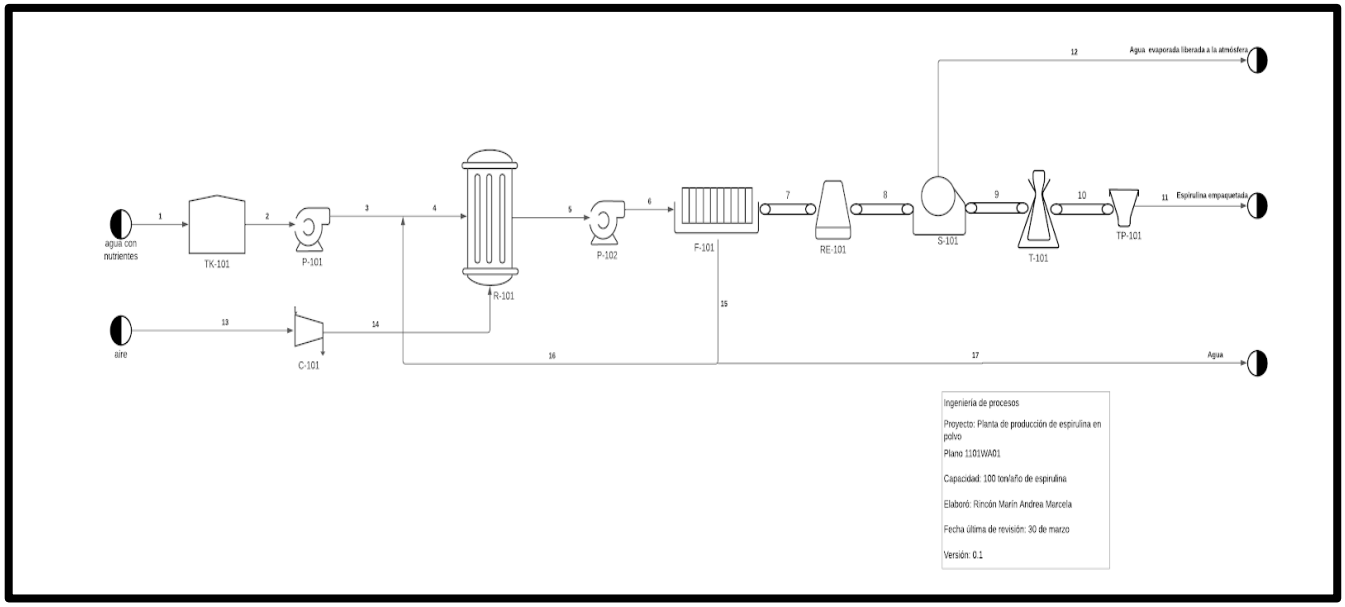


FIGURA 3. Diagrama de flujo del proceso, versión 1.0.

3.2. Diagrama de flujo del proceso

El crecimiento de la espirulina se puede llevar a cabo en reactores tubulares (ver figura 4) o en reactores de tanque abierto (ver figura 5); el diseño del fotobiorreactor tubular aprovecha la altura y la superficie expuesta a la luz solar para favorecer el crecimiento, además la evaporación de agua es menor que en los biorreactores de tanque abierto [3]. También se aprovecha la superficie de contacto para exposición solar, y para calentar la solución. Los estudios han determinado que los niveles de radiación solar satisfactorios son 47 w/m^2 y que los biorreactores son capaces de absorber 2.0 kg de CO_2 por kg de Biomasa generada [3].

FIGURA 4. Fotobiorreactores tubulares. Thompson, M. (2021). [*Fotobioreactors*]. Flickr. https://flic.kr/p/2icfzq4

Nombre	Equipo
C-101	Compresor para burbujeo del reactor
F-101	Filtro prensa
P-101	Bomba para entrada a R-101
P-102	Bomba para entrada a F-101
R-101	Reactor tubular
RE-101	Torre de refrigeración
S-101	Secador rotatorio
T-101	Triturador giratorio
TK-101	Tanque de almacenamiento para alimentación del reactor
TP-101	Tolva de pesaje

TABLA 1. Lista del equipo principal necesario para el proceso.

4. PROCESO PRODUCTIVO

Especificaciones de producto: La calidad de la espirulina producida estará dentro de las normas mexicanas: NMX-F068-S-1980 y NMX-F-508-S-1988. Las cuales se refieren a la determinación de proteínas en alimentos y a las especificaciones de la espirulina en cuanto a cantidades permisibles de: cenizas, proteína, nitrógeno orgánico total, humedad, calcio, fósforo, lípidos, fibra, bacterias y hongos.

Preparación del Medio de Cultivo: La producción es en proceso semi-lote, el medio de cultivo se suministra de acuerdo el crecimiento de la biomasa.

FIGURA 5. Biorreactor de tanque abierto. Thompson, M. (2020). *Tanque abierto.* Flickr. http://www.xarxaespirulina.cat/wp-content/uploads/2018/10/Tr-Biorreactor-y-la-Espirulina.

La producción mensual de la planta propuesta es de 8.33 toneladas, bajo las siguientes condiciones de operación:

- Control de Temperatura de 25 a 35°C.
- Recolección mensual.
- La preparación de la biomasa inicial se hace con una muestra de 1 litro obtenida del lago de Texcoco o con espirulina comercial (200 gr de espirulina en 1 Litro de solución).
- pH entre 10 y 10.5
- $[Na_2CO_3]$ = 10 g/L
- [NaCl] = 5 g/L
- [Fe] = 20 mg/L (solución de Fe como Ferroin 50 g/L)
- [Urea] = 10 mL/L
- Material Orgánico y Cenizas en solución: 20 ml/L
- $[KNO_3]$ = 100 g/L.
- $[NH_4H_2PO_4]$ =10 g/L.
- $[K_2SO_4]$ g/L = 1 g/L.
- Aireación de 80 ml/min con 0.75% CO_2 (5). El crecimiento de la Biomasa puede ser determinada vía Densidad óptica y espectrofotometría (Optical Density-750 nm).
- La relación masa espirulina seca vs volumen de biomasa en el biorreactor es 1:5.
- Conforme crece la biomasa, se alimenta medio de cultivo.

Columna 1	Biomasa (Litros)	Medio de Cultivo (Litros)	Medio De Cultivo Agregado (Litros)	Volumen Total (Litros)
1	1	0.25	0.25	1.25
2	1.2	0.25	0.5	1.7
3	1.5	0.5	1	2.5
4	2	0.5	1.5	3.5
5	2.5	0.5	2	4.5
6	3	1	3	6
7	5	1.5	4.5	9.5
8	6.5	1.5	6	12.5
9	8	2	8	16
10	10	2.5	10.5	20.5
11	12.5	3.5	14	26.5
12	16	4	18	34

TABLA 2. Modelo para determinar el crecimiento de la espirulina.

FIGURA 6. Crecimiento de la espirulina en días contra el volumen de la misma espirulina.

FIGURA 7. Volumen total del reactor vs tiempo.

Las gráficas anteriores expresan la Cinética de reacción de acuerdo con la ecuación (1):

$$0.76.8e^{(0.233t)} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

5. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LOS EQUIPOS PRINCIPALES

1. Compresor para burbujeo de reactor (C-101): Este compresor se utiliza para inyectar aire o una mezcla de gases en el reactor tubular, lo que ayuda en la transferencia del oxígeno necesario para el crecimiento de la espirulina. Cabe mencionar que el aire suministrado al sistema está adicionado con oxígeno, ya que la concentración de oxígeno del aire alimentado es igual a 0.25 %, mientras que la del aire es de 0.21%.
2. Filtro prensa (F-101): El filtro prensa se utiliza para separar los sólidos de la biomasa de espirulina, del medio de cultivo. Permite la extracción del exceso de líquido, lo que facilita el posterior procesamiento y secado de la biomasa.
3. Bomba de alimentación al reactor (P-101): Esta bomba se utiliza para transferir el medio de cultivo al reactor tubular. Proporciona un flujo controlado y constante del medio de cultivo al sistema.
4. Bomba dosificadora para entrada de medio de cultivo (P-102): Esta bomba se utiliza para suministrar nutrientes al medio de cultivo. Se encarga de mantener una concentración adecuada de nutrientes en el reactor, para el crecimiento de la espirulina.
5. Reactor tubular R-101: El reactor utilizado es tubular, en él se lleva a cabo el crecimiento de la espirulina. Se seleccionó este tipo de reactor debido a que permite una exposición solar ocho veces mayor que la de un biorreactor continuo de tanque agitado, si ambos se construyen de plástico transparente. Este equipo proporciona un entorno controlado donde las células de espirulina pueden recibir luz solar y nutrientes para crecer y reproducirse. El tiempo de residencia dentro del reactor es de 14 días. La figura 6 muestra la concentración de biomasa en el biorreactor a lo largo del tiempo de reacción.
6. Secador rotatorio: El secador rotatorio se utiliza para secar la biomasa de espirulina cosechada. Proporciona un entorno controlado donde se reduce la humedad de la biomasa hasta obtener un producto en polvo.
7. Triturador rotatorio: El triturador rotatorio se utiliza para reducir el tamaño de los sólidos, lo que facilita el procesamiento posterior de la biomasa de espirulina.
8. Tanque de almacenamiento para alimentación de reactor: Este tanque se utiliza para almacenar el medio de cultivo antes de ser bombeado al reactor

tubular. Proporciona una reserva para un suministro constante y continuo al sistema de biorreacción.

9. Tolva de pesaje: La tolva de pesaje se utiliza para dosificar y controlar la cantidad de biomasa de espirulina o ingredientes adicionales que se agregan al proceso de producción [4] [5].

6. INGENIERÍA DE COSTOS

6.1 Costos fijos totales

Los costos fijos totales incluyen el capital requerido para llevar a cabo el diseño y la construcción de la planta, incluyendo el terreno y la adecuación de este, ver Tabla 3.

Costos (USD)
Dentro de límites de batería CDLB = 17´000,000.00
Fuera de Límites de Batería CFLB = 6’800,000.00
Diseño en Ingeniería = 5’¨950,000.00
Contingencias = 2´380,000.00
Costos fijos Totales = 22’130,000.00

TABLA 3. Desglose de costos fijos totales de la planta.

Costos Dentro de Límites de Batería (CDLB): Estos costos representan la inversión requerida para adquirir los equipos asociados al proceso, así como las tuberías, instrumentación, obra civil, componentes eléctricos, instalación que requiere cada uno de ellos [1].

Costos Fuera de Límites de Batería (CFLB): Son los costos asociados con la adquisición de equipos de servicios auxiliares (generación fluidos calentamiento y enfriamiento, de electricidad y tratamiento de efluentes, así como los gastos asociados de tuberías, instrumentación, obra civil, etc. [1].

Costos Diseño en Ingeniería: Estos son los costos relacionados con la ingeniería y construcción de la planta, además de los asociados con la investigación, desarrollo, modelado y análisis [1].

Costos de Contingencias: Estos son fondos reservados para hacer frente a situaciones imprevistas o riesgos potenciales que podrían surgir durante un proyecto de ingeniería. Las contingencias se utilizan para cubrir costos adicionales que podrían no haberse tenido en cuenta inicialmente en la planificación, como incremento en precios del acero, cambio de divisas, accidentes, etc. [1].

5.2. Costo total de la planta.

Los costos totales de inversión incluyen, además de los costos fijos totales, los costos asociados con la puesta en marcha de la planta y los costos asociados con la operación del primer mes de funcionamiento de la planta. El costo total de la planta se estimó en: **29’568, 000.00 USD.**

5.3. Ingresos estimados.

El precio promedio de venta de la espirulina es de 250 USD/kg. Por tanto, los ingresos totales se estiman en 25,000,000 USD/año. Para este caso de estudio se consideró una inflación anual del 8% y que se solicita un préstamo por la inversión total requerida, con un interés anual del 20 %. Con estos datos se realizó el cálculo de la amortización anual, ver tabla 3.

7. CONCLUSIONES

La espirulina ha tomado gran importancia como complemento alimenticio por su alto valor nutricional durante los últimos años. Por lo que su introducción al mercado es tanto factible como rentable de modo que se cubra tanto el interés social como el económico.
Tras el estudio realizado estima que a partir del tercer año la empresa habrá liquidado la deuda completa y podrá ser autosuficiente. A partir del tercer año, se presenta la posibilidad de implementar mejoras en la producción, en la empresa, y/o la posibilidad de introducir nuevas sedes para un mayor alcance del producto y, a su vez, disminuir los costos relacionados con la distribución.

Inversión (USD)	Capital (USD)	Deuda (USD)	Remanente (USD)	Ingresos Totales (USD)	Capital Total, del año (USD)	Ganancias (USD)	Amortización (USD)
29,568,000	**35,000,000**	**42,000,000**	**5,432,000**	**25,000,000**	**30,568,000**	**1,000,000**	**28,621,000**
28,621,000	**30,568,000**	**21,000,000**	**1,947,000**	**27,000,000**	**28,947,000**	**326,000**	**26,221,000**
26,221,000	**28,947,000**	**0**	**2,726,000**	**29,160,000**	**31,886,000**	**5,675,000**	**4,600,000**

TABLA 3. Estimación de ingresos, pago de deuda, ganancias y amortización de la inversión.

REFERENCIAS

[1]. M. M. González Brambila. Introducción a la Ingeniería de Procesos. Limusa. 2013.

[2]. Hernández-Rodríguez, J. 2021. Spirulina as a natural product with potentials for its use in patients with diabetes mellitus. Revista Cubana de Endocrinología. 32. 1.

[3]. Tzachor A., Smidt-Jensen A., Ramel A., Geirsdóttir, M. 2022. Environmental Impacts of Large-Scale Spirulina (Arthrospira platensis), Production in Hellisheidi Geothermal Park Iceland: Life Cycle. Marine Biotechnology. Springer.

[4]. Karemore, A., Yuan, Y. Porubsky, W. Chance, R. 2020. Biomass and pigment production for Arthrospira plantesis via semicontinuos cultivation photobioreactor. Biotechnology and Bioengineering. 117. 10: 3081-3093.

[5]. Mordor intelligence. (15 de 03 de 2023). https://mordorintelligence.com/es/industry-reports/spirulina-extract-market.

[6]. Demarco, Mariana J., Oliveira de Moraes J., Costa Ferrari, M. de Farias Neves F., Borges Laurindo J., Tribuzi Gilustino. 2021. Production of Spirulina powder by innovative and traditional drying techniques. Journal of Food Process Engineering. 45. 1.

[7]. Coulson and Richardson. (1955). Chemical Engineering Series (Vol. 2). (S. D. Kirkpatrick, Ed.) Nueva York; Londres: McGraw-Hill book co., inc.; Pergamon press LTD.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-161

Producción de Hidrógeno a partir de Boro Hidruro de Sodio

BERNARDO J. ESQUIVEL CORTÉS, JOSÉ J. GARCÍA HERNÁNDEZ, R. MONTOYA GONZÁLEZ, JULIO C. GARCÍA MÁRTINEZ, OSCAR M. GONZÁLEZ BRAMBILA, MARGARITA M. GONZÁLEZ BRAMBILA

Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, Departamento de Energía, Av. San Pablo Xalpa 180, San Martin Xochinahuac, Azcapotzalco, CDMX, 02128, México

Autor de Correspondencia: margarita.gonzlezbrambila@gmail.com

RESUMEN

En la actualidad, el hidrógeno se considera una de las principales fuentes energéticas en la búsqueda por lograr los objetivos de cero emisiones a la atmósfera terrestre. Por ello, resulta de gran importancia conocer todos los aspectos que rodean al propio hidrógeno, como son la forma de producirlo, de almacenarlo, de transportarlo y la interacción que éste tiene con el medio ambiente.

El presente trabajo tiene la finalidad de presentar un proceso innovador de generación de hidrógeno a partir de la reacción del borohidruro de sodio y vapor de agua, regenerando en el proceso al borohidruro de sodio con hidruro de magnesio, y a su vez, regenerando éste con magnesio metálico, para desarrollar una transformación que pueda considerarse de economía circular.

Mediante la reacción de hidrólisis entre el borohidruro de sodio y vapor de agua a 92 °C se han producido cantidades considerables de hidrógeno, las cuales se han analizado mediante el uso de cromatografía de gases, encontrando una alta concentración de hidrógeno en cada una de las corridas experimentales.

El subproducto de esta reacción de hidrólisis es el conocido como metaborato de sodio, este subproducto busca ser tratado con hidruro de magnesio para generar nuevamente la materia prima del proceso (borohidruro de sodio).

PALABRAS CLAVE: Hidrógeno, Hidrólisis, Economía Circular.

1. INTRODUCCIÓN

Con la publicación del informe Brundtland [1], las políticas energéticas alrededor del mundo han tomado un curso distinto, ya que plantea como objetivo principal alcanzar un estilo de vida sostenible y con cero emisiones.

En 2015 solamente el 15.3% de la energía generada en México se obtenía a partir de fuentes renovables, siendo, entre éstas, la más importante la energía hidroeléctrica, una fuente de energía renovable pero intermitente de manera estacional. El sector eléctrico es uno de los grandes consumidores de energía y por tanto un generador muy importante de gases de efecto invernadero (GEI), considerando que la mayor parte de la energía eléctrica en México se genera en plantas de ciclo combinado, quemando carbón y gas natural. Este es un proceso altamente contaminante e ineficiente, pero barato y con una gran capacidad de producción.

México se comprometió en el Tratado de París firmado en 2015, a reducir en 22 % las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), y 51 % el uso de carbón negro; además de generar el 35 % de la energía a partir de fuentes limpias para 2024 y 43 % para el año 2030 (en base a los datos del 2000). Sin embargo, se ha registrado un aumento en la generación de GEI debido a la importación de gas natural. De acuerdo con cifras oficiales, cumplir con estas metas será muy difícil a menos que se pongan en práctica cambios importantes en la generación de energía.

La contaminación atmosférica en la Ciudad de México puede ser mitigada por medio de la obtención de energía proveniente de fuentes alternas de energía, entre las que destaca el hidrógeno debido a que los productos de la reacción electroquímica mediante la que se obtiene la energía eléctrica son agua y aire.

Durante la última década, tanto la comunidad científica como los gobiernos se han empeñado en buscar fuentes de energía nuevas y más eficientes [2]. Como ejemplos, puede mencionarse a empresas como Toyota, Hyundai, y Honda que han empezado a comercializar vehículos que utilizan hidrógeno como combustible. En el sector aeronáutico,

compañías aéreas como Airbus y Rolls-Royce estudian la factibilidad, tanto técnica como económica, de usar hidrógeno en combinación con turbosina para vuelos comerciales. Así mismo, consideran que el hidrógeno es el único combustible viable para aplicaciones espaciales. También se están llevando a cabo desarrollos para fabricar sistemas ferroviarios y de transporte marítimo que sean impulsados mediante este gas. Adicionalmente, Estados Unidos, Europa y Japón están realizando grandes proyectos para generar energía eléctrica a partir de hidrógeno, suministrándola a escuelas, hogares y edificios.

No obstante, uno de los principales problemas del hidrógeno es que su molécula no se encuentra en estado libre, sino en combinación con otros elementos. Actualmente, el 95% de la producción de hidrógeno se obtiene a partir de carbón mineral e hidrocarburos, siendo el proceso más común el reformado de gas natural cuyo componente principal es el metano (CH_4). Cuando se requiere hidrógeno de alta calidad y los volúmenes no son muy grandes, usualmente se utiliza el proceso de electrólisis de agua, aunque la desventaja de este proceso es que requiere una mayor cantidad de energía comparada con el reformado de gas natural, resultando en un costo al menos dos veces más alto.

Por tanto, el hidrógeno se ha convertido en una opción atractiva, tomando en consideración que es posible producirlo a partir de varias materias primas, tales como agua, biomasa, combustibles fósiles o materiales de desecho [3].

Existen diversos métodos de obtención de hidrógeno a partir de precursores renovables, siendo los más importantes los siguientes:

- Biomasa celulósica: El hidrógeno puede obtenerse a partir de una fuente renovable como es la biomasa celulósica. La celulosa puede convertirse en H_2 mediante varios procesos termoquímicos tales como combustión, licuefacción, pirólisis y gasificación.

- Procesos térmicos: El calor puede utilizarse para llevar a cabo reacciones químicas en serie con la producción neta de H_2 y O_2 a temperaturas por encima de 950 K. Uno de estos procesos se basa en la descomposición de un sulfato metálico. En este proceso, la primera etapa consiste en la descomposición térmica del sulfato a temperaturas próximas a 1,100 K, generando el óxido metálico y gases (SO_2 y O_2).

- Procesos fotoquímicos: Consiste en la disociación del agua sobre semiconductores utilizando luz solar. La eficiencia de este proceso viene determinada principalmente por las propiedades foto-físicas y la morfología del material semiconductor empleado.

- Reformado de etanol y azúcares: Una forma simple de transporte del hidrógeno es mediante precursores renovables, tales como etanol (C_2H_5OH) y azúcares ($C_6H_{12}O_6$) en fase líquida. Estos precursores se transforman en hidrógeno mediante procesos de reformado con vapor de agua o baja presión en fase líquida en el mismo lugar donde se consume el hidrógeno.

- Biofotólisis de agua: Algunos microorganismos fotosintéticos son capaces de realizar la ruptura de la molécula de agua en sus componentes (H_2 y O_2). Algunas algas, como el alga verde *Scenedesmus*, producen hidrógeno cuando se iluminan con luz visible o cuando se mantienen en condiciones anaerobias y en ausencia de luz.

La variedad de fuentes de materias primas ha dado lugar a una clasificación del hidrógeno por colores. El hidrógeno verde es aquel que se genera utilizando en el proceso de producción energías renovables (solar, eólica, térmica, etc.); el hidrógeno gris se produce a partir de combustibles fósiles; y el hidrógeno azul también se obtiene a partir de combustibles fósiles, pero utilizando tecnologías de captura y almacenamiento de carbono.

Es importante señalar que el hidrógeno no constituye un combustible primario como lo son el petróleo, el carbón y el gas natural. Es una forma secundaria de energía, un vector energético, como la electricidad, el cual se produce a partir de una fuente de energía primaria.

Los defensores de la Economía del Hidrógeno reconocen que éste puede ser una fuente de energía mucho más amigable con el medio ambiente, especialmente en el sector del transporte, donde no se evitarían contaminantes dañinos para la atmósfera con el uso de hidrógeno [4].

La Economía del Hidrógeno es un sistema que abarca todos los aspectos del hidrógeno como portador de energía dentro de un ciclo de vida renovable. Este ciclo de vida se muestra en la Figura 1 y representa la producción de energía útil en la cual el agua es el único subproducto.

El hidrógeno cuenta con casi tres veces el contenido de energía que proporciona la gasolina por unidad de masa (120 MJ/kg vs. 43.4 MJ/kg), pero su densidad energética volumétrica es baja, lo que dificulta su almacenamiento en

contenedores compactos (ver Tabla 1). Esto ha llevado a dos tipos de sistemas de almacenamiento. El primero se basa en sistemas físicos y depende de altas presiones y/o temperaturas criogénicas. El segundo sistema de almacenamiento utiliza procesos basados en materiales que incorporan el hidrógeno en compuestos químicos.

En el caso del segundo tipo de almacenamiento, los hidruros metálicos resultan atractivos, ya que, los átomos de hidrógeno están químicamente unidos a los átomos de la estructura del compuesto, lo que significa que es posible tener una cantidad elevada de átomos de hidrógeno, almacenándolo así a bajas presiones.

TABLA 1. Energía específica por unidad de masa y de volumen para distintos combustibles [5].

Combustible	Energía por unidad de masa [MJ/kg]	Energía por unidad de volumen [MJ/l]
Diésel	43.4	36.8
Gasolina	43.4	34.7
Propano Líquido (10 bar @ 298.15 K)	46.0	22.8
Etanol (288 K)	26.8	21.2
Metanol	19.9	15.7
Metano (líq. 111 K)	50.0	21.2
Metano (250 bar @ 298.15 K)	50.0	9.4
H_2 líq. (20 K)	120	8.6
H_2 (700 bar @ 298.15 K)	120	4.7
H_2 (1350 bar @ 298.15 K)	120	2.8

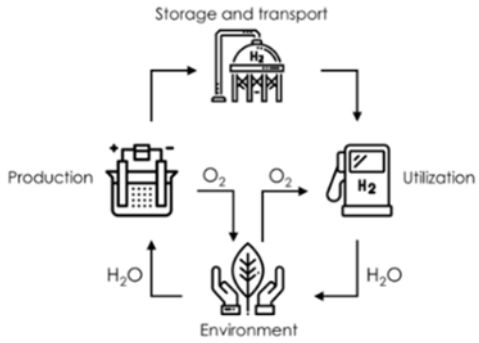


FIGURA 1. Ciclo de vida del Hidrógeno [4].

Otro reto importante que presenta del hidrógeno como combustible es que, al tratarse de la molécula más pequeña del universo, requiere de grandes presiones para su almacenamiento, así como poseer una densidad energética por volumen menor respecto a otros combustibles, como puede verse en la Tabla 1.

El problema de almacenamiento del hidrógeno ha motivado el desarrollo de compuestos en estado sólido, donde destacan los hidruros metálicos dado que sus moléculas poseen alta cantidad de hidrógeno [6]. Los hidruros pueden transportarse en forma de polvos a presión y temperatura ambientes [7]. En particular, los hidruros formados por metales ligeros como litio, magnesio, boro y aluminio resultan interesantes por su bajo peso molecular, por contener dos átomos de hidrógeno por cada átomo de metal y tener la capacidad de desorción de hidrógeno a temperaturas por debajo de los 100 °C.

La importancia de los hidruros radica en su potencial aplicación como almacenadores de energía en forma de Hidrógeno, principalmente para el sector de transporte. Los trabajos científicos se enfocan principalmente en incrementar la cinética de los procesos de hidrogenación / deshidrogenación a temperaturas moderadas, así como en aumentar el porcentaje en peso de Hidrógeno en los mismos. Entre los compuestos que pueden contener mayor número de átomos de hidrógeno en su estructura molecular se encuentran los hidruros metálicos complejos. Estos compuestos están constituidos de elementos metálicos (uno o más metales distintos), unidos con átomos de hidrógeno. Pueden clasificarse de acuerdo con el número de especies distintas en hidruros binarios, ternarios o cuaternarios, ver Tabla 2.

TABLA 2. Clasificación de los hidruros complejos [7].

Clasificación	Ejemplos
Binarios	LiH, Mg H_2
Ternarios	$LiBH_4$, $Zn(BH_4)_2$
Cuaternarios	$LaMg_2NiH_7$, $LiMg_2RuH_7$

Las reacciones de desorción y absorción de los hidruros metálicos se llevan a cabo de acuerdo con el siguiente esquema general:

$$MHn \rightarrow M + \frac{n}{2}H_{2(g)} \quad (1)$$

$$M + \frac{n}{2}H_{2(g)} \rightarrow MH_n \quad (2)$$

Los hidruros metálicos ternarios y cuaternarios siguen patrones de reacción más complejos y distintos para cada compuesto.

Los metales ligeros de los grupos I, II y III de la Tabla Periódica, como Li, Mg, B y Al, pueden formar una gran

variedad de complejos metal-hidrógeno. La diferencia principal entre los hidruros simples y complejos es que en los primeros existe un compuesto de transición de un compuesto iónico o covalente de los metales, luego de la absorción del hidrógeno. En los hidruros complejos, el Hidrógeno normalmente se encuentra en las esquinas de un tetraedro, formado por los otros metales, por ejemplo, Boro o Aluminio en el centro. La carga negativa del anión $[BH_4]^-$ y $[AlH_4]^-$, se compensa con un catión, Li^+ o Na^+.

Se han reportado cerca de 70 complejos de hidruros, algunos de ellos como el $BaReH_4$ con 2.7 % en peso de hidrógeno, cuya desorción de Hidrógeno se lleva a cabo a temperaturas menores a los 100 °C. Los hidruros de Aluminio contienen cantidades mayores de Hidrógeno, al igual que los Borohidruros. Éstos varían en su contenido de Hidrógeno, llegando hasta un máximo de 20.8 % en peso en el caso del $Be(BH_4)_2$, el cual sin embargo, no se utiliza por la toxicidad del Berilio. Se conocen muchos otros borohidruros, los cuales tienen la ventaja de liberar lentamente el hidrógeno, a diferencia de otros hidruros metálicos. Alrededor de 234 hidruros químicos complejos se encuentran actualmente en investigación, para determinar sus características y temperaturas de operación en las reacciones de liberación de Hidrógeno, en la Tabla 3 se muestran algunos de ellos.

TABLA 3. Capacidad de almacenamiento de Hidrógeno de algunos hidruros [7].

	Complejo	% peso de H_2	Reversibilidad (% peso)	Temperatura (°C)
1	$NaAlH_4$	7.5	5.5	100 - 150
2	$LiAlH_4$ dopado y no dopado con Ti	10.5	6.3	120 - 170
3	$LiBH_4$ dopado y no dopado	18.2	9.0	200 - 400
4	$Mg(AlH_4)_2$	9.3	6.6	200 - 250
5	$NaBH_4$ / H_2O	10.5	9.2	Ambiente
6	Li_3N	11.3	6.5 – 7.0	255 - 285
7	BHLiN	10.0		80 - 150
8	AlH_3	10.5		150
9	H_3BNH_3	18.3	12.6	

Como se observa en la Tabla 3, el Boro hidruro de sodio ($NaBH_4$) presenta temperaturas de absorción / desorción, cercanas a la temperatura ambiente, lo cual lo hace el más prometedor como almacenador de hidrógeno para aplicaciones industriales sustentables.

Es por lo expuesto anteriormente, que la utilización de borohidruros para la producción de hidrógeno verde se presenta como una opción viable, económica y segura, con grandes ventajas de almacenamiento y transporte, al no requerir una infraestructura especial y sin la emisión de gases de efecto invernadero.

El presente trabajo forma parte de la línea de investigación sobre hidruros metálicos y propone un proceso reversible para almacenar y obtener hidrógeno a partir de borohidruro de sodio, en combinación con otras dos reacciones químicas. Además, cumple con los requisitos del ciclo de vida del hidrógeno, ya que el subproducto es óxido de magnesio (MgO), que es materia prima para diversas industrias como la cementera, farmacéutica, agrícola y de construcción.

2. PROCESO

Infinity H_2 es un proceso diseñado para la obtención de hidrógeno (o energía eléctrica) a partir de borohidruro de sodio ($NaBH_4$) al hacerlo reaccionar con agua. El proceso se representa esquemáticamente en la Figura 2 y está constituido por tres reacciones químicas principales.

El proceso Infinity H_2, consiste en el desarrollo y acoplamiento de dos novedosas tecnologías para generar hidrógeno verde como una fuente de energía renovable y no contaminante, en el cual los subproductos generados pueden reconvertirse en materia prima promoviendo de esta manera una economía circular. El primer proceso, denominado Planta de Regeneración, consiste en utilizar como materia prima magnesio en estado elemental, agua purificada, y metaborato de sodio ($NaBO_2$), dando como resultado borohidruro de sodio ($NaBH_4$) en forma de polvo y óxido de magnesio (MgO).

Las reacciones químicas que se llevan a cabo para lograr este proceso se realizan a temperaturas de entre 50 y 100 °C y a presión atmosférica, presentando gradientes de entalpía negativos y rendimientos de hasta 80%. Esto significa que los requerimientos de energía para lograrlo son relativamente pequeños por lo que no requieren de instalaciones altamente complicadas.

El segundo proceso, denominado Módulo H_2, utiliza el polvo de borohidruro ($NaBH_4$) obtenido del primer proceso, el cual al combinarse con agua purificada produce hidrógeno verde por medio de una reacción química que ocurre a presión atmosférica y temperaturas del orden de 100 °C. El subproducto resultado de este segundo proceso es metaborato de sodio ($NaBO_2$), el cual es un elemento fundamental para que la reacción del primer proceso pueda llevarse a cabo, generando de esta forma el proceso de economía circular que se mencionó anteriormente. El estado físico del metaborato ($NaBO_2$) también es sólido, por lo que

su almacenamiento y transporte requiere los mismos elementos que el borohidruro.

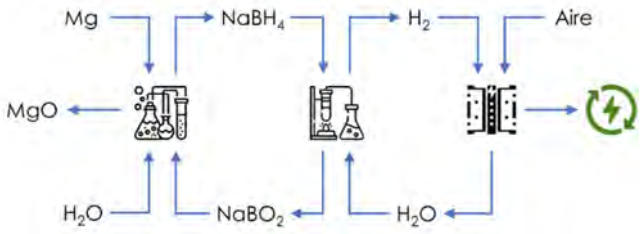


FIGURA 2. Proceso Infinity H_2.

A continuación, se presentan las tres reacciones:

- Reacción de borohidruro de sodio $NaBH_4$ y agua, la reacción se lleva a cabo a temperatura = 110 °C [8]:

$$NaBH_4 + (2 + x)H_2O_{(g)} \rightarrow 4H_2 \uparrow \; + \; NaBO_2 \downarrow \cdot xH_2O_{(s)} \qquad (1)$$

- Reacción del metaborato de sodio ($NaBO_2$) con hidruro de magnesio (MgH_2), este es una reacción en fase sólida, que puede llevarse a cabo en un reactor de molino de bolas:

$$NaBO_2 \downarrow \cdot xH_2O_{(s)} + 4MgH_2O_{(g)} \rightarrow NaBH_4 + 4MgO + 4H_2 \uparrow \quad (2)$$

- Reacción de producción del hidruro de magnesio (MgH_2), que se utiliza en la reacción (2); esta reacción se produce utilizando magnesio metálico y un catalizador de yoduro de magnesio (MgI_2):

$$Mg + H_2 \uparrow \xrightarrow{MgI_2} Mg_2 \qquad (3)$$

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el laboratorio se ha llevado a cabo la reacción de obtención de hidrógeno a partir de borohidruro de sodio (reacción 1). La reacción se desarrolla en un dispositivo que cuenta con una fuente de alimentación de vapor a flujo constante, un reactor aislado con control de temperatura, un condensador, un secador y un recipiente de almacenamiento de hidrógeno, ver Figura 3. En la Figura 4 se presenta el reactor donde se lleva a cabo la reacción de producción de hidrógeno.

La reacción se lleva a cabo utilizando borohidruro de sodio marca Fermont, grado reactivo, el cual se encuentra en estado sólido como un polvo. El reactivo se coloca dentro del reactor y se alimenta vapor de agua a flujo constante por la parte inferior del reactor. El efluente del reactor, una mezcla de hidrógeno y vapor de agua, sale por la parte superior del reactor. La mezcla de hidrógeno y vapor de agua se hace pasar por el condensador, donde el vapor que no reaccionó se condensa y se separa del hidrógeno. El hidrógeno se hace pasar por un recipiente con desecador para eliminar la humedad y se almacena en bolsas de recolección de gases. Finalmente, el hidrógeno recolectado se analizó en un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard, serie II, modelo 5890. En las Figuras 5 y 6 se muestran los resultados de cromatografía de gases correspondientes a una muestra de hidrógeno puro y la muestra recolectada en el laboratorio después de llevar a cabo la reacción.

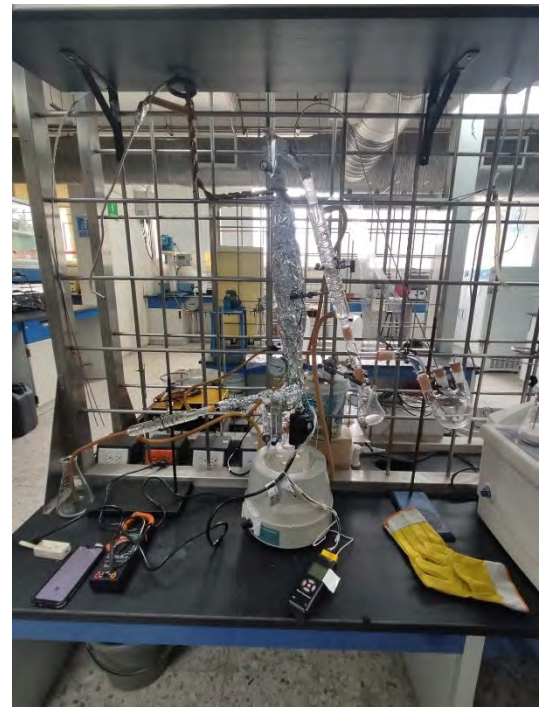


FIGURA 3. Sistema de laboratorio para la reacción de obtención de hidrógeno a partir de boro hidruro de sodio.

4. CONCLUSIONES

La posibilidad de utilizar compuestos sólidos del tipo del borohidruro de sodio como un medio para almacenamiento de hidrógeno se ve como una posibilidad prometedora.

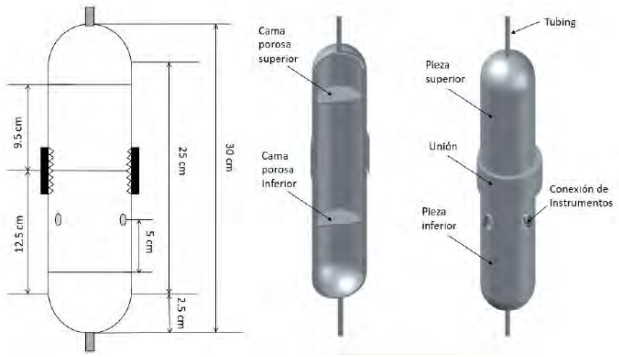


FIGURA 4. Esquema del reactor de producción de hidrógeno. Material de construcción A.I.-304.

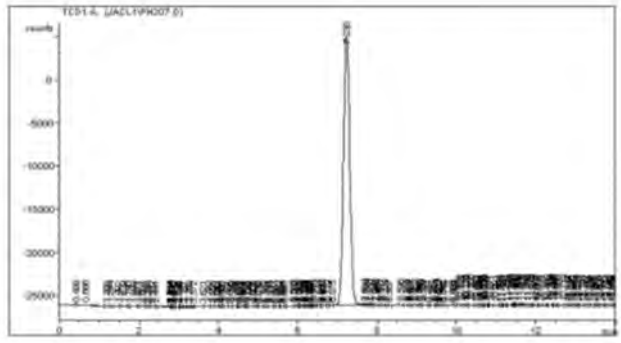


FIGURA 5. Muestra de Referencia.

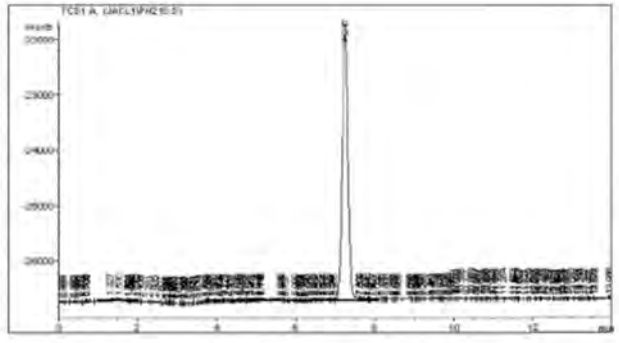


FIGURA 6. Resultados Experimentales.

La propuesta de un esquema de economía circular para la producción de hidrógeno a partir de borohidruro de sodio, en el que las materias primas son regeneradas y se alimentan únicamente agua y magnesio metálico para producir hidrógeno y óxido de magnesio parece prometedora. Principalmente porque el óxido de magnesio tiene una amplia aplicación en diversas industrias.

Es importante considerar que todas las reacciones se llevan a cabo a presión atmosférica y temperaturas menores a los 110 °C.

La reacción de producción de hidrógeno a partir de borohidruro de sodio es una reacción que puede implementarse fácilmente con bajos costos de operación, principalmente en cuanto a consumo de energía. Por tanto, tiene una alta factibilidad de que la energía requerida sea suministrada por generación solar o eólica.

REFERENCIAS

[1] Brundtland, G. H. (1987). Our Common Future—Call for Action*. Environmental Conservation, 14(4), 291-294.

[2] Muhhamed (2020) Hydrogen energy in the future of sustainable energy policies. Int. Journal of Eurasia Social Scence. 11(42).

[3] DOE (2020) US Department of Energy – Hydrogen Program Plan (DOE/EE-2128)

[4] Steinberger-Wilckens, Radcliffe, J., Al-Mufachi, N., Dodds, P., Velazquez, A., Jones, O., and Kurban, Z. (2017).

[5] Stetson, N. T., McWhorter, S., & Ahn, C. C. (2016). Introduction to hydrogen storage. In Compendium of hydrogen energy (pp. 3-25). Woodhead Publishing.

[6] Vajeeston P. 2018. Crystal Structures of Alakli and Alkaline earth tetra borohydrides. En Dam Patrick, C. 2018. Hydrides: Types, Bonds and Applications. NOVA Science Publishers. New York. ISBN: 978-1-53613-582-4.

[7] Srinivasan Sesha S., Sharma Prakash C., Stefanakos Elias, K., Goswami, D. Yogi. 2014. Complex Hydrides. En Serif, S. A., Goswami, D. Yogi, Stefanakos Elias K., Steinfeld Aldo. Handbook of Hydrogen Energy. CRC Press. ISBN: 13:978-1-4200-5450-7.

[8] Beaird A. M. Davis T. A. and Matthews M. A. (2010). Deliquescence in the hydrolysis of sodium borohydride by water vapor. Industrial Engineering Chemical Research. 49(20).

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-162

Aprovechamiento del biogás crudo obtenido del proceso biológico del tratamiento de aguas residuales en una planta de concentrados de bebidas

MA. GUADALUPE NÚÑEZ GLORIA, H. H. LEÓN SANTIESTEBAN, J. A. COLÍN LUNA, M. M. GONZÁLEZ BRAMBILA*

Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, Departamento de Energía, Av. San Pablo Xalpa 180, San Martin Xochinahuac, Azcapotzalco, CDMX, 02128, México

Autor de Correspondencia: margarita.gonzlezbrambila@gmail.com

RESUMEN

Derivado de los procesos que se realizan dentro de una planta de concentrados de bebidas, de la normativa aplicable a ella y de sus requerimientos, se presenta una propuesta de utilización del biogás generado en su planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR). La PTAR consta de un sistema de tratamiento compuesto por cuatro procesos: fisicoquímico, biológico (lodos activados), ósmosis inversa y lodos residuales (digestión anaerobia).

En el tratamiento biológico final de la PTAR la biomasa generada en la sección de lodos activados se transforma en biogás, a través de digestión anaerobia. Se identifica un área de oportunidad enfocada en el desaprovechamiento del biogás, obtenido como subproducto de este proceso. Actualmente el biogás producido se quema, liberando CO_2 y vapor de agua al ambiente.

Tomando en cuenta la problemática ambiental actual y con el objetivo de reducir la huella de carbono de la planta, se propone el aprovechamiento del biogás, sustituyendo el uso de gas natural en la sección de servicios de la planta. Se presentan los resultados de los estudios cualitativos y cuantitativos (flujo y composición química a través del tiempo, cálculo de capacidad calorífica de acuerdo con la composición) del biogás generado. El biogás obtenido tiene una concentración de metano de 61.56 % v y un flujo promedio de 30.37 m^3/día; al utilizarlo en la sección de servicios de la planta se puede evitar el consumo de aproximadamente 193 m^3 semanalmente de gas natural, equivalentes a 417 ton eq de CO_2 semanalmente.

PALABRAS CLAVE: Biogás, Planta de concentrados de bebidas, tratamiento de agua, metano.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Planta de tratamiento de aguas residuales de la planta de concentrados.

Derivado de las actividades y procesos que se realizan dentro de una planta de concentrados de bebidas, y la normativa y requerimientos internos aplicables a la misma, se cuenta con una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR).

La PTAR consta con un sistema de tratamiento compuesto por cuatro procesos consecuivos: tratamiento fisicoquímico, tratamiento biológico, tratamiento por ósmosis inversa (RO) y tratamiento de Lodos Residuales.

El último tratamiento biológico, consiste en un biodigestor, en el cual se lleva a cabo la transformación de la materia orgánica producida durante la primera etapa biológico, en biogás a través de digestión anaerobia. El biogás resultante es una mezcla gaseosa de: metano, dióxido de carbono y otros gases en pequeñas proporciones como hidrógeno y nitrógeno. Actualmente el biogás producido se desecha utilizando quemadores donde se produce la combustión de éste.

Aunque el dióxido de carbono tiene una criticidad mucho menor que la del metano, en cuanto a potencial de calentamiento global o capacidad de absorción de radiación, no deja de incrementar la acumulación de calor en la atmósfera y como consecuencia contribuye al sobrecalentamiento global y, por ende, aumenta la huella de carbono de la planta.

Considerando lo anterior, en este trabajo se propone utilizar el calor generado por la combustión del biogás en una sección de la planta y se calcula el beneficio medio ambiental que esto representa.

2. ANTECEDENTES

2.1. Digestión Anaerobia

La digestión anaerobia, también conocida como biometanización, es un proceso biológico en el que se lleva a cabo la descomposición de materia orgánica, principalmente los microorganismos de lodos activados formados durante la primera etapa biológica de la PTAR, en una mezcla gaseosa llamada biogás [1].

La digestión anaerobia se conforma por cuatro etapas sucesivas: hidrólisis, acidogénesis o fermentación acidogénica, acetogénesis y finalmente metanogénesis [2]. Las especies más comunes de microorganismos metanógenos son *Methanobrevibacter ruminantium, M. bryantic, M. thermoautotrophicum, Methanogenium cariaci y M. marinsnigri* [3].

Durante la hidrólisis, se lleva a cabo la ruptura de grandes moléculas, por medio de la incorporación de agua que rompe enlaces, provoca la reacción de iones logrando la separación de los enlaces O-H [3]. Los microorganismos llevan a cabo la hidrólisis de las moléculas de gran tamaño ya que ésta no pueden ser absorbidas o utilizadas como sustrato. Las reacciones de hidrólisis están catalizadas por diferentes enzimas extracelulares secretadas por los microorganismos a través de su pared celular. Estas reacciones transforman las moléculas orgánicas complejas de largas cadenas, como lípidos, polisacáridos, proteínas, grasas y ácidos nucleicos, en moléculas orgánicas más sencillas como azúcares, aminoácidos y ácidos grasos [4].

En la segunda etapa, la acidogénesis, se comienzan a dividir las moléculas formadas durante la etapa de hidrólisis, donde las bacterias acidogénicas (microorganismos fermentadores) las transforman y producen ácidos grasos volátiles (de bajo peso molecular) y una mezcla de dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y otros subproductos [5]. En esta etapa el producto más abundante es el ácido acético (CH_3COOH), y además es el ácido orgánico que se utiliza como sustrato para producir metano CH_4 [3].

Posteriormente en la tercera etapa, la acetogénesis, los ácidos grasos generados durante la acidogénesis, se oxidan a acetatos, hidrógeno y dióxido de carbono. Las bacterias que llevan a cabo la acetogénesis se conocen como acetogénicas. Los ácidos grasos volátiles con cadenas de carbono más largas se oxidan transformándose en acetato e hidrógeno [4]. La concentración de los productos obtenidos en esta fase, depende de los tipos de bacteria presentes, y de las condiciones del medio de cultivo [1]. Esta etapa es importante, ya que de ella depende la eficiencia de la producción de biogás, ya que aproximadamente el 70 % de los precursores del metano se forman en esta etapa [3].

Finalmente, se lleva a cabo la última etapa de la digestión anaerobia, la metanogénesis. En esta etapa los microorganismos metanogénicos consumen los acetatos, el hidrógeno y el dióxido de carbono, transformándolos en gas metano. En general, dos terceras partes del metano producido, se derivan de la metanogénesis acetoclástica, mientras que el resto, se produce por metanogénesis hidrogenotrófica [3].

2.2. Biogás

El biogás obtenido como subproducto en este proceso, en condiciones ideales, está compuesto por metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), hidrógeno (H_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S), y amoniaco (NH_3), además de algunos otros gases en pequeñas cantidades [1]. La concentración teórica de metano en el biogás oscila entre 55% y 75%, mientras que la del dióxido de carbono se encuentra entre el 25% y 45%. Por lo que representa una buena alternativa para la generación de calor y de electricidad. En la Tabla 1 se muestra la composición promedio del biogás.

Tabla 1. Composición promedio del biogás [8, 9].

Componente	Concentración /$mol \cdot mol^{-1} \cdot 10^{-2}$	Combustibilidad
Metano - CH_4	50-75	Combustible
Dióxido de Carbono - CO_2	25-45	No combustible
Vapor de agua - H_2O	2-7	No combustible
Sulfuro de hidrógeno - H_2S	$2 \cdot 10^{-3}$-2	Combustible
Nitrógeno - N_2	<2	No combustible
Oxígeno - O_2	<2	No combustible
Hidrogeno - H_2	<2	Combustible

2.3. Poder Calorífico

El poder calorífico del biogás varía en función de la composición de éste. En promedio se encuentra entre 4,800 y 6,900 $\frac{kcal}{m^3}$. Sin embargo, es posible aplicar un tratamiento al biogás para poder lograr un poder calorífico estándar de 5,500 $\frac{kcal}{m^3}$ para evitar corrosión o daño a equipos en caso de que la concentración de ácido sulfúrico sea alta [6].

3. DESARROLLO

En este trabajo se llevó a cabo el análisis del biogás que se genera en el biodigestor de la PTAR de una planta de concentrados de bebidas ubicada en la Ciudad de México. Se calculó el poder calorífico del biogás y se estudiaron las distintas alternativas en las que podría utilizarse, para satisfacer las demandas de la planta, ya sea para generación de energía eléctrica o para producción de calor.

3.1. Monitoreo del flujo de biogás crudo producido

El flujo de biogás generado en el biodigestor se monitoreó tomando lecturas en tres distintos horarios: 08:00, 14:30 y 20:45 horas. Las lecturas se realizaron a partir del mes de diciembre de 2022, y concluyeron en abril de 2023; con el fin de tener datos concretos y en diferentes meses, para poder visualizar el comportamiento del flujo, dependiendo del mes de operación de la planta de tratamiento de agua residual.

3.2. Análisis de composición del biogás

El análisis de la composición del biogás se realizó con el laboratorio "Intertek+ABCAnalitic", quien llevó a cabo el análisis de la composición del biogás por medio de Cromatografía de Gases con Detector de Conductividad Térmica. El cromatógrafo de gases utilizado es marca "Agilent Technologies", modelo GC 7890A, con una columna capilar CP-Carboplot P7 de 25m X 530µm di X 25µm, con fase como su nombre lo indica Carboplot P7. La fase móvil utilizada fue helio, con una rampa de temperatura desde 35 °C - 4 min - a 42°C/min - 90°C.

4. Resultados y Discusión

4.1. Flujo de Biogás producido

Los resultados obtenidos mediante el monitoreo del flujo de biogás producido en el biodigestor realizado entre diciembre 2022 y abril de 2023 se muestran en la Tabla 2. En la figura 1 se muestra el flujo promedio diario en los cinco meses en los que se llevó a cabo el monitoreo. Se observa que el flujo promedio diario mayor se tuvo en le mes de diciembre, posiblemente porque durante este mes el consumo de concentrado fue mayor que en el resto de los meses, en los que se observa un poco variación en la producción.

4.2. Composición del Biogás

En la figura 3 se muestra un cromatograma y su respectivo reporte porcentual de áreas, obtenido como resultado del análisis de composición del biogás. En él que se observa que los componentes que se encuentran en mayor proporción son metano y bióxido de carbono.

Tabla 2. Flujo máximo, mínimo y promedio de biogás producido

Dic 2022 - abril 2023	
Flujo	**(m3/día)**
máximo	62.4911
mínimo	16.9435
promedio	30.37166759

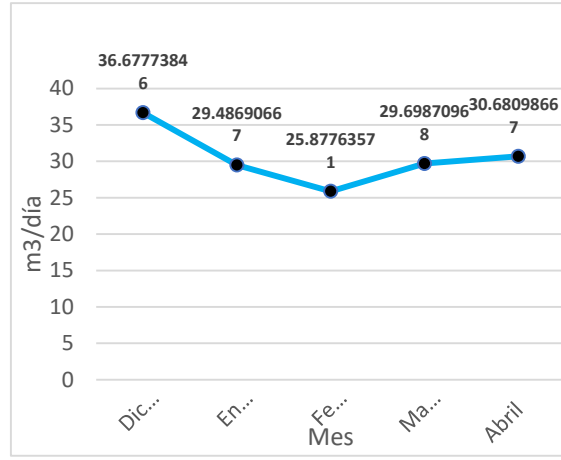


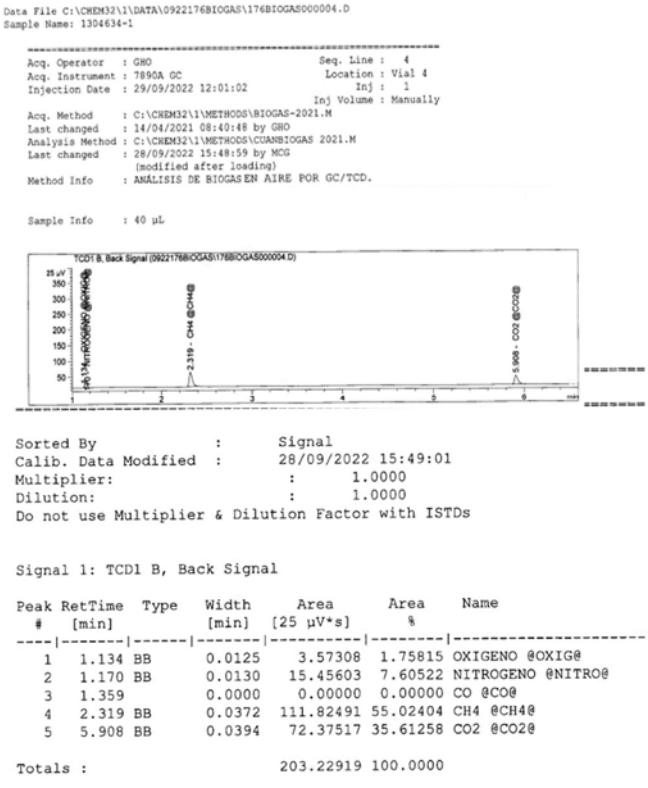
Figura 1. Flujo promedio diario de diciembre 2022 a abril 2023.

Una vez obtenido el cromatograma y el reporte de porcentajes de áreas, se calcularon los porcentajes en volumen de los gases presentes en el biogás, éstos se muestran en la Tabla 2, comparados con los reportados en la literatura.

Como se observa la concentración de metano se encuentra dentro del rango reportado, al igual que las de bióxido de carbono y oxígeno. Sin embargo, la concentración de nitrógeno se encuentra muy por encima de la reportada, mientras que las de hidrógeno y ácido sulfhídrico son prácticamente cero. En este caso específicamente las concentraciones de hidrógeno y ácido sulfhídrico son despreciables debido a un tratamiento que se implementó previamente a ese estudio en la PTAR.

Tabla 2. Resultados de porcentaje volumen del biogás.

Compuesto	%V/V teórico	%V/V real
O_2	<2	1.75
N_2	<2	7.24
CH_4	55 - 75	61.56
CO_2	25-45	29.46
H_2O	2-7	0
H_2S	$2 \cdot 10^{-3}$-2	0
H_2	<2	0



```
Data File C:\CHEM32\1\DATA\0922176BIOGAS\176BIOGAS000004.D
Sample Name: 1304634-1

Acq. Operator   : GHO                          Seq. Line :  4
Acq. Instrument : 7890A GC                     Location : Vial 4
Injection Date  : 29/09/2022 12:01:02            Inj :  1
                                               Inj Volume : Manually
Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\BIOGAS-2021.M
Last changed    : 14/04/2021 08:40:48 by GHO
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\CUANBIOGAS 2021.M
Last changed    : 28/09/2022 15:48:59 by MCG
                  (modified after loading)
Method Info     : ANÁLISIS DE BIOGAS EN AIRE POR GC/TCD.

Sample Info     : 40 µL
```



```
Sorted By             :      Signal
Calib. Data Modified  :      28/09/2022 15:49:01
Multiplier:                   :      1.0000
Dilution:                     :      1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: TCD1 B, Back Signal

Peak RetTime  Type   Width     Area      Area    Name
  #   [min]          [min]  [25 µV*s]      %
----|-------|------|-------|----------|--------|--------------------
   1   1.134 BB      0.0125    3.57308  1.75815 OXIGENO @OXIG@
   2   1.170 BB      0.0130   15.45603  7.60522 NITROGENO @NITRO@
   3   1.359         0.0000    0.00000  0.00000 CO @CO@
   4   2.319 BB      0.0372  111.82491 55.02404 CH4 @CH4@
   5   5.908 BB      0.0394   72.37517 35.61258 CO2 @CO2@

Totals :                     203.22919 100.0000
```

Figura 2. Cromatograma y Reporte de porcentajes de áreas obtenidos por cromatografía de gases

4.3. Cálculo de la Capacidad Calorífica del biogás

El poder calorífico del biogás se calculó multiplicando el poder calorífico del metano por el porcentaje en volumen de este, de acuerdo con la ecuación 1:

$$PC_{biogás} = 0.0175(0) + 0.0724(0) + 0.6156\left(42{,}000\,\frac{kJ}{m^3}\right) + 0.2646(0) = 25{,}855.2\,\frac{kJ}{m^3} \quad (1)$$

4.4. Determinación de la alternativa más viable de uso de biogás

Se compararon los flujos tanto energéticos como volumétricos de gas natural de los procesos de la planta de concentrados, con el flujo y poder calorífico del biogás.

Una de las alternativas es alimentar biogás a las calderas de la planta. En la planta existen dos calderas que generan vapor con presión entre 11 y 12 kg/cm^2, para suministrar en total poco menos de 16,000 MJ/h.

Otra alternativa es utilizar el biogás en la sección de servicios de comedor y regaderas. El comedor ofrece servicio los tres turnos que trabaja la planta, cuenta con dos estufas con doce quemadores en total (de los cuales se utilizan seis) y un horno con dos quemadores, del cual se utiliza únicamente uno. Se contabilizaron las horas a la semana que funciona cada equipo, ya que la planta trabaja tres turnos de lunes a viernes y medio día los sábados. El consumo total energético máximo semanal se calculó en 8,646.6 MJ/h. Sin embargo, el consumo promedio es 20 % menor, por lo que los requerimientos de gas natural se calcularon en 154.93 m^3/semana.

Una última alternativa analizada fue utilizar el biogás en las regaderas. Las regaderas están disponibles las 24 del día, las horas de mayor afluencia son al final de cada turno, es decir a las 6 am, 2 pm y 10 pm. El consumo de gas natural en las regaderas es de 38.73 m^3/semana, equivalentes a 1,626.8 MJ/semana.

Se determinó que el aprovechamiento del biogás en el área de servicios es la mejor opción, ya que el biogás sólo podría satisfacer el 10 % de la demanda energética de las calderas. En cuanto a la sección de servicios el biogás puede suministrar 5,497 MJ/semana, de los 8,134 MJ/semana requeridos, entre otros motivos porque el poder calorífico del biogás es menor que el del gas natural. La energía faltante en el área de servicios se suministraría con 102 m^3/semana de gas natural. Por tanto, se puede cubrir en un 67 % la demanda energética del área de servicios con biogás.

4.5. Propuesta de mejora

Se propone dejar de quemar el biogás sin darle ningún uso y en su lugar modificar la red de tuberías para que el biogás se almacene y posteriormente se conduzca hacia el edificio de oficinas, donde se localizan el comedor y los vestidores. Asimismo, se propone dejar la tubería de gas natural habilitada para los casos en los que el volumen de biogás no sea suficiente, o para casos extraordinarios en los que la

producción de biogás este comprometida. De igual manera se considera dejar el quemador habilitado, en caso de que la producción de biogás sea muy alta y deba liberarse por seguridad.

De acuerdo a los estudios de composición del biogás no es necesario realizar ningún pretratamiento, dado que no contiene ácidos, o algún otro compuesto que deba eliminarse antes de pasar al tanque de almacenamiento.

En la figura 3 se muestra el arreglo general (lay out) de la planta.

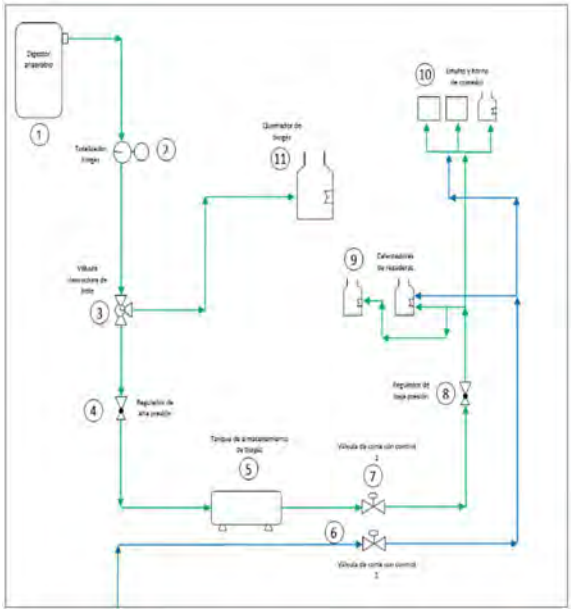


FIGURA 3. Propuesta del Arreglo general del sistema de abastecimiento de biogás a servicios.

Como planteamiento, este sistema de suministro de gas se puede conectar un controlador lógico programable (PLC), con el cual se pueden monitorear, registrar, y ajustar los parámetros del sistema, hasta arrancar y detener el proceso automáticamente, y programar alarmas en caso de fallas o fugas. En la figura 4 se muestra el diagrama de lógica de control del sistema propuesto.

5. Costo de implementación de la propuesta

En la tabla 4 se muestran los equipos necesarios para implementar la mejora propuesta. El costo total para implementar esta mejora, incluyendo equipos, materiales, permisos y servicios de instalación se estimó en $ 130,960.00 MN, ver tabla 5.

FIGURA 4. Diagrama de lógica de control propuesto.

6. Beneficios ambientales

Además de los beneficios en cuanto a ahorros económicos, se tienen los beneficios ambientales, los cuales, dentro de la compañía refresquera, son los más importantes.

El implementar este proyecto de sustituir parcialmente el consumo de gas natural por biogás, aportaría al objetivo global de la compañía de mantenerlo por debajo de 0.3, reduciéndolo mensualmente, como se muestra en la Tabla 6.

7. CONCLUSIONES

Derivado del monitoreo continuo durante cinco meses del flujo volumétrico de biogás, y del estudio de composición realizado, se concluye que el biogás generado en la planta de tratamiento de aguas residuales de la planta de concentrados es una excelente opción para sustitución de gas natural en el área de servicios.

No es necesario dar un tratamiento adicional al biogás para que pueda ser utilizado, dada su composición química.

El consumo de gas natural puede sustituirse por biogás en un 67 % en el área de servicios de la planta. Esta substitución produciría que la planta de concentrados deje de emitir 20,850 ton de CO_2 equivalente por año.

El costo total de implementar el sistema propuesto es de $ 131,000 M.N, y el ahorro por la compra de gas natural es de $ 62,135.00 M.N. por año.

El indicador general de energía de la planta de concentrados se lograría reducir un promedio de 2.25 %.

TABLA 4. Equipos y materiales requeridos

Equipo/material	Cantidad
Tanque almacenamiento 5,000L	1
Tubería de cobre tipo L para conducción de gas de 2". (6.10m)	1
Tubería de cobre tipo L, conducción de gas de 3/4" (6.096 m)	4
Válvula de bola desviadora BL3BA con actuador AG5	1
Regulador de Alta Presión con manómetro CMS 10-1757	1
Válvula solenoide para gas combustible 6ZAK2	1
Regulador de segunda etapa de cuerpo recto R622	1
Sensor de nivel EPTSZ Smart TLC-2101-WL de nivel ultrasónico con visualización LCD	1
Sensores de presión EPTSZ Smart TLC-2101-WL de nivel ultrasónico con visualización LCD	3
Interfaz 2711R-T7T ALLEN-BRADLEY	1

TABLA 5. Costo total de implementación del sistema de uso de biogás

Rubro	Costo total
Equipos y materiales	$ 55,514.91
Permisos	$ 15,592.50
Instalación	$ 59,850.98
Estimación de costos Total	$ 130,958.39

TABLA 6. Indicador de consumo de gas natural y porcentaje de reducción del indicador mensual

Mes 2022	Indicador de energía con consumo de gas natural	Indicador de energía sin consumo de gas natural	Porcentaje de reducción en indicador
Enero	0.33	0.32	2.07%
Febrero	0.32	0.32	2.01%
Marzo	0.35	0.34	1.93%
Abril	0.33	0.32	1.69%
Mayo	0.27	0.27	2.54%
Junio	0.35	0.35	1.49%
Julio	0.33	0.32	1.92%
Agosto	0.36	0.36	2.08%
Septiembre	0.35	0.34	2.53%
Octubre	0.22	0.22	3.04%
Noviembre	0.27	0.26	2.82%
Diciembre	0.27	0.26	2.81%
Promedio			2.25%

REFERENCIAS

[1] S. K. Pramanik, F. B. Suja, S. M. Zain, and B. K. Pramanik, "The anaerobic digestion process of biogas production from food waste: Prospects and constraints," Bioresource Technology Reports, vol. 8. Elsevier Ltd, Dec. 01, 2019. doi: 10.1016/j.biteb.2019.100310.

[2] Y. Li, Y. Chen, and J. Wu, "Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review," Applied Energy, vol. 240. Elsevier Ltd, pp. 120–137, Apr. 15, 2019. doi: 10.1016/j.apenergy.2019.01.243.

[3] A. Anukam, A. Mohammadi, M. Naqvi, and K. Granström, "A review of the chemistry of anaerobic digestion: Methods of accelerating and optimizing process efficiency," Processes, vol. 7, no. 8. MDPI AG, pp. 1–19, Aug. 01, 2019. doi: 10.3390/PR7080504.

[4] A. R. Parra, "Anaerobic digestión: biotechnological mechanisms in waste water treatments and their application in food industry Digestão anaeróbica: mecanismos biotecnológicos no tratamento de águas residuais e sua aplicação na indústria alimentícia," vol. 10, no. 2, 2015.

[5] V. Khanh Nguyen et al., "Review on pretreatment techniques to improve anaerobic digestion of sewage sludge," Fuel, vol. 285, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119105.

[6] S. Z. A. Seman, I. Idris, A. Abdullah, I. K. Shamsudin, and M. R. Othman, "Optimizing purity and recovery of biogas methane enrichment process in a closed landfill," Renew Energy, vol. 131, pp. 1117–1127, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.renene.2018.08.057.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-163

CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL Y NUMÉRICA DEL CONSUMO DE POTENCIA DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO DE CILINDROS ROTATORIOS

ALEJANDRA M. VENGOECHEA PIMIENTA[1,2], ALEJANDRO R. ALONSO GOMEZ[3], VALAUR E. MARQUEZ-BAÑOS[4], AND JORGE RAMIREZ MUÑOZ[1]

[1] Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Energía, Av. San Pablo 180, CDMX, México
[2] Universidad de La Guajira, Facultad de Ingeniería, Riohacha km 3, La Guajira, Colombia
[3] CONACYT-Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana -Azcapotzalco, CDMX, México
[4] Universidad Autónoma Metropolitana-Cuajimalpa, Departamento de Procesos y Tecnología, Av. Vasco de Quiroga 4871, Contadero, Cuajimalpa de Morelos, 05348, Ciudad de México, México.

Autor de Correspondencia: Alejandra Vengoechea Pimienta (e-mail: al2193803362@azc.uam.mx).

RESUMEN Los reactores electroquímicos de cilindros concéntricos rotatorios representan una buena alternativa para la electrodeposición de metales de interés debido a su bajo consumo de potencia y alta eficiencia de electrodeposición debido a que promueven la formación de vórtices de Taylor cuando operan por arriba del Reynolds crítico. En sistemas agitados mecánicamente como el reactor electroquímico de cilindros rotatorios, un parámetro experimental para la validar los resultados numéricos es la potencia mecánica entregada al fluido. En el presente trabajo se determina experimental y numéricamente el consumo de potencia de un reactor electroquímico de cilindros rotatorios. A partir de simulaciones se obtuvo el torque suministrado por el agitador al fluido, y la potencia mecánica fue igual a 2π por torque por la velocidad de agitación. Las mediciones experimentales de potencia se realizaron utilizando un agitador eléctrico. La potencia eléctrica se determinó midiendo valores de voltaje y amperaje consumido por el motor usando dos multímetros, uno para medir voltaje con una conexión en paralelo y el otro para medir amperaje mediante una conexión en serie. Para determinar la potencia neta eléctrica suministrada por el cátodo al fluido a cada velocidad de agitación, primero se midió la potencia consumida por el motor en aire o potencia sin carga. Posteriormente, se midió la potencia bruta suministrada por el cátodo al fluido a la misma velocidad de agitación. La potencia neta o potencia suministrada por el cátodo al fluido se obtuvo restando la potencia sin carga a la potencia bruta. Con esta consideración, se tiene que, Pn = Pmec. Se presentan resultados de la potencia mecánica extraída de las simulaciones en contra de la potencia eléctrica neta suministrada al fluido determinada experimentalmente, considerando una agitación de 600 rpm a 950 rpm. Se encontró que las simulaciones reproducen satisfactoriamente las mediciones experimentales de potencia.

PALABRAS CLAVE: Potencia mecánica, Potencia eléctrica, Reactor electroquímico, Torque, Simulación numérica.

1. INTRODUCCIÓN

En cualquier proceso de mezclado, con o sin reacción que involucre agitación mecánica, resulta importante que el mezclado sea eficiente con el mínimo consumo de energía. Por lo que debe conocerse la energía eléctrica requerida, la cual se define como la cantidad de energía necesaria en un período de tiempo para generar la potencia requerida para el movimiento del fluido dentro de un sistema de mezclado por medio de la agitación [1]. Por lo que es importante calcular

la potencia requerida en el proceso de agitación, ya que determina los costos del mezclado [2]. Este estudio se enfoca en un reactor electroquímico de cilindros rotatorios (RCE, Rotating Cylindrical Electrode). Estos reactores son utilizados en procesos de recuperación de metales, extracción hidrometalúrgica, refinamiento de metales preciosos y tratamiento de efluentes, ya que exhiben vórtices de Taylor turbulentos y altas transferencias de masa y calor a relativamente bajas velocidades de operación [3, 4]. Debido a la simplicidad en su construcción, los RCE son construidos a partir de dos cilindros concéntricos, donde solo el cilindro interior rota, mientras que el cilindro exterior permanece estacionario [5].

En este trabajo se caracteriza experimental y numéricamente el consumo de potencia de un reactor electroquímico de acero inoxidable 316 de escala de laboratorio, el cual es usado para la electrodeposición de metales. El reactor está compuesto de un cátodo rotatorio interno (abierto en el fondo), mientras que la pared completa del cilindro externo tiene la función de ánodo estacionario. Se han desarrollado técnicas para la evaluación del consumo de energía de sistemas agitados utilizando vatímetros, amperímetros, calorímetros, dinamómetros y torquímetros, entre otros [1]. Una de las primeras técnicas, utilizadas para medir el consumo de energía en sistemas agitados, se basa en mediciones eléctricas realizadas en el motor. Dependiendo del tipo de motor eléctrico utilizado, las mediciones eléctricas pueden ser de dos tipos: corriente alterna (CA) o corriente directa (CD). Para motores eléctricos de corriente alterna, es necesario considerar el factor de potencia para la obtención de la potencia eléctrica activa consumida por el motor, por lo que debe usarse un vatímetro. Para el caso de motores de corriente directa, el consumo de potencia es simplemente el producto de la tensión suministrada o voltaje (E) y la intensidad de corriente (I) [6]. Por lo que, el consumo de potencia puede calcularse utilizando dos amperímetros comunes para medir el voltaje y la corriente. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que, en tanques a escala de laboratorio, ocurren pérdidas en el sistema de agitación que pueden ser muy importantes, y llegar a representar hasta el 70% del suministro eléctrico total [1] .

2. METODOLOGÍA

2.1. Sistema analizado

En este trabajo se usó un motor de corriente directa Caframo BDC2002 con dos multímetros incorporados en el circuito de alimentación de corriente. Como fluido modelo se usó una solución de glicerina al 95%, esto con el fin de incrementar el consumo de potencia del motor. De acuerdo con la Fig. 1, el reactor consiste en dos cilindros concéntricos, el recipiente exterior tiene un diámetro de 82.34 mm y opera con altura de líquido de 130 mm. El cátodo rotatorio posee un diámetro de 49.12 mm y una altura de 108 mm, estando separado del fondo a una distancia de 11 mm. Los detalles de la lectura de potencia se expresan en la sección 2.3. Los experimentos se hicieron en el rango de agitación de 600 rpm a 1000 rpm.

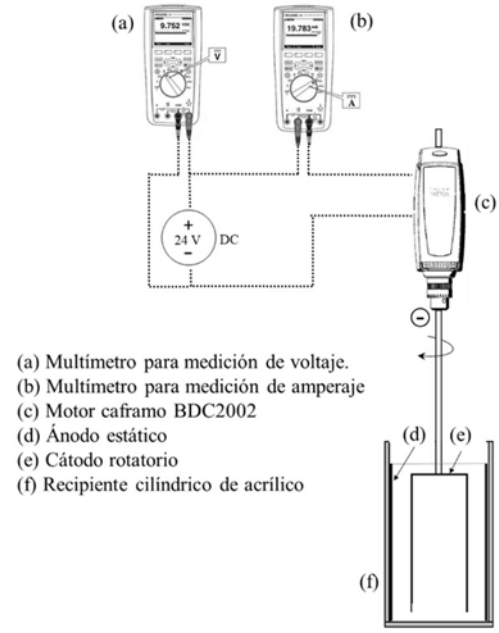


FIGURA 1. Arreglo experimental utilizado.

2.2. Simulaciones numéricas

El dominio computacional, el reactor investigado se representó digitalmente en tres dimensiones (3D) utilizando el módulo Ansys® 2023 R1 Design Modeler. Por simplicidad, las paredes del reactor se idealizaron con espesor cero. Posteriormente, se empleó el módulo Meshing para discretizar el dominio en una malla utilizando exclusivamente elementos hexaédricos totalmente conformes.

El análisis de independencia de malla se presenta en la sección de resultados. Para este análisis, se probaron cinco mallas distintas para las simulaciones RCE1. En todos los casos se mantuvo una oblicuidad máxima de 0.9 entre las mallas empleadas. En un esfuerzo por mejorar la precisión, se

aplicó una estrategia de refinamiento de malla selectiva en regiones que presentaban gradientes de solución elevados, particularmente en el área cercana a la pared. Este enfoque de refinamiento se logró mediante la implementación de la herramienta de inflación. En consecuencia, los gradientes de velocidad existentes a lo largo de las paredes del reactor se capturaron con precisión y se tuvieron en cuenta en las simulaciones.

Para simular el comportamiento del flujo dentro del reactor se empleó un modelo laminar, resolviendo las ecuaciones de Navier-Stokes. Las simulaciones numéricas de estado estacionario se realizaron utilizando Ansys® Fluent 2023 R1, empleando un esquema de discretización espacial QUICK de alto orden para todas las variables y adoptando el esquema estándar de acoplamiento de presión-velocidad. El flujo rotacional se modeló utilizando un enfoque de marco de referencia giratorio único (RRF), y las condiciones de contorno se establecieron de la siguiente manera**.** Se impusieron condiciones de contorno sin deslizamiento en todas las superficies de las paredes**,** excepto en la superficie del líquido donde se aplicó la condición de tensión cero. Se asumió que las paredes del cátodo giratorio estaban en una condición estática, mientras que la pared ***y*** el fondo del tanque giraban a la misma velocidad relativa RRF**,** pero en direcciones opuestas. Además, se despreciaron las fuerzas gravitatorias**;** las simulaciones terminaron cuando los residuos de las ecuaciones de continuidad y momento alcanzaron valores por debajo de 10^{-6}.

2.3. Mediciones de potencia

Para verificar que las simulaciones numéricas reproducen la realidad, fue necesario recurrir a mediciones experimentales. En sistemas agitados mecánicamente, un parámetro comúnmente utilizado para la validar los resultados numéricos es la potencia mecánica entregada al fluido. Se procedió a extraer de las simulaciones el torque suministrado por el agitador (cátodo) al fluido, y la potencia mecánica (Pmec) se obtuvo mediante la siguiente expresión:

$$P_{mec} = 2\pi \cdot \Im \cdot N \qquad (1)$$

donde $\Im$ y N son el torque suministrado por el cátodo al fluido y la velocidad de agitación, respectivamente.

Las mediciones experimentales de potencia se realizaron utilizando un agitador eléctrico marca Caframo modelo BDC2002 (ver Fig. 2). La agitación la proporciona un motor de ***CA*** sin escobillas. La potencia mecánica máxima a la salida es de 50 W a un torque máximo de 70 N Cm y opera a un intervalo de 40 rpm a 2002 rpm. La potencia eléctrica se determinó midiendo valores de voltaje y amperaje consumido por el motor usando dos multímetros, uno para medir voltaje con una conexión en paralelo y el otro para medir amperaje mediante una conexión en serie. Para determinar la potencia eléctrica suministrada por el cátodo al fluido (potencia neta, Pn) a cada velocidad de agitación, primero se midió la potencia gastada por el motor sin carga (en aire) o potencia sin carga (Pd)**,** y posteriormente, se midió la potencia bruta (Pb) suministrada por el cátodo al fluido a la misma velocidad de agitación. La potencia neta o potencia suministrada por el cátodo al fluido se obtuvo restando la potencia sin carga a la potencia bruta, i.e., Pn = Pb – Pd. Con esta consideración, se tiene que, Pn = Pmec.

FIGURA 2. Caframo utilizado para las validaciones de potencia [7]

La Fig. 3 muestra el montaje realizado para la medición de potencia;

a) **b)**

FIGURA 3. a) Medición de potencia sin carga b) Medición de potencia bruta.

En la Fig. 3a se observa el Caframo con el cátodo instalado y los medidores de voltaje, para la medición sin carga, y la Fig. 3b muestra el reactor electroquímico utilizado para realizar las mediciones de potencia con carga.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Análisis de independencia de malla

Para asegurar la independencia de las simulaciones numérica, con respecto a la densidad de malla, se realizaron simulaciones, utilizando el modelado del flujo turbulento. Se evaluaron cinco mallas computacionales, con valores de números de elementos desde 176652 a 1374751 (ver Tabla 1).

TABLA 1. Número de elementos de las mallas computacionales

Malla #	Número de elementos
1	176,652
2	362,411
3	504,210
4	1,086,316*
5	1,374,751

El análisis de independencia de malla se realizó a un intervalo de velocidad de cátodo, desde 600 rpm hasta 950 rpm, cada 50 rpm. De igual manera, se utilizaron las mismas velocidades de cátodo para las validaciones de consumo de potencia. Se capturaron los gradientes de velocidad existentes en el espesor de la primera capa adyacente a todas las superficies de las paredes para las mallas evaluadas asegurando un valor por debajo de 1, es decir, $Y^{+}<1$, para todas las mallas examinadas.

La Fig. 4 muestra el efecto de la densidad de malla en la potencia consumida normalizada P*. Se normalizó utilizando su valor numérico de potencia extraída obtenido de la malla más densa.

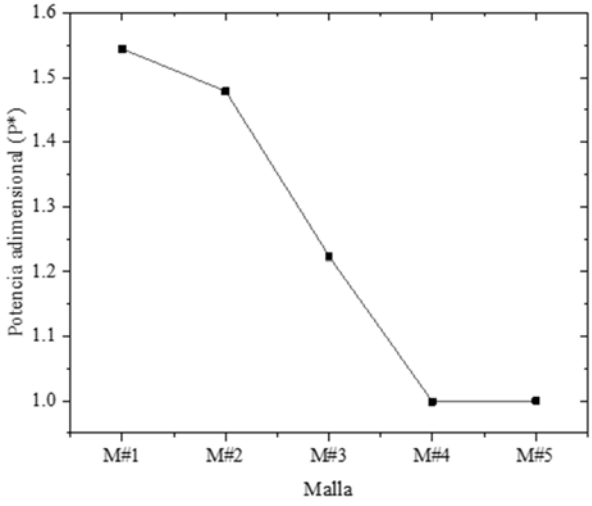


FIGURA 4. Análisis de independencia de malla

Se puede observar que P* presenta cambios con respecto al número de elementos hasta la Malla #4. La discrepancia de los valores de P* entre la malla considerada independiente y la malla más densas son inferiores al 3%. Con base en este análisis, la malla computacional independiente es la que tiene 1,086,316 elementos.

3.1. Validaciones de consumo de energía

Para validar las simulaciones numéricas, en la Fig. 5 se muestra las medidas experimentales de potencia eléctrica con la barra de desviación estándar (SD) y los valores numéricos de potencia, de las simulaciones. Se observa que la mayoría de los valores de potencia extraídos de las simulaciones están en el rango de la SD experimental. En general, los resultados numéricos obtenidos muestran una buena descripción de las medidas de potencia eléctrica, con errores relativos medios entre simulaciones y experimentos del 4.81%. Esto indica que el modelo computacional propuesto resulta adecuado para representar la hidrodinámica del reactor electroquímico analizado.

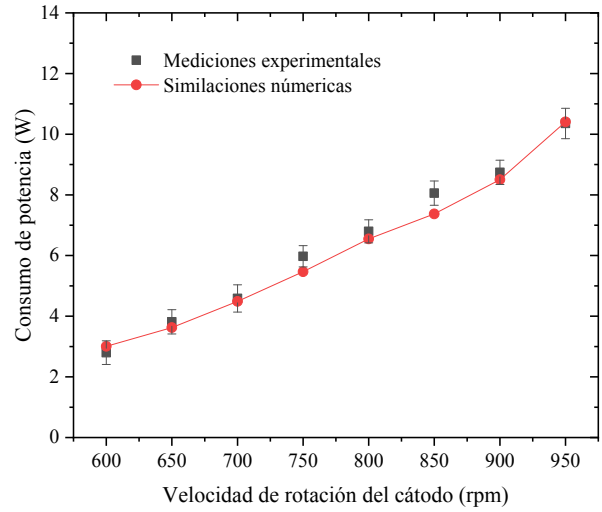


FIGURA 5. Valores de potencia numéricos vs experimentales

El método eléctrico empleado resulta ser un método adecuado para medir la potencia a velocidades de agitación relativamente altas, ya que se puede implementar de manera sencilla y con un bajo costo para medir la caracterizar sistema de agitación.

5. CONCLUSIONES

Se caracterizó experimentalmente el consumo de potencia de un reactor electroquímico de cilindros concéntricos. La

metodología implementada para medir la potencia mostró ser un método sencillo y con un bajo costo para medir la caracterizar sistema de agitación que permite validar adecuadamente las simulaciones CFD del reactor.

AGRADECIMIENTOS

Alejandra Manuela Vengoechea Pimienta agradece al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías por la beca de estudios de posgrado.

REFERENCIAS

[1] G. Ascanio, B. Castro, and E. Galindo, "Measurementof powerconsumption in stirred vessels-areview," *Chem. Eng. Res. ami Des.*, vol. 3, no. 1, pp. 10–27, 2004, [Online]. Available: https://medium.com/@arifwicaksanaa/pengertian-use-case-a7e576e1b6bf

[2] M. Berzosa Jiménez and M. E. Molina Córdoba, "Determinación de modelos para evaluar el consumo de potencia en tanques agitados para soluciones pseudoplásticas," *Rev. Ing.*, vol. 20, no. 1–2, pp. 51–65, 2011, doi: 10.15517/ring.v20i1-2.7265.

[3] D. R. Gabe and F. C. Walsh, "The rotating cylinder electrode: a review of development," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 13, no. 1, pp. 3–21, 1983, doi: 10.1007/BF00615883.

[4] C. T. J. Low, C. Ponce de Leon, and F. C. Walsh, "The Rotating Cylinder Electrode (RCE) and its Application to the Electrodeposition of Metals<xref ref-type="fn" rid="fn1"/>," *Aust. J. Chem.*, vol. 58, no. 4, pp. 246–262, 2005, [Online]. Available: https://doi.org/10.1071/CH05034

[5] H. Masuda, T. Horie, R. Hubacz, M. Ohta, and N. Ohmura, "Prediction of onset of Taylor-Couette instability for shear-thinning fluids," *Rheol. Acta*, vol. 56, no. 2, pp. 73–84, 2017, doi: 10.1007/s00397-016-0987-7.

[6] D. . Brown, "The measurement of fermentor power input," 1997.

[7] Caframo Lab Solutions, "Compact Digital Stirrer User Manual Reversing Digital Stirrer User Manual."

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-164

Degradación de Atrazina por *Pycnoporus cinnabarinus* utilizando *O. ficus indica* como cosustrato

A. L. Bastida Murrieta, D. A. Moreno Esquivel, C. E. Manjarrez Montoya, O. Ortiz Sánchez, H. H. León Santiesteban y M. M. González-Brambila*

Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco
Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, C.P. 02200 Delegación Azcapotzalco · Ciudad de México, Distrito Federal, México.

Autor de Correspondencia: González Brambila, M. M. (e-mail: margarita.gonzlezbrambila@gmail.com)

RESUMEN La atrazina es uno de los plaguicidas más empleados a nivel mundial, y uno de los más tóxicos para el ser humano, la flora y fauna. Por ello, EE. UU. y la Organización Mundial de la Salud (OMS) decretaron como límites máximos permisibles en agua potable 5 y 2 µg/L respectivamente. Adicionalmente la OMS en 2008 fijó que el límite máximo de intermediarios de atrazina 100 µg/L.

En México, debido a una normatividad laxa con respecto al uso de la atrazina, este herbicida se ha acumulado paulatinamente en mantos acuíferos y suelos mexicanos con el paso del tiempo.

En el presente trabajo se presentan los resultados de un diseño de experimentos para observar la toxicidad de la atrazina sobre *Pycnoporus cinnabarinus* en presencia de *O. ficus indica* como cosustrato. El estudio se desarrolló a distintas concentraciones de este agroquímico; además se analizó el consumo de azúcares reductores por parte de este microorganismo, así como la producción de biomasa.

Como parte del estudio se adaptó el microorganismo a crecer a distintas concentraciones de atrazina, hasta 5000 ppm, obteniendo una producción de biomasa de hasta 4.30 g/L en siete días, y un consumo de azúcares reductores de 98.88 %. Posteriormente se llevó a cabo un diseño de experimentos con el software Minitab 19, el cual arrojó 30 experimentos con 2 repeticiones cada uno. Se realizaron los 60 experimentos y se observó una mayor producción de biomasa después de siete días, cuando se añade 1.84 % de *O. ficus indica* al medio de cultivo, y se mantiene la temperatura a de 32.86°C. Bajo estas condiciones se alcanzó una producción de biomasa mayor a10.644 g/L y un consumo de azúcares reductores de 96.40 %.

Con los resultados obtenidos podemos decir que, el microorganismo soporta la alta concentración de atrazina y crece satisfactoriamente a las condiciones mencionadas, después de su adaptación.

PALABRAS CLAVE: Atrazina, herbicida, cosustrato, biomasa.

1. Atrazina

La atrazina, ver figura 1, es un herbicida selectivo que se aplica a los suelos de cultivo, se absorbe por las raíces o las hojas de las hierbas indeseadas y se aplica antes o después de que germine la maleza. En el ámbito mundial, el herbicida se introdujo en 1958, pero su utilización se ha incrementado constantemente desde hace 50 años [1]. El uso de la atrazina empezó en México en 1975 [2] y existen diversas empresas productoras.

La exposición a la atrazina puede producir reacciones de irritación, alteraciones en las funciones de algunos órganos, problemas de reproducción, alteración en los niveles hormonales e incluso defectos de nacimiento en seres humanos [3]. Asimismo, la Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) determinó que

existe evidencia de carcinogenicidad del herbicida en animales, más no en seres humanos [4].

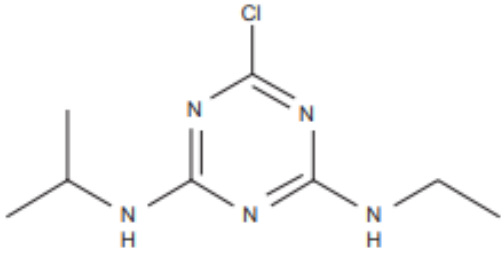


FIGURA 1. Molécula de atrazina ($C_8H_{14}ClN_5$) [5]

1.1. Métodos empleados en la degradación de Atrazina.

Las transformaciones que sufre la atrazina pueden estar originadas por procesos de degradación bióticos y abióticos como fotólisis, oxidación, hidrólisis y biodegradación, que conducen a la desalquilación de los grupos etilamino y propilamino, la descloración y la hidroxilación [6].

1.2. Microorganismos degradadores de Atrazina.

Los primeros microorganismos aislados en la década de los 90´s, con capacidad para crecer en medios contaminados con atrazina, degradaban parcialmente el herbicida mediante desalquilaciones y desaminaciones que liberan las cadenas laterales, sin deshalogenar o romper el anillo s-triazina [7, 8]. Desde 1994 han sido aisladas y caracterizadas bacterias capaces de mineralizar la atrazina [9], es decir, convertirla en compuestos inorgánicos. La atrazina es utilizada preferentemente por los microorganismos como fuente de nitrógeno debido al estado totalmente oxidado de los carbonos del anillo s-triazina [10, 11], las cadenas laterales N-alquilo pueden también utilizarse como fuente de carbono [12].

1.3. Pycnoporus cinnabarinus.

Entre los microorganismos de la madera, los hongos de pudrición blanca son los descomponedores de lignina más importantes. La lignina se degrada por la acción de enzimas oxidativas extracelulares comúnmente conocidas como ligninasas. Estos hongos son los que más producen: lignina peroxidasa (LiP), manganeso peroxidasa (MnP) y lacasas (fenoloxidasas). Las enzimas ligninolíticas también oxidan diversos contaminantes ambientales, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, los clorofenoles y los colorantes aromáticos [13].

1.4. Utilización de *O. ficus indica* como cosustrato.

La habilidad de los hongos filamentosos para degradar la atrazina puede ser atribuida a su sistema de degradación de pectina. *O. ficus indica* también se compone de pectinas, el componente principal de las pectinas es una cadena lineal compuesta por unidades de ácido α-D-galacturónico conectadas por enlaces glucosídicos (1→4). Sin embargo, la introducción de estos microorganismos como potenciales biorremediadores de contaminantes, requiere su adaptación a los componentes bióticos y abióticos presentes en el medio [14]. En este sentido, es necesario comprender la relación entre la biodegradación de plaguicidas y los cambios en las características fisicoquímicas del ambiente.

2. METODOLOGÍA

2.1. Pretratamiento de los residuos de *O. ficus indica*

Para utilizar los residuos de *O. ficus indica* se eliminó la humedad en una estufa a 60 °C, durante 5 días. Las espinas de *O. ficus indica* secas se trituraron y se tamizaron a un tamaño de partícula de 150 µm. En la siguiente figura se muestra el cosustrato antes de tratar (A) y después de su secado y molienda (B).

FIGURA 2. Cosustrato (*O. ficus indica*), A) Residuo de *O. ficus indica* seco, B) Harina de *O. ficus indica* tamaño de partícula: 150 *µ*m.

2.2. Resiembra y propagación de *P. cinnabarinus.*

Para contar con la biomasa necesaria de *P. cinnabarinus* para llevar a cabo los experimentos posteriores, se realizó la resiembra de *P. cinnabarinus* en tubos de agar en medio de cultivo cuya composición se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1. Composición del medio de cultivo para resiembra de *P. cinnabarinus* en medio sólido Extracto de Malta.

Componente	Concentración g/L
Glucosa	10
Extracto de levadura	3
Extracto de Malta	3
Bacto triptona	5
Agar	20

2.3. Adaptación de *P. cinnabarinus*.

Una vez que se comprobó que *P. cinnabarinus* es resistente a la presencia de atrazina, se inició el proceso de adaptación de la cepa. Este se llevó a cabo tomando muestras de la siembra contaminada con 100 ppm de atrazina, después de 7 días de crecimiento, se sembró nuevamente en un medio líquido Extracto de Malta, previamente esterilizado y contaminado con 200 ppm, procedimiento que se llevó a cabo repetidamente hasta llegar a 5000 ppm de atrazina.

Todas estas pruebas se llevaron a cabo por triplicado. Posteriormente se realizó la cuantificación de biomasa por medio de la técnica de peso seco.

2.4. Crecimiento de *P. Cinnabarinus* en presencia de cosustrato y Atrazina.

Se realizaron las pruebas de crecimiento de *P. cinnabarinus* en presencia de distintas concentraciones de cosustrato (5, 10 y 20 g/L), y diferentes concentraciones de atrazina (1000, 2000 y 5000 ppm). Cabe resaltar que estos experimentos se llevaron a cabo con las cepas adaptadas a crecer a las mayores concentraciones de atrazina (5,000 ppm). Todos estos experimentos se realizaron a temperatura constante de 30 °C, 150 rpm, por siete días. En la tabla 2 se resumen los experimentos realizados en esta sección. El crecimiento de la biomasa se midió por la técnica analítica de peso seco.

TABLA 2. Experimentos para observar la degradación de Atrazina en presencia de cosustrato

EXPERIMENTO	Concentración de Atrazina (ppm)	Concentración de cosustrato (g/L)
DLAC₁ a/b	1000	0.5
DLAC₂ a/b	2000	0.5
DLAC₃ a/b	5000	0.5
DLAC₄ a/b	1000	1.0
DLAC₅ a/b	2000	1.0
DLAC₆ a/b	5000	1.0
DLAC₇ a/b	1000	2.0
DLAC₈ a/b	2000	2.0
DLAC₉ a/b	5000	2.0

2.5. Diseño de experimentos para pruebas de *P. cinnabarinus* en presencia de distintas concentraciones de atrazina y cosustrato.

Se realizó un diseño estadístico de experimentos (DOE), para encontrar algunas de las condiciones óptimas de degradación de atrazina, la agitación se mantuvo constante en 150 rpm, por 7 días.

Para realizar el diseño de experimentos se consideraron 3 variables y 3 niveles en cada una de ellas.

- Temperatura: 25, 35 y 45°C
- Concentración de atrazina: 1000, 3000 y 5000 ppm
- Concentración de cosustrato: 0.5, 1.0 y 1.5 %

El diseño de experimentos se llevó a cabo utilizando el software Minitab 19, el cual arrojó un total de 30 experimentos con una réplica de cada una, sumando un total de 60 experimentos, variando cada una de las variables predefinidas

2.6. Técnicas analíticas

Peso seco

La determinación de biomasa se llevó a cabo filtrando la biomasa con una bomba de vacío y luego colocándola en papel filtro con tamaño de poro de 0.45 µm, previamente secado en estufa, con un peso conocido. Cada papel filtro con la biomasa obtenida se secó durante 7 días a 60 °C hasta alcanzar un peso constante. El peso de biomasa seca se obtuvo restando el peso obtenido menos el peso del papel filtro sin biomasa.

Azúcares reductores

La determinación de azúcares reductores se llevó a cabo mediante el método del ácido 3,5-Dinitrosalicílico (DNS) [15], utilizando un espectrofotómetro de UV-Vis, marca: PerkinElmer, modelo: lambda 45. La curva de calibración se preparó utilizando glucosa, ver figura 3.

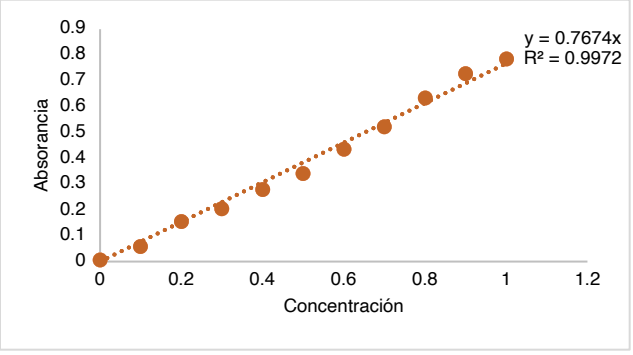


FIGURA 3. Curva de calibración de Glucosa

3. RESULTADOS

3.1. Adaptación de la cepa de *P. cinnabarinus* en medio líquido contaminado con Atrazina

En la figura 4 se muestra la producción de biomasa después de siete días de crecimiento, en tres medios de cultivo contaminados con distintas concentraciones de atrazina (1000, 2000 y 5000 ppm). En esta figura se observa que el crecimiento obtenido, en los tres casos, fue menor en las cepas no adaptadas que en las adaptadas.

Como se puede observar, la diferencia en el crecimiento a las tres concentraciones de atrazina fue mínima, tanto en el caso de la cepa no adaptada como con la cepa adaptada. Sin embargo, el incremento en la tasa de crecimiento entre la cepa adaptada y la no adaptada fue cercana al 90 %. Esto puede deberse a que la cepa adaptada presenta una activación de los genes que inducen la producción de las enzimas capaces de romper los enlaces de la atrazina.

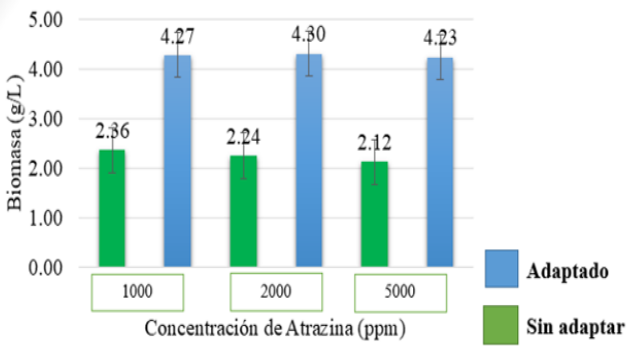


FIGURA 4. Crecimiento de *P. cinnabarinus* en medio líquido contaminado con atrazina, con la cepa no adaptada y la cepa adaptada previamente.

3.2. Azúcares residuales en medio de cultivo contaminado con atrazina

En la figura 5 se muestran los resultados experimentales del análisis de la glucosa residual encontrada en el medio de cultivo después de siete días. En ésta se observa que, a mayor concentración de atrazina, la concentración de azúcares reductores es menor en el medio de cultivo. Esto se puede deber a que *P. cinnabarinus* requiere una mayor cantidad de energía para crecer en medios contaminados con atrazina, y que mientras mayor es la concentración de ésta, los requerimientos energéticos son mayores.

En la misma figura se observa también que la cepa no adaptada consume mayor cantidad de azúcares reductores que la adaptada. Además, el consumo de glucosa en un medio sin atrazina (blanco) es prácticamente igual al consumo de la cepa adaptada creciendo en el medio contaminado con 1000 ppm de atrazina.

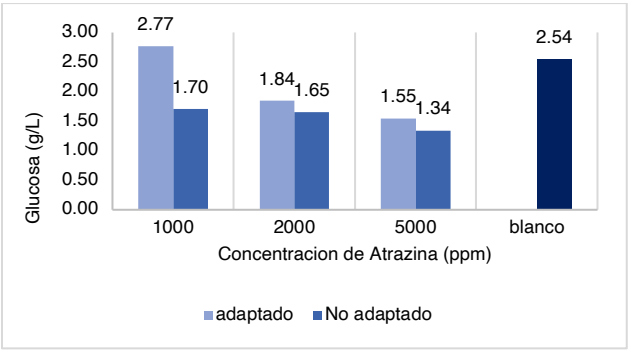


FIGURA 5. Azúcares residuales al finalizar el crecimiento de *P. cinnabarinus* en medio líquido con distintas concentraciones de atrazina

3.3. Crecimiento de *P. cinnabarinus* en medio líquido con co-sustrato y atrazina

En la figura 6 se muestran los resultados experimentales del crecimiento de *P. cinnabarinus* (cepa adaptada) en medios de cultivo con distintas concentraciones de co-sustrato (*O. ficus indica*).

En esta figura se observa que al aumentar la concentración de cosustrato disminuye la producción de biomasa, en las tres distintas concentraciones de atrazina trabajadas. Además, se observa un ligero decremento en la producción de biomasa al aumentar la concentración de atrazina en el medio de cultivo. En cuanto a la producción de biomasa, el cosustrato utilizado no tiene un efecto positivo.

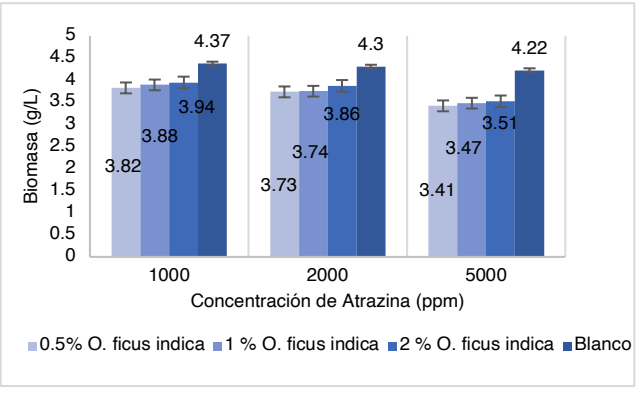


FIGURA 6. Crecimiento de *P. cinnabarinus* en medio líquido con Atrazina y cosustrato (*O. ficus indica*).

3.4. Azúcares residuales en medio de cultivo con atrazina y cosustrato

En la figura 7, se muestran los resultados experimentales de la concentración de los azúcares residuales, obtenidos

después de dejar crecer *P. cinnabarinus* en medios de cultivo líquidos a diferentes concentraciones de atrazina y cosustrato.

En esta figura se observa que la adición del cosustrato al medio de cultivo disminuye considerablemente el consumo de glucosa, probablemente porque *P. cinnabarinus* consume el cosustrato en lugar de la glucosa.

3.5. Análisis estadístico del crecimiento de biomasa

En este estudio se evaluó el impacto sobre la degradación de atrazina de tres variables (temperatura, concentración de atrazina y concentración de cosustrato) mediante el DOE, en los tres niveles seleccionados para cada una (25, 35 y 45 °C; 1,000, 2,000 y 5,000 ppm de atrazina; y 0.5, 1.0 y 2.0 % p de cosustrato).

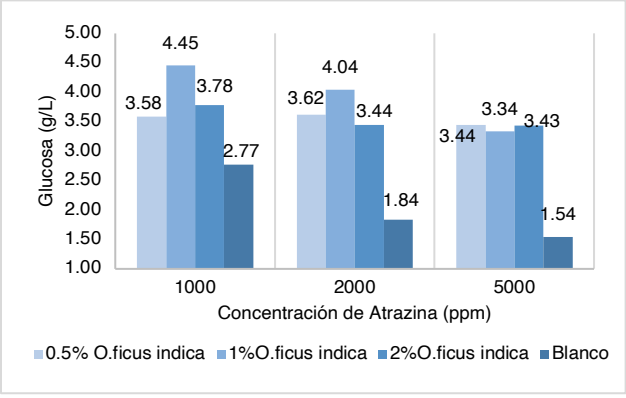


FIGURA 7. Azúcares residuales de crecimiento de *P. cinnabarinus* en medio líquido con Atrazina y cosustrato (*O. ficus indica*).

En la figura 8 se muestra la gráfica de superficie de respuesta de la producción de biomasa con respecto a la temperatura y a la concentración de atrazina, y en la figura 9 se presenta la gráfica de contorno correspondiente. En estas figuras se observa claramente que a temperaturas entre 30 y 35 °C se obtiene un crecimiento mucho mayor del microorganismo, independientemente de la concentración de atrazina en el medio de cultivo.

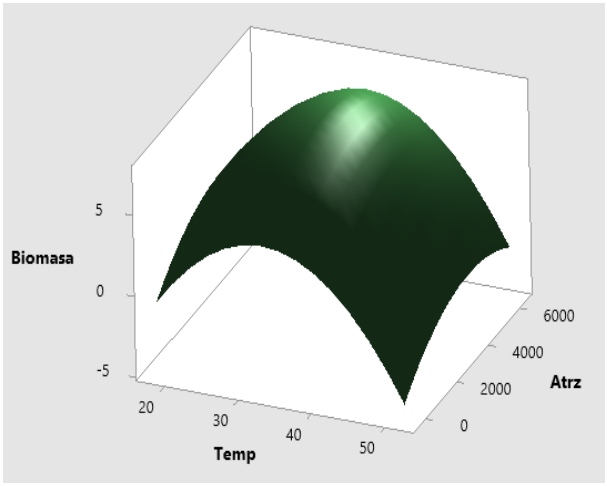


FIGURA 8. Gráfica de superficie de respuesta del crecimiento de *P. cinnabarinus* a distintas condiciones de Temperatura, [Atrazina] y [Cosustrato].

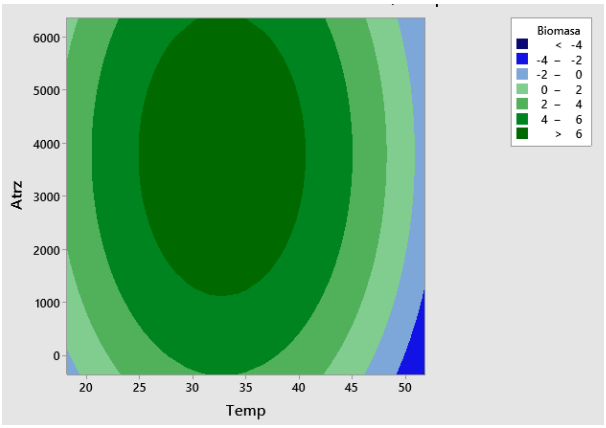


FIGURA 9. Gráfica de contorno del crecimiento de *P. cinnabarinus* a distintas condiciones de Temperatura, [Atrazina] y [Cosustrato].

4. CONCLUSIONES

La metodología para adaptar *P. cinnabarinus* a crecer en medios contaminados con atrazina permite obtener una cepa capaz de crecer en medios altamente contaminados y reproducirse de forma eficiente, alcanzando una producción de biomasa 90 % mayor que la de la cepa sin adaptar.

La presencia de *O. ficus indica* en el medio de cultivo como cosustrato no tiene efecto sobre el crecimiento de *P. cinnabarinus*. Sin embargo, disminuye el consumo de glucosa considerablemente, por lo que sí puede observarse un efecto; es posible que el microorganismo consuma el cosustrato antes que la glucosa.

4.1. Trabajo futuro

Se realizará el análisis de concentración de atrazina para cada uno de los experimentos realizados, por medio de cromatografía de líquidos de alta presión.

REFERENCIAS

[1]. Golla V., Nelms J., Taylor R. y Mishra S. (2011). Pesticide concentrations in drinking water from farm homes: Variation between community water supply and well water. J. Environ. Sci. Eng. 5, 955-961.

[2]. SAGARPA (2007). Anteproyecto de Modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-032-FITO-1995. Por la que se establecen los requisitos y especificaciones fitosanitarios para la realización de estudios de efectividad biológica de plaguicidas agrícolas y su dictamen técnico. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación.

[3]. ATSDR (2003). Reseña Toxicológica de la Atrazina. Agencia para Sustancias Toxicas y Registro de Enfermedades. Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EUA.

[4]. USEPA (2003). Interim Reregistration Eligibility Decision for Atrazine. United States Environmental Protection Agency. Washington, D.C. 285 p.

[5]. Sene, L.; Converti, A.; Ribeiro Secchi, G.; García Simao, R. (2010). New aspects on atrazine biodegradation. Brazilian Archives of Biology and Technology 53, 2, 487-496.

[6]. Rocio, U. V. (2016). Determination of triazine herbicides and their metabolites in the marine environment. Tesis de Grado en Química.

[7]. Mulbry W.W. (1994). Purification and characterization of an inducible s-triazine hydrolase from *Rhodococcus corallines* NRRL B-15444R. Appl Environ Microbiol. 60, 613-618.

[8]. Shao Z.Q. y Behki R. (1995). Cloning of the genes for degradation of the herbicides EPTC (S-ethyl dipropylthiocarbamate) and atrazine from *Rhodococcus sp. strain TE1*. Appl. Environ. Microbiol. 61, 2061-2065.

[9]. Yanze-Kontchou C. y Gschwind N. (1994). Mineralization of the herbicide atrazine as a carbon source by a *Pseudomonas strain*. Appl. Environ. Microbiol. 60, 4297-302.

[10]. Mandelbaum R.T., Wackett L.P. y Allan D.L. (1995). Isolation and characterization of a *Pseudomonas sp*. that mineralizes the s-triazine herbicide atrazine. Appl. Environ. Microbiol. 61, 1451-1457.

[11]. Struthers J.K., Jayachandran K. y Moorman T.B. (1998). Biodegradation of atrazine by Agrobacterium radiobacter J14a and use of this strain in bioremediation of contaminated soil. Appl. Environ. Microbiol. 64, 3368-3375.

[12]. Shapir N., Mongodin E.F., Sadowsky M.J., Daugherty S.C., Nelson K.E. y Wackett L.P. (2007). Evolution of catabolic pathways: genomic insights into microbial s-triazine metabolism. J Bacteriol. 189, 674-682.

[13]. Mester, T. and M. Tien (2000) Oxidation mechanism of ligninolytic enzymes involved in the degradation of environmental pollutants. International biodeterioration & biodegradation. 46(1): p. 51-59.

[14]. Sutherland T., (2004), Enzymatic Bioremediation: From Enzyme Discovery to Applications, Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology, v. 31, 817–821.

[15]. Malainine, M.E., et al. (2003) Structure and morphology of cladodes and spines of *Opuntia ficus-indica.* Cellulose extraction and characterization. Carbohydrate Polymers. 51(1): p. 77-83

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-166

Hidrodesulfuración de fracciones de gasóleo primario utilizando un catalizador trimetalico

E. AREVALO-BASAÑEZ[1]; J. ESCOBAR AGUILAR[2]; L. ALVAREZ-CONTRERAS[3]; R. MAYA YESCAS[1], R. HUIRACHE-ACUÑA[1]

[1]Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Morelia, Michoacán 58060, México.

[2]Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, San Bartolo Atepehuacan, G.A. Madero, Cd. de México, 07730, México.

[3]Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, C.P. 31136, México.

Autor de Correspondencia: Edgar (1024195f@umich.mx).

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) de fracciones de gasóleo ligero primario (GLP), utilizando un catalizador trimetálico a base de NiMoW/ γ -Al_2O_3. Se evalúo la actividad catalítica y la selectividad del sistema utilizando 3 fracciones obtenidas en la destilación de GLP, que contienen diferentes concentraciones de azufre. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable por lotes, operando a condiciones de temperatura y presión similares a las utilizadas en sistemas de hidrotratamiento a escala industrial. La incorporación de las fases activas se realizó por el método de impregnación incipiente por llenado de poro, manteniendo una concentración de 2.5 % en peso de NiO, 6 % en peso de MO_3 y 9.7 % WO_3 en el catalizador. La caracterización del soporte y catalizador preparado fue llevada a cabo mediante las siguientes técnicas: Fisisorción de N_2, Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia Raman y Reflectancia Difusa UV-VIS.

PALABRAS CLAVE: Catalizadores trimetálicos soportados, gasóleo ligero primario, hidrodesulfuración.

1. Introducción

La creciente demanda del mercado de combustible ultralimpio para el transporte en muchos condados, combinada con los mayores contenidos de azufre en las reservas de petróleo crudo y el creciente consumo de combustibles para el transporte, representan un problema económico y operativo significativo. Desafío para la industria de la refinería de petróleo. Hoy en día, el mercado mundial de destilados medios está aumentando constantemente, mientras que la calidad de las corrientes de alimentación disponibles está disminuyendo drásticamente. Es posible que sea necesario procesar materias primas o incluso materias primas alternativas para satisfacer el volumen adicional de combustible ultralimpio necesario para el transporte. En este sentido, las reacciones de hidrotratamiento (HDT) juegan un papel importante no solo en la reducción de la contaminación ambiental sino también en el proceso de mejora de la materia prima de baja calidad. En el que se deben considerar una serie de variables como la formulación del catalizador, las condiciones de operación y la calidad de la alimentación (es decir, concentraciones y tipo de aromáticos, compuestos que contienen S y N, su reactividad, efectos inhibidores, etc.) para producir ultra- combustible de transporte limpio [1]. De hecho, las propiedades de la materia prima dependen marcadamente de sus fuentes (es decir, la ubicación, el corte de destilación y los componentes de la mezcla) y juegan un papel importante en la

selección de las condiciones operativas para producir combustible de transporte con contenido ultrabajo de azufre. en un catalizador de hidrotratamiento específico [2,4]. Los catalizadores para el hidrotratamiento se basan principalmente en Co-promovido por Ni (o Sulfuro de Mo (o W)) soportado sobre alúmina o sílice-alúmina. Está ampliamente aceptado que los átomos promotores (es decir, Co o Ni) están ubicados en los bordes de la estructura MoS_2 (o WS_2), de acuerdo con el modelo de fase propuesto por Topsøe y colaboradores [5, 6], y también que Ni- Los catalizadores de sulfuro de Mo promovidos (o W) favorecen la vía de hidrogenación en relación con los catalizadores de sulfuro de Mo promovidos por Ni Catalizador de sulfuro de Mo, que facilita la escisión del enlace C-S (vía de desulfuración directa). Este comportamiento catalítico diferente y también la dependencia de los parámetros aparentes de Arrhenius en la formulación del catalizador se atribuyó a la mayor proporción del borde Mo (o W) para los catalizadores promovidos con Ni y la ventaja S para el catalizador de sulfuro de Mo copromovido. [7]. Se han dedicado considerables esfuerzos a profundizar en la influencia de diferentes factores como la naturaleza de la fase activa [8, 10], el método de síntesis del catalizador [11, 12] y el efecto soporte [13, 14] para desarrollar catalizadores de hidrotratamiento. aguas profundas altamente activas y estables capaces de producir combustible de transporte ultra limpio en condiciones operativas relativamente suaves. La preparación de catalizadores de hidrotratamiento se realiza normalmente mediante impregnación seca o húmeda, en la que se deposita una solución acuosa que contiene Ni (o Co) promotor y Mo (o W) sobre el Soporte de Al_2O_3 o SiO_2–Al_2O_3 con propiedades texturales apropiadas (área superficial BET entre 180 y 250 m^2 g^{-1} y aproximadamente 80% del volumen total de poros con distribución de tamaño de poros entre 80 y 120 A), resistencia mecánica y forma geométrica adecuadas. Después del proceso de calcinación, el precursor del óxido del catalizador se presulfura para convertirlo en sulfuro de Ni(o Co)-Mo(o W) [15]. Cualquier método alternativo de preparación de catalizadores (p.ej., tecnología STARS) o formulación de catalizadores (p. ej., catalizador NEBULA) ha mejorado significativamente el rendimiento del catalizador HDT [16].

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso diseñado para reducir el porcentaje de azufre que se encuentra en las fracciones del petróleo, que se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y un catalizador. Las regulaciones ambientales en muchos países exigen combustibles de transporte más "amigables" con un contenido de azufre más bajo (10 ppm en diesel de azufre ultrabajo) [17, 18].

El contenido de azufre en los combustibles es motivo de preocupación porque, durante la combustión, se convierte en SOx, lo que contribuye a la lluvia ácida; por lo tanto, a medida que los niveles de azufre disminuyen más allá de cierto punto, los beneficios para la salud y el medio ambiente aumentan considerablemente.

Como resultado, la investigación relacionada con la producción de Ultra Low Sulphur Diesel (ULSD) ha ganado el interés de la comunidad científica en todo el mundo [18]. El interés renovado de la investigación en ULSD está relacionado con la necesidad de tener una mejor comprensión de los factores que afectan el HDS profundo del diesel hasta niveles bajos de azufre. Los desafíos en la producción de combustibles de azufre ultrabajo de una manera económicamente viable son uno de los principales objetivos de las refinerías para mejorar las tecnologías existentes y desarrollar nuevas tecnologías, incluidos catalizadores, procesos y reactores. El desarrollo y aplicación de catalizadores más activos y estables es una de las opciones más deseadas, ya que con ello se puede mejorar la productividad y aumentar la calidad del producto sin impactos negativos en el capital de inversión. Uno de los procedimientos para HDS y HDN, en el que se basa esta propuesta de proyecto de investigación, es el incremento de la actividad catalítica mediante la formulación de mejores catalizadores. En la síntesis de un catalizador heterogéneo es de gran importancia definir el tipo y características del material soporte y las fases activas que se incorporarán.

Posteriormente en 2021 Fouad K Mahd et al. informaron el efecto sobre la actividad catalítica de la inserción de tungsteno metálico (W) en W-Mo-Co trimetálico soportado en un catalizador heterogéneo de gamma-alúmina (γ-Al_2O_3) utilizado para la hidrodesulfuración (HDS) en una refinería de petróleo. Se sintetizaron un catalizador

bimetálico $Co_5Mo15/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y un catalizador trimetálico $Co_5Mo_{14}W1/\gamma\text{-}Al_2O_3$ usando impregnación de humedad incipiente. El catalizador trimetálico $Co_5Mo_{14}W_1/\gamma\text{-}Al_2O_3$ sintetizado mostró un mejor rendimiento catalítico, con un 88 % de hidrodecapado de azufre basado en una reacción HDS de nafta de petróleo en comparación con el 82 % del catalizador bimetálico $Co_5\text{-}Mo_{15}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ γ bajo las mismas condiciones operativas. condiciones a una presión de 11,5 bar, una temperatura de 598o K y un tiempo de reacción de 3 h. Esta actividad catalítica mejorada se puede atribuir a la presencia de tungsteno que aumenta el número de sitios metálicos en la superficie de reacción del catalizador [19].

Se ha reportado el desarrollo de procesos de desulfuración con el uso de solventes, zeolitas y una ruta catalítica [20], siendo esta última el principal motor del proceso. hidrotratamiento catalítico [21], con formulaciones de metales de transición como molibdeno (Mo), tungsteno (W), cobalto (Co), níquel (Ni) y hierro (Fe), que tienen alta actividad contra otros elementos.

Los catalizadores utilizados actualmente solo cubren 1/5 de la actividad requerida para cumplir con las regulaciones ambientales y son susceptibles de degradación térmica, química o mecánica, envenenamiento por fuerte adsorción en sitios activos e incrustaciones de metales y carbono en altas concentraciones, lo que conduce a un uso ineficiente del crudo a ser hidrotratado [22, 23]. De los compuestos presentes en el crudo, los aromáticos de azufre son conocidos como componentes orgánicos refractarios, debido a su bajo coeficiente de transferencia de masa, alto punto de ebullición y alto peso molecular, lo que provoca cierta resistencia a la remoción [24]. El proceso HDS tiene buenos rendimientos en la remoción de tioles, sulfuros y sulfuros cíclicos [25], pero tiene un bajo rendimiento en la remoción de tiofenos, por lo que uno de los principales retos del HDS es lograr una remoción significativa de estos compuestos refractarios,especialmente los sustituidos con alquilo como el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), para cumplir con los requisitos mínimos de contenido de azufre. Esto lleva al desarrollo de diferentes rutas químicas como: desulfuración directa (DDS), hidrogenación (HYD) e isomerización (ISO) entre otras [26].

En el presente estudio, se utilizó gasóleo primario, un reactor por lotes que incluye calentamiento y enfriamiento mediante el uso de un catalizador fresco a menudo se queja de que no es adecuado para el estudio cinético. Sin embargo, un calentamiento y enfriamiento relativamente rápidos en relación con el período de reacción y una energía de activación suficientemente grande de HDS moderan el problema de la dificultad para definir el tiempo de reacción exacto. El catalizador $NixMoW/\gamma\text{-}Al_2O_3$ El precursor se preparó mediante impregnaciones secuenciales seguidas de un proceso de combustión controlado (es decir, el método de combustión basado en solución de impregnación). Luego se presulfuró y esto dio un catalizador de sulfuro de $NiMoW/\gamma\text{-}Al_2O_3$ altamente activo. Varias propiedades químicas (es decir, temperatura de ignición, reducibilidad del catalizador, dispersión de especies de óxidos metálicos.

2. METODOLOGÍA

La pseudo-boehmita es el mejor precursor durante la síntesis de gamma alúmina, porque solo la eliminación de agua por calcinación a aproximadamente 450º C se requiere. En este trabajo, la síntesis de pseudo-boehmita fue desarrollada por el método de precipitación. [27].

2.1. Síntesis del catalizador

En primer lugar, se prepara una solución acuosa de $(NH_4)6Mo_7O_{24}.6H_2O$,(6.0 wt%MoO_3), $(NH_4)6W_{12}O_{39}.xH_2O$ (9.7 wt% WO_3) y (2.5 wt% NiO) en 5 ml de agua (basado en experimentación previa). Posteriormente, la solución se incorpora al soporte de alúmina mediante el método de impregnación incipiente de llenado de poros, para lo cual se colocó el soporte impregnado en una cápsula de porcelana y se mantuvo a temperatura ambiente durante 24 h. Una vez transcurrido el tiempo, se calcinó a 500°C durante 4 h con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Finalmente, el catalizador trimetálico se etiquetó como NiMoW y se guardó en un vial [28, 29, 30]. La activación del catalizador se realizó a una temperatura de 400°C utilizando una mezcla de gas H_2S/H_2 con un flujo de Hidrógeno y un tiempo de activación de 4 h.

La reacción HDS de las corrientes primarias de gasóleo se realizó a 320°C por un periodo de 6 h, tomando muestras cada 1 hora. Se usó un cromatógrafo de gases para analizar la eliminación de azufre.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Fisisorción de N2 (BET)

En la Figura 1, se muestran las isotermas de adsorción–desorción de N_2 para el soporte γ-Al_2O_3. De acuerdo a la IUPAC, la forma de la isoterma del soporte es de tipo IV, relacionada con materiales mesoporosos. La isoterma del soporte γ-Al_2O_3 presenta histéresis del tipo H2, relacionadas con poros cilíndricos de tamaño uniforme con cuello de botella no uniformes, respectivamente.

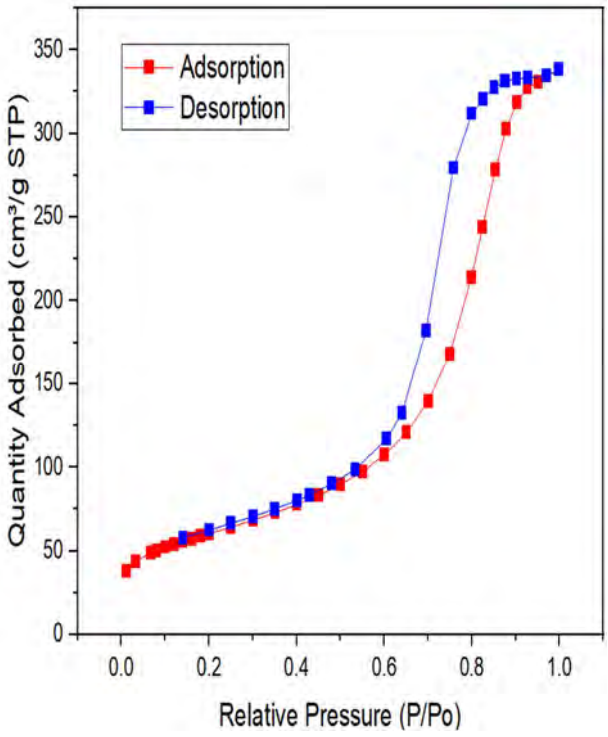


FIGURA 1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para el soporte γ-Al_2O_3

En la Figura 2, se muestra que la distribución de tamaño de poro para el soporte mesoporoso es monomodal. De forma adicional, se aprecia que el soporte convencional de alúmina, presenta un intervalo de tamaño de poros amplio entre 2-40 Å con máximo en aproximadamente 72 Å.

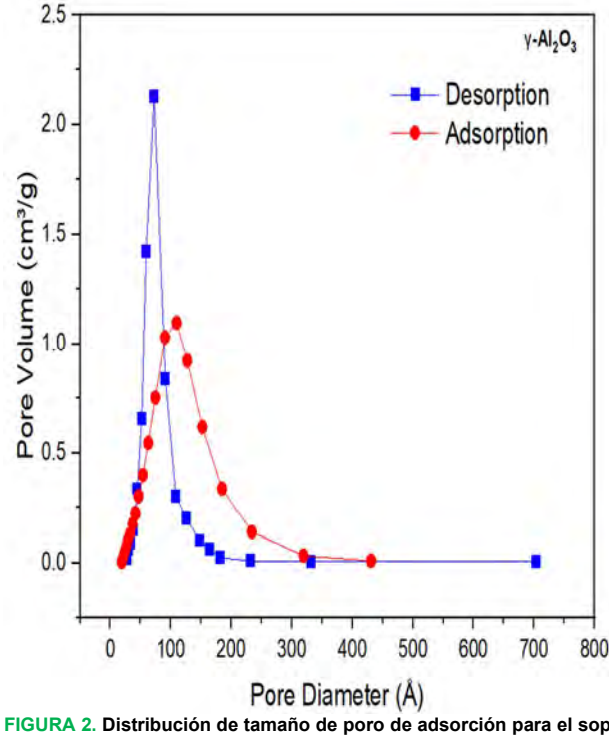


FIGURA 2. Distribución de tamaño de poro de adsorción para el soporte γ-Al_2O_3

En la Figura 3, La Figura 1 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para el catalizador NiMoW/γ-Al_2O_3. Según la IUPAC, la forma de la isoterma del catalizador es de tipo IV, relacionada con los materiales mesoporosos. La isoterma del catalizador exhibe histéresis de tipo H3, relacionada con poros en forma de hendidura de tamaño uniforme y poros en forma de hendidura no uniformes,respectivamente. [IUPAC Technical Report., 2015].

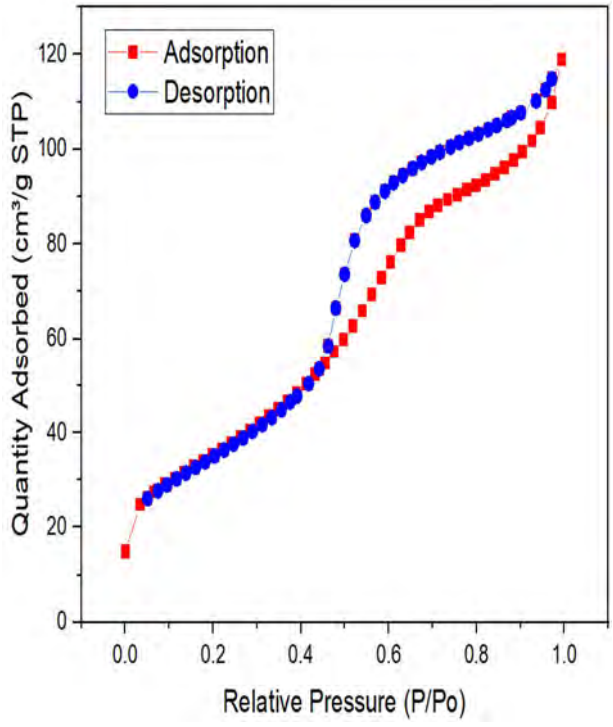


FIGURA 3. **Figura Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para el Catalizador NiMoW/γ-Al_2O_3**

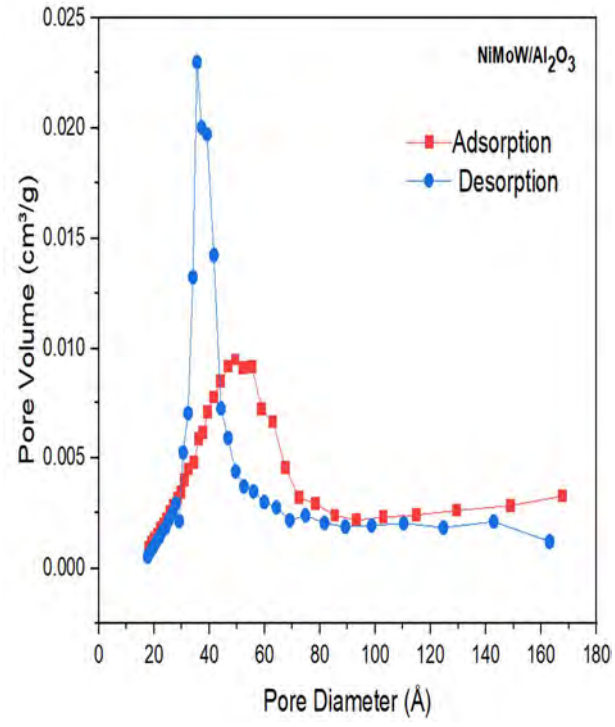


FIGURA 4. **Figura Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para el Catalizador NiMoW/γ-Al_2O_3**

En la Figura 4.4, se muestra que la distribución de tamaño de poro para el soporte mesoporoso es monomodal. De forma adicional, se aprecia que el soporte convencional de alúmina, presenta un intervalo de tamaño de poros amplio entre 18-30 Å con máximo en aproximadamente 35 Å.

3.2. Difracción de rayos X de polvos (DRX)

La difracción de Rayos X es una técnica que permite identificar fases cristalográficas presentes en un material. Con el objetivo de estudiar posibles cambios en la red cristalina en el catalizador preparado, se estudiaron en fase oxidada por la técnica DRX. En tanto que en la Figura 5 se muestra los patrones de difracción de rayos de la muestra de γ-Al_2O_3 pura tratada a 500° C y el catalizador. Se puede apreciar la presencia de una de las fases cristalinas de la alúmina, específicamente la fase gamma.

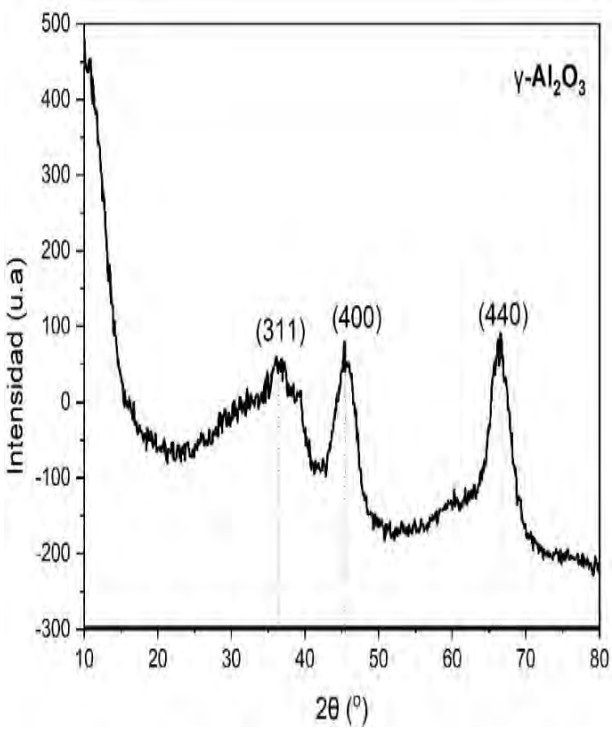


FIGURA 5. **Señales de la fase Gamma alúmina γ-Al_2O_3.**

En los difractogramas del catalizador trimetálico soportado en alúmina, no hay evidencia de reflexiones asociadas a la aglomeración de fases cristalinas de óxidos de Mo, W o Ni con tamaño superior a 50 Å, como se muestra en la Figura 6.

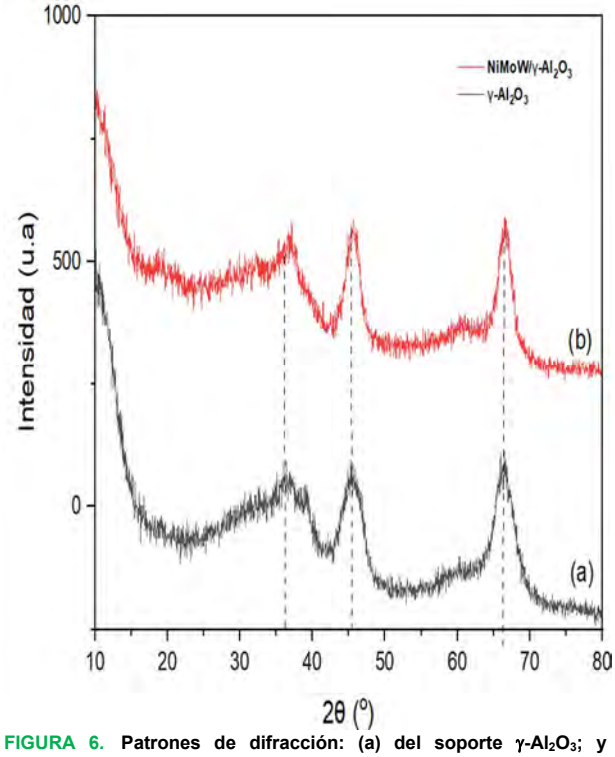


FIGURA 6. **Patrones de difracción: (a) del soporte γ-Al_2O_3; y del catalizador trimetálico: (b) $Ni_{2.5}MoW/\gamma$-Al_2O_3.**

3.3. Espectroscopía infrarroja (IR)

Los rangos de [800-1000] y [500-7500] cm-1 son característicos de los enlaces del tipo Mo=O y Mo-O-Mo, esto da indicios acerca de la presencia de óxidos Mo en los precursores.

El espectro IR presenta frecuencia Iniciando con la banda de [300-3700] cm^{-1} que corresponde al enlace O-H, lo que indica presencia de humedad en las muestras por contacto con el aire.

se ha descrito que las vibraciones de alargamiento del enlace Al-O podrían originar una banda ancha entre 1000 y 300 cm^{-1} que incluiría varias especies con modos de alargamiento asimétrico normal y de flexión de arreglos tetraédricos y octaédricos. En los materiales soportados en alúmina de esta serie, las bandas observadas entre 831 y 827 cm^{-1} podrían estar asociadas con vibraciones de alargamiento del enlace Al-O, mientras que las que aparecen entre 634 y 653 cm^{-1} podrían atribuirse a modos de flexión de enlaces O-Al-O. El espectro IR muestra las bandas características que alcanzan su punto máximo en 1385 cm^{-1} 1627 cm^{-1} 3287 cm^{-1}, 3843

cm^{-1}. sugieren la presencia de NiO como se muestra en la Figura 7.

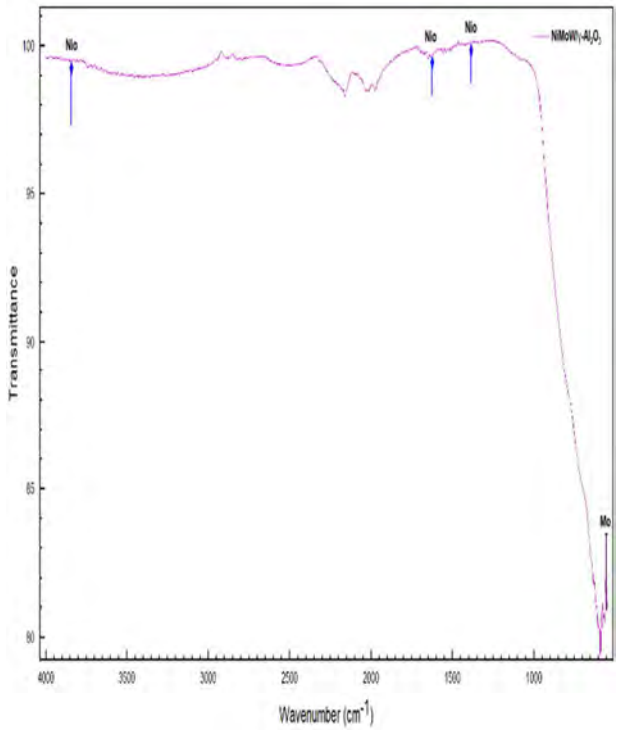


FIGURA 7. *Espectros IR del catalizador trimetálico: NiMoWγ-Al_2O_3*

3.4. Espectroscopia Raman

En la figura 8 se muestran el espectro del catalizador NiMoW/γ-Al_2O_3, en donde se observa la presencia de tres picos en el catalizador, de la banda característica de la muestra a 1000 cm^{-1}, 1030 cm^{-1}, 1078 cm^{-1}, que corresponde a NO- proveniente de la sal de níquel.

En el catalizador NiMoW/γ-Al_2O_3 muestra unas bandas correspondientes a 210 cm^{-1}, 230 cm^{-1} y 945 cm^{-1}, que corresponden a la fase cristalina de la concentración de especies Mo_7O_{24} de coordinación octaédrica (Oh). Las regiones en las que se encuentran las bandas permiten conocer los modos de vibración de los enlaces Mo-O Las bandas Raman en las regiones entre 830-970 y 890-1000 cm^{-1} son atribuidas a los modos de vibración simétrica y asimétrica del enlace terminal Mo=O, respectivamente. Las bandas 210 y 560 cm^{-1} son asignadas los modos de estiramiento simétrico Mo-O-Mo y deformación de Mo-O-Mo, respectivamente.

Las bandas características de WO_3 también están presentes en el catalizador una pequeña banda a 980 cm^{-1} correspondiente al cristal WO_3. Las bandas Raman en aproximadamente 716 y 806 cm^{-1} se asignan a los modos vibracionales de estiramiento O-W-O, mientras que las bandas cercanas a 272 y 325 cm^{-1} se relacionan con los modos vibracionales de flexión O-W-O del monoclínico WO_3.

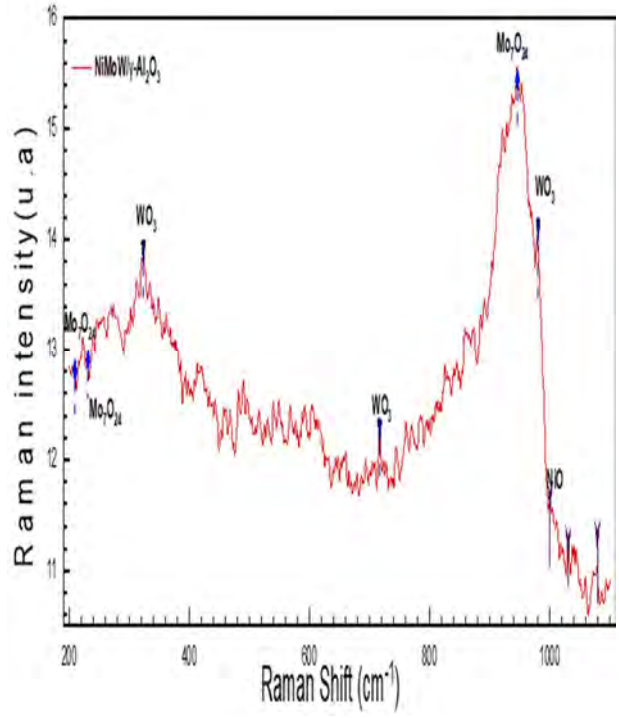


FIGURA 8. **Espectros Raman: del catalizador trimetálico: NiMoW/γ-Al_2O_3**

3.5. Reflectancia Difusa UV-VIS

En la región entre 200 nm – 290 nm se observa el borde correspondiente a la transición de transferencia de carga entre oxígeno y molibdeno $O^{2-} \rightarrow Mo_6+$ (W^{6+}), la figura aparece un hombro en la region de 280 nm - 330 nm que se asigna a especies de molibdeno octaédrico Mo(Oh). El máximo en 230 nm se asocia a especies de molibdeno octaédrico y tetraédrico, presente en el catalizador.

Como se muestra en la Figura 9 en la zona de 300 nm a 800 nm, las bandas asignadas en

395 nm o 635 nm para especies de níquel octaédrico Ni(Oh) o níquel tetraédrico Ni(Th) respectivamente, se ha identificado la presencia de níquel tetraédrico en el catalizador convencional. Se sabe que el Ni(Th) o Mo(Th)

da lugar a especies fuertemente unidas al soporte o especies que se pierden en la red del soporte con lo que se esperaría una concentración baja de especies de fase activa después del proceso de sulfuración. El preparar con precursores azufrados, se favorece la concentración de Molibdeno o Tungsteno en coordinación octaédrica lo que a su vez facilitará la formación de la fase activa NiMoS.

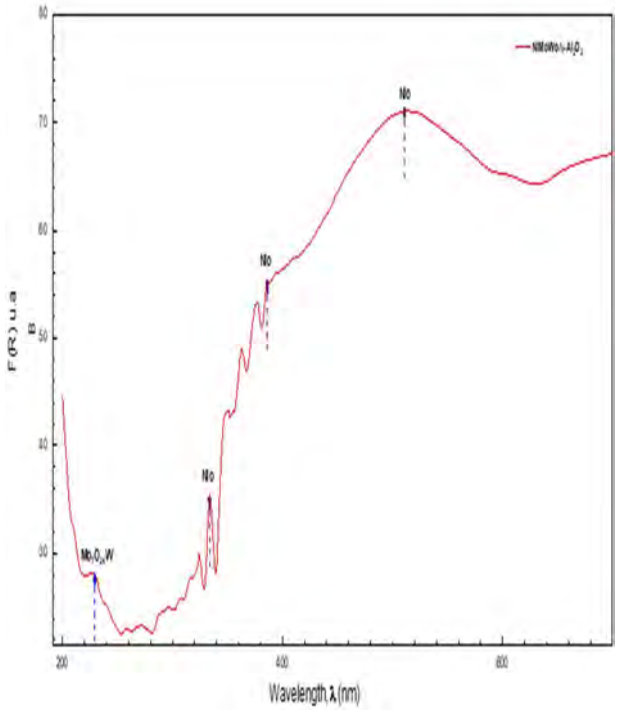


FIGURA 9. Patrones de espectrograma de reflectancia difusa: del catalizador trimetálico: NiMoW/γ-Al_2O_3

4. EVALUACIÓN CATALÍTICA

La cinética de remoción de azufre fue descrita por la ecuación 1:

$$k_{HDS} = \frac{1}{n-1}\left[\left(\frac{1}{S_P{}^{n-1}}\right) - \left(\frac{1}{S_F{}^{n-1}}\right)\right]\left(\frac{1}{t}\right) \quad (1)$$

Donde:

k_{HDS}: Constante cinética aparente de HDS (ppm S1-n h-1)

n: Orden de reacción (HDS)

S_P: Azufre en productos (ppm)

S_F: Azufre en alimentación (ppm)

t: Tiempo de reacción (h^{-1})

El orden de reacción de HDS se determinó a partir del mejor ajuste de los resultados experimentales (GLP como materia prima, T = 350º C) probado para tres valores de n: 1.5, 1.75 y 2.0. Se eligió R-cuadrado (de regresiones lineales) como una medida estadística confiable de la adecuación de los datos a un modelo dado, cuanto más cercano sea el valor a 1.0, mejor será la ecuación.

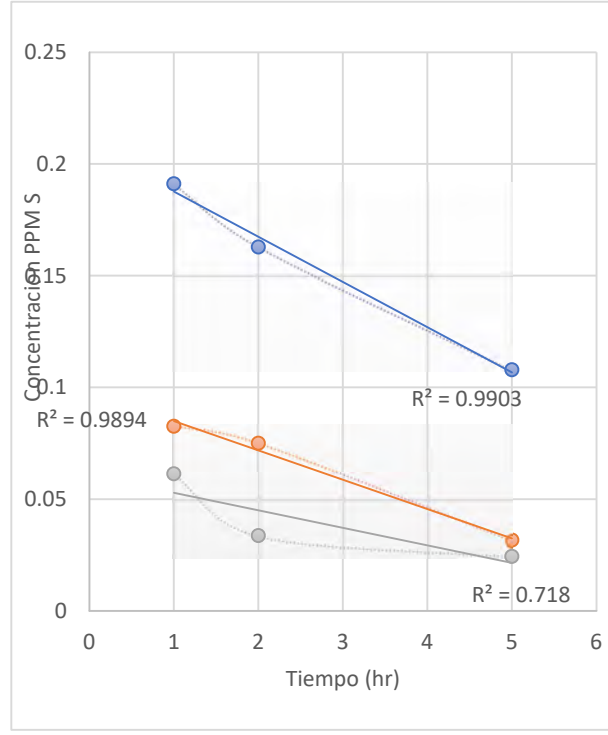


FIGURA 10. Orden de reacción de n=1.5

De acuerdo a la gráfica anterior se determina que el orden de reacción más adecuado para esta reacción HDS es 1.5, ya que con esto se alcanza una linealidad y una aproximación de R cuadrado igual a 1.

En la Figura 11 se puede apreciar claramente que el catalizador propuesto en esta tesis es muy eficiente para la reacción que corresponde a los cortes GLP 1,2 y 3,4 ya que

en la primera hora se logra reducir la cantidad de S por encima de los 90 % de la reacción 1 y 2, en cambio, en la reacción número 3 se elimina el 69% del azufre inicial, por lo que este material es apto para la reacción HDS para los primeros cortes de GLP.

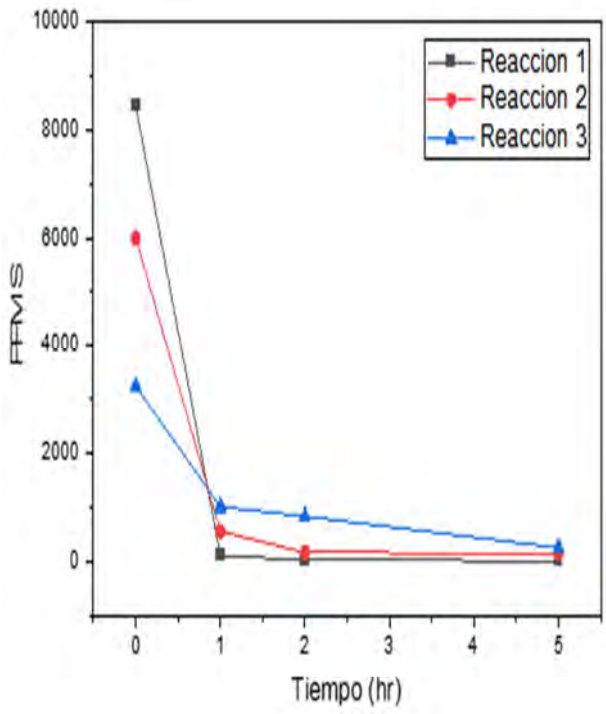


FIGURA 11. **Remoción de Azufre.**

5. CONCLUSIONES

El material propuesto logró una muy buena remoción de S en la reacción de HDS, llegando al 90% en la primera hora de reacción para los primeros cortes de GLP. De acuerdo a la bibliografía consultada se puede determinar que la temperatura es una variable. muy importante ya que beneficia o perjudica una reacción. En el difractograma XRD podemos concluir que los materiales presentan una buena dispersión de las especies metálicas con respecto a la superficie del soporte o bien, los posibles cristales formados tienen un tamaño inferior a 4 nm y no son detectados por el equipo. El catalizador presenta las tres señales características de la alúmina Gamma, plana (3 1 1), (4 0 0) y (4 4 0), que son propias de una simetría de 3 mm de una estructura cristalina hexagonal con poros ordenados. Se observó una buena dispersión de los catalizadores y de la fase activa sobre el soporte mediante la técnica Raman. El aumento en el número de sitios activos se atribuyó a la presencia de especies poliméricas de coordinación octaédrica bien dispersas presentes en el catalizador antes del proceso de activación (espectroscopia UV-Vis-DR y Raman).

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), por la disponibilidad para el uso de laboratorios, donde se realizó la síntesis de los soportes catalíticos. Al CONACyT por el apoyo económico brindado al proyecto. Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., por las instalaciones para poder llevar acabo la reacción Química de los materiales.

REFERENCIAS

1. Stanislaus, A., Marafi, A. & Rana, M.S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. Catalysis Today, 153 (1–2), 1-68.

2. J. Ancheyta-Juárez, E. Aguilar-Rodriguez, D. Salazar-Sotelo, G. Betancourt-Rivera, M. Leiva-Nuncio, Appl. Catal. 180 (1999) 195–205.

3. T.C. Ho, Appl. Catal., A 244 (2003) 115–128.

4. Al-Barood, A. Stanislaus, Fuel Proc. Technol. 88 (2007) 309–315.

5. H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), Hydrotreating Catalysis, Science and Technology, Springer-Verlag, Berlin, 1996.

6. H. Topsøe, Appl. Catal., A 322 (2007) 3–8.

7. S.L. González-Cortés, React. Kinet. Catal. Lett. 97 (2009) 131–139.

8. R. Raybaud, Appl. Catal., A 322 (2007) 76–91.

9. J.V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G.H. Olesen, P.G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, J. Catal. 249 (2007) 220–233.

10. J. Kibsgaard, A. Tuxen, K.G. Knudsen, M. Bronson, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, J. Catal. 272 (2010) 195–203.

11. S.L. González-Cortés, F.E. Imbert, Appl. Catal., A 452 (2013) 117–131.

12. A.J. van Dillen, R.J.A.M. Terörde, D.J. Lensveld, J.W. Geus, K.P. de Jong, J. Catal. 216 (2003) 257–264.

13. M. Breysse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, Catal. Today 86 (2003) 5–16.

14. G. Muralidhar, B.N. Srinivas, M.S. Rana, M. Kumar, S.K. Maity, Catal. Today 86 (2003) 45–60.

15. J. Eijsbouts, in: K.P de Jong (Ed.), Synthesis of Solid Catalysts, Wiley-VCH, Wein-heim, 2009, pp. 301–328.

16. S. Eijsbouts, S.W. Mayo, K. Fujita, Appl. Catal., A 322 (2007) 58–66

17. T.A. Zepeda, B. Pawelec, R. Obeso-Estrella, J.N. Díaz de León, S. Fuentes, G. Alonso-Núñez, J.L.G. Fierro, Competitive HDS and HDN reactions over NiMoS/HMS-Al catalysts: Diminishing of the inhibition of HDS reaction by support modification with P, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 180, 2016, Pages 569-579,

18. Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M.S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. Catal. Today 2010, 153, 1–68

19. Mahdi, Fouad & Shaban, Fouad. (2021). The Role of tungsten in trimetallic Co-Mo-W/γ-Al_2O_3 heterogeneous catalysts for efficient hydro-desulphurisation

20. Huirache-Acuña, R., Rivera-Muñoz, E.M., Pawelec, B., Ostrooumov, M., Maya-Yescas, R. & Rico, J.L. (2014). The use of a natural Mexican zeolite as support of NiMoW sulphide hydrotreating catalysts. Catalysis Today, 220-222 (0), 301-309.

21. Liu, F., Xu, S., Cao, L., Chi, Y., Zhang, T. & Xue, D. (2007). A Comparison of $NiMo/Al_2O_3$ Catalysts Prepared by Impregnation and Coprecipitation Methods for Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene. The Journal of Physical Chemistry C, 111 (20), 7396-7402.

22. Hussain, M., Yun, J.S., Ihm, S.-K., Russo, N. & Geobaldo, F. (2010). Synthesis, Characterization, and Thiophene Hydrodesulfurization Activity of Novel Macroporous and Mesomacroporous Carbon. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50 (5), 2530-2535.

23. Pacheco, M.E., Martins Salim, V.M. & Pinto, J.C. (2011). Accelerated Deactivation of Hydrotreating Catalysts by Coke Deposition. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50 (10), 5975-5981.

24. Vanrysselberghe, V. & Froment, G.F. (1996). Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/Al2O3 Catalyst: eacti n etw rk and Kinetics. Industrial & Engineering Chemistry Research, 35 (10), 3311-3318.

25. Anantharaj, R. & Banerjee, T. (2011). Fast Solvent Screening for the Simultaneous Hydrodesulfurization and Hydrodenitrification of Diesel Oil Using Ionic Liquids. Journal of Chemical & Engineering Data, 56 (6), 2770-2785.

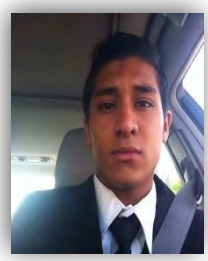
26. Ramírez, J., Gutiérrez-Alejandre, A., Sánchez-Minero, F., Macías-Alcántara, V., Castillo-Villalón, P., Oliviero, L., et al. (2011). HDS of 4,6-DMDBT over NiMoP/(x)Ti-SBA-15 catalysts prepared with H3PMo12O40. Energy & Fuels, 26 (2), 773-782.

27. Gilberto toledo-chávez, Juan-carlos paniagua-rodríguez, Juan zárate-medina, Rafael maya-yescas, reactions analysis during the synthesis of pseudo-boehmite as precursor gamma-alumina, catalysis today, volume 271, (2016), pages 207-212 rakbarpour, e salahi, falikhani hesari, a simchi, h s kim. ceramics international, (2014), 40, p. 951-960.

28. Gabriel alonso nuñez, Trino armando zepeda, Sergio fuentes moyado, Elena smolentseva, Jorge noé diaz de león hernández, patent 2015/0306585 a1. A

29. HUIRACHE-ACUÑA, R., ALBITER, M.A., ORNELAS, C., PARAGUAY, F., MARTÍNEZ, R., & ALONSO, G. (2006). Ni(Co)-Mo-W sulphide unsupported hds catalysts by ex situ decomposition of alkylthiomolybdotungstates. applied catalysis a: general, 308, 134–142.

30. GUTIÉRREZ, O.Y., SINHG, S., SCHACHTL, E., KIM, J., KONDRATIEVA, E., HEIN, J., LERCHER, J.A, (2014), effects of the support on the performance and promotion of (ni)mos_2 catalysts for simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization, acs catalysis vol. 4, pp. 1487-1499.



Edgar Arevalo Basañez. Estudio la carrea de Ingeniero Químico en la Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, durante el periodo 2016-2021.Posteriormente ingreso en el 2022 a la maestría en Ciencias en Ingeniería Química en el posgrado de ingeniería química de la universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo. Actualmente es estudiante de Doctorado en el posgrado de ingeniería Química de la UMSN. Ha realizado estancias de investigación en el instituto mexicano del petróleo de la ciudad de México. Durante sus estudios, formación y desarrollo académico ha sido merecedor de reconocimientos y distinciones, entre los que destacan, el premio Estatal al Mérito Juvenil 2023 (Michoacán) y la condecoración al Mérito Juvenil Morelia 2023 en el ámbito académico. El área donde se enfoca su investigación es la síntesis y caracterización de materiales avanzados para aplicaciones ambientales. A codirigido 2 tesis de Licenciatura y actualmente es miembro asociado de la acat.

Biodiesel production by transesterification of canola oil using Sr-K doped CaO catalysts derived from calcined eggshell

GERARDO CHAVEZ-ESQUIVEL[1]*, GERMAN GUSTAVO GARCIA-CAMACHO[1], HUMBETO, CERVANTES-CUEVAS[1] JESUS ANDRES TAVIZÓN-POZOS[2], AND DWIGHT ROBERTO ACOSTA-NAJARRO[3]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Azcapotzalco, CDMX, 02128, México
[2]Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, Hidalgo,42184, México.
[3]Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Física, Coyoacán, CDMX, 04510, México.

*Autor de correspondencia: Gerardo Chávez Esquivel (gce@azc.uam.mx).

RESUMEN El CaO se obtuvo de la calcinación de cascarones de huevos. Los catalizadores bi- o trimetálicos (K/CaO, Sr/CaO y Sr-K/CaO) se obtuvieron mediante el método de impregnación incipiente secuencial utilizando las sales precursoras $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ y KNO_3. Finalmente, los catalizadores húmedos se recalcinaron a 400 °C. Esto hace que las fases cristalográficas hexagonales de $Ca(OH)_2$ y trigonal de $CaCO_3$ coexistan en todos los catalizadores debido a la posible carbonización superficial entre el catalizador y el CO_2. Además, todos los catalizadores mostraron una dispersión homogénea de cationes metálicos en la superficie de CaO. En este sentido, las vibraciones del ion carbonato y Ca-O fueron observadas mediante espectroscopía FTIR. Las condiciones óptimas de la reacción de transesterificación fueron 6,0% en peso de catalizador, relación molar metanol/aceite de 10:1, 70 °C y 1 h. En particular, el catalizador Sr-K/CaO mostró un rendimiento de producción de biodiesel del 75% que duró hasta tres ciclos. El catalizador Sr-K/CaO mostró una superficie 3 veces mayor que el CaO directamente relacionada con el número de sitio básico. Este comportamiento se debió a una dispersión homogénea de Sr^{2+} y K^+ sobre el CaO, lo que promueve la fuerza básica del catalizador.

PALABRAS CLAVE: Catalizador Sr-K/CaO, catalizador Sr/CaO, catalizador K/CaO, rendimiento de biodiésel, cascarón de huevo

I. INTRODUCCIÓN

Los biocombustibles producidos a partir de aceites vegetales y grasas animales pueden incorporarse al ciclo del carbono, ya que tienen menor huella de carbono y contaminan menos que los combustibles de fuentes convencionales. El biodiésel de primera generación produce menos emisiones de compuestos orgánicos volátiles, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre que el diésel derivado del petróleo. Sin embargo, el coste de producción de los biocombustibles es 1 a 1.5 veces superior al de los combustibles fósiles, cuyo rendimiento y precio dependen de gran medida del catalizador utilizado [1]. El proceso industrial de producción de biodiésel es por medio de reacciones de transesterificación con catalizadores NaOH y KOH con condiciones de reacción 1 atm y 65 °C [2]. Sin embargo, los catalizadores alcalinos homogéneos no pueden recuperarse, son tóxicos y corrosivos. Por lo tanto, catalizadores heterogéneos de óxidos metálicos como zeolitas, resinas de intercambio iónico, catalizadores enzimáticos, entre otros son una alternativa rentable en la producción de biodiesel [3-5]. Los catalizadores de óxidos metálicos alcalinotérreos tienen sitios catalíticos básicos más fuertes que promueven la reacción de transesterificación de forma más eficiente.

Además, en la estructura superficial, el número de sitios básicos por unidad de peso depende del área superficial [6]. En general, el empleo de catalizadores alcalinos heterogéneos parece rentable debido a su reutilización en una serie de ciclos y a su bajo coste. Uno de los catalizadores alcalinos heterogéneos más baratos es el óxido de calcio, que puede prepararse a partir de materiales de desecho como es cascarón de huevo [7, 8]. El cascarón de huevo se emplea como adsorbente para eliminar plomo presente en aguas residuales [9]. El cascarón de huevo calcinada es una alternativa de calcio para enriquecer alimentos, demostrando su viabilidad y beneficios nutricionales [10]. Además, los cascarones de huevo calcinados pueden utilizarse como catalizadores en la producción de biodiesel por su bajo costo, renovables y termoestables [11-13].

Yaşar (2019) comparó CaO comercial y cascarones de huevo calcinadas a 950 °C en la transesterificación de aceite de colza, variando la relación molar metanol/aceite y midiendo los cambios en el rendimiento de biodiésel, la densidad y la viscosidad. El CaO comercial y los cáscarones de huevo calcinados, fueron activos por tres ciclos con una relación molar metanol/aceite de 9:1, 60 °C, 1 h y 4.0 % en peso de carga de catalizador [14]. Kavitha et al. (2019) utilizaron cascarón de huevo calcinada en la producción de biodiésel a partir de escoria láctea, presentando un rendimiento de biodiésel del 96% utilizando una relación molar metanol/aceite de 6:1, 65 °C, en 3 h. Sin embargo, la actividad del catalizador disminuyó de 96% de rendimiento de biodiésel al 76, 53 y 24% en el segundo, tercer y cuarto ciclo, respectivamente [15]. Ashine et al. (2023) probaron cascarón de huevo calcinado como catalizador en la transesterificación de aceite de *Argemone mexicana*. Utilizando un método de respuesta de superficie compuesta central optimizaron las condiciones de reacción. Las condiciones de reacciñon fueron una relación molar metanol/aceite de 9.7:1, 3 h de reacción, 60 °C, carga de catalizador de 3.05 % en peso, alcanzando un rendimiento de biodiesel del 99% y 65% en el primer y sexto ciclo, respectivamente [16].

En general, los sitios activos de CaO tienen carácter básico y alta fuerza básica, lo que puede mejorarse incorporando Na y K [17]. Por ejemplo, un catalizador K/CaO proveniente de cascarón de huevo presentó un rendimiento de biodiésel del 84%. Sin embargo, a una relación molar Na/K=1, el catalizador Na-K/CaO mostró el mayor carácter alcalino y rendimiento de biodiésel (97.6%). Además, este rendimiento se alcanzó a 50 °C con una relación molar metanol/aceite de 9:1 y una reacción de 3 h. El catalizador Na-K/CaO mostró un rendimiento superior al 60% hasta el cuarto ciclo [18]. En catalizadores de KOH/CaO con cargas de K arriba del 5% obtuvieron un rendimiento de biodiésel del 98% en la transesterificación de aceite de soja. Las condiciones de reacción se obtuvieron mediante el método Box-Behnken (relación molar metanol/aceite de 12:1, 3 h, 3.0 % en peso de carga de catalizador y 65 °C). Además, en este estudio el catalizador se calcinó a 900 °C después de cada reacción y se obtuvo un rendimiento superior al 60% tras ocho ciclos [19].

Por otra parte, el SrO ha demostrado ser un material adecuado para llevar a cabo las reacciones de transesterificación ya que presenta un carácter alcalino [20]. Por lo tanto, la combinación entre SrO y CaO ha mostrado una mejora en el rendimiento de biodiésel con respecto al CaO. Por ejemplo, los catalizadores SrO-CaO evaluados en la transesterificación de aceite de *jatopha curcas* asistida por ultrasonicación mostraron un alto porcentaje de conversión de triglicéridos en los correspondientes ésteres metílicos de ácidos grasos (98.19%), identificando cinco ésteres metílicos de ácidos grasos principales, donde el ácido 9-octadecenoico fue el más abundante (ca. 38.22%). La sonicación logró un rendimiento de biodiésel del 95% en sólo 30 min, frente a la agitación mecánica tradicional que alcanzó el 89% en 3 h [21]. En un estudio más reciente, Palitsakun et al. (2021) impregnaron $Sr(NO_3)_2$ cascarón de huevo calcinado con diferentes cargas de Sr (1.0, 4.0, 7.0 y 10.0 $mmol \cdot g^{-1}$) y también lo probaron en la transesterificación de aceite de jatropha. A 7.0 $mmol \cdot g^{-1}$ de Sr, el catalizador mostró una basicidad y un contenido de ésteres metílicos elevados. Además, por Box-Behnken se encontraron las condiciones óptimas de operación; relación molar metanol/aceite de 27.6:1, durante 89.8 min, a 65 °C, y 4.77 % en peso de catalizador cargado. En estas condiciones, el rendimiento de biodiésel obtenido fue del 99% en el primer ciclo y disminuyó al 62% en el quinto ciclo, lo que se atribuyó a la lixiviación de los catalizadores durante la reacción [22].

II. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El aceite de canola se adquirió en un mercado local (Ciudad de México, México). El residuo comercial de cascarón de huevo de gallina se adquirió en una tienda comercial local de Cuidad de México, México. Como precursores metálicos se utilizaron cloruro de estroncio hexahidratado ($SrCl_2 \cdot 6H_2O$) y nitrato de potasio (KNO_3) adquiridos en Aldrich, y para el método de impregnación incipiente se utilizó metanol (99% de pureza).

2.2 Preparación de los catalizadores

Los cascarones se lavaron con una solución de ácido acético (10%v/v) para eliminar impurezas y materia orgánica; la membrana blanca se retiró manualmente. A continuación, los

cascarones de huevo se secaron en un horno a 80 °C durante 24 h y se calcinaron a 900 °C por 5h, obteniendo CaO. Mediante el método de impregnación incipiente se sintetizaron los catalizadores Sr-K/CaO, Sr/CaO y K/CaO con un 5.0 % en peso total de las sales precursoras $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ y KNO_3, respectivamente. Las sales se disolvieron en metanol y después se añadió CaO. Posteriormente, el catalizador húmedo se secó en un horno durante 24 h a 80 °C y finalmente, los catalizadores se calcinaron a 400 °C durante 3 h.

2.3 Caracterización del catalizador

Los equipos de caracterización y las condiciones de operación de cada técnica utilizada se describen en un trabajo anterior [17].

2.4 Reacciones de transesterificación

Las reacciones de transesterificación de aceite de canola se llevaron a cabo en un matraz Erlenmeyer de fondo plano de 50 mL equipado con un sistema de reflujo. La relación molar metanol-aceite fue de 10:1. La carga de catalizador fue de 7.0 % en peso, 70 °C, 1h de reacción y agitación mecánica (3000 rpm) [24]. El catalizador después de la reacción se recogió y se lavó dos veces con n-hexano y posteriormente se lavó cinco veces con metanol. Finalmente, los catalizadores se secaron a 120 °C durante 24 h.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Fisisorción de N_2

La Figura 1 muestra las isotermas de fisisorción de nitrógeno de los catalizadores CaO, K/CaO, Sr/CaO y Sr-K/CaO. Todos los catalizadores mostraron isotermas de adsorción de N_2 de tipo IVa junto con bucles de histéresis de tipo H3 y H4 según la clasificación de la IUPAC. Generalmente, este tipo de isotermas están relacionados con agregados de partículas en forma de placa que forman poros irregulares con una amplia distribución de tamaños que forman poros estrechos en forma de hendidura [25]. En este sentido, las isotermas muestran una captación significativa de N_2 a presiones parciales superiores a P/P_0>0.5, indicando catalizadores dentro de la conformación de mesoporos. Además, el bucle de histéresis confirma la presencia de grandes espacios vacíos para el catalizador Sr-K/CaO en función del contenido de Sr aumentando la captación de N_2.

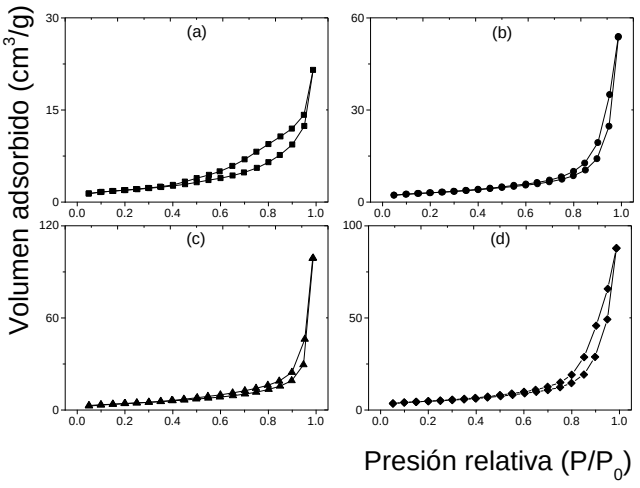


FIGURA 1. Fisisorción de nitrógeno de los catalizadores (a) CaO, (b) K/CaO, (c) Sr/CaO, y (d) Sr-K/CaO.

La Tabla 1 muestra el área superficial BET ($m^2 \cdot g^{-1}$), el volumen total de poros ($cm^3 \cdot g^{-1}$) y el diámetro de los poros (nm) de los catalizadores. El área superficial, el volumen de poros y el diámetro del CaO aumentaron cuando se dopó con K, Sr o Sr-K. El área BET del CaO aumentó un 34.9, 50.7 y 58.2%, y el volumen de poros un 58.3, 65.0 y 75.2% para K/CaO, Sr/CaO y Sr-K/CaO, respectivamente. Estos valores texturales son similares a los materiales obtenidos previamente en la literatura [26-28]. Por último, los diámetros de poro de los catalizadores sintetizados indicaron que se trata de materiales mesoporosos, es decir, adecuados para las reacciones de transesterificación.

TABLA 1. Resultados de la fisisorción de nitrógeno de los catalizadores CaO, K/CaO, Sr/CaO y Sr-K/CaO.

Catalizador	Área superficial BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volumen de poro ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Diámetro de poro (nm)
CaO	6.9	0.035	3.42
K/CaO	10.6	0.084	17.5
Sr/CaO	14.0	0.100	10.5
Sr-K/CaO	16.5	0.141	12.5

3.2 Difracción de rayos X

El patrón de difracción de los residuos de cascarón de huevo sin calcinar (Figura 2a) mostró picos de difracción en 23° (012), 29° (104), 34.8° (110), 39.5° (113), 47.2° (024) y 47° (018), asociados al sistema cristalino de la calcita (ICDD 00-024-0027). El catalizador CaO (Figura 2b) presentó picos de difracción en 32° (111), 37.3° (200), 53.9° (220), 64.2° (311),

y 66.9° (222) (ICDD 00-004-0777) [18]. La descomposición de residuos de cascarón de huevo sin calcinar muestra varias etapas de descomposición de $CaCO_3$ hacia $Ca(OH)_2$ y finalmente obtener CaO [29-30].

Los catalizadores K/CaO, Sr/CaO y Sr-K/CaO (Figura 2c-d) presentaron una coexistencia de fases calcita y portlandita (18°, 34°, 54° y 56°, ICDD 00-044-1481). Durante el proceso de calcinación, los catalizadores superficiales y el CO_2 del ambiente pueden reaccionar, generando $CaCO_3$ en la superficie del catalizador, donde el dopaje con K y Sr podría potenciar esta reacción superficial. En particular, los patrones de difracción de los catalizadores dopados con sales de estroncio mostraron un aumento del porcentaje de cristalinidad relativa del 25% en comparación con el catalizador K/CaO. Este último catalizador mostró un pico de difracción a 27.1°, asociado al KNO_3 residual (ICDD 00-005-0377) [31].

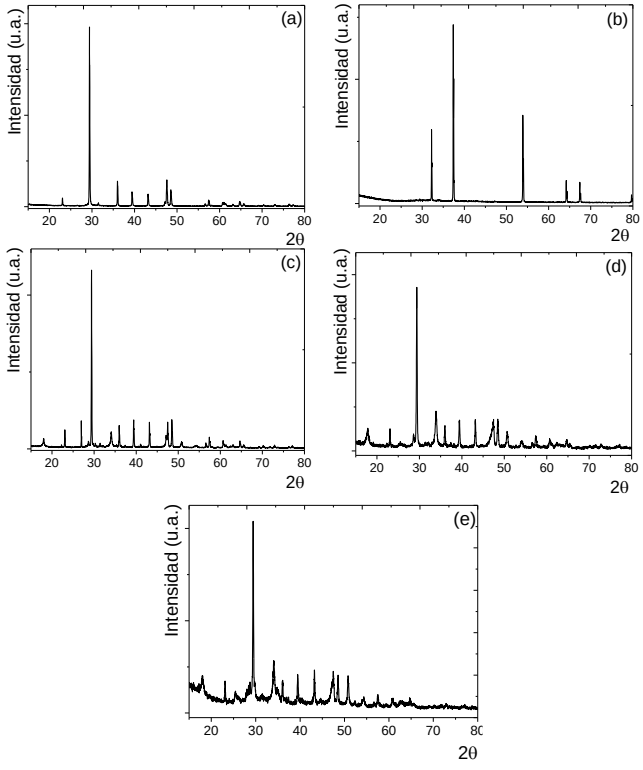


FIGURA 2. Patrones de difracción de rayos X de (a) residuos de cascarón de huevo sin calcinar y de los catali zadores (b) CaO, (c) K/CaO, (d) Sr/CaO, y (e) Sr-K/CaO.

El catalizador Sr-K/CaO mostró picos de difracción correspondientes a especies de carbonato y cristales remanentes de $SrCl_2$, que pueden afectar a la basicidad del material. La ausencia de cristales de CaO no indica que esta fase no esté presente, mientras que sus cristales son demasiado pequeños para ser detectados por este método. Estos resultados pueden sugerir que los catalizadores Sr/CaO y Sr-K/CaO tienen una alta interconectividad entre las redes de los sistemas cristalinos y una periodicidad de los planos cristalinos, dando lugar a tamaños de cristalitos más grandes y a un alto porcentaje de cristalinidad relativa [32].

3.3 Espectroscopía FTIR

La Figura 3 muestra os espectros FTIR del cascarón de huevo calcinado y sin calcinar y de los catalizadores K-CaO, Sr/CaO y Sr-K/CaO. El espectro FTIR del cascarón de huevo sin calcinar mostró bandas de absorción de $CaCO_3$ en 1400, 875 y 713 cm^{-1}, atribuidos a los modos de vibración ν_3, ν_2 y ν_4 de estiramiento asimétrico C-O y de flexión en el plano, respectivamente [33-37]. Además, la banda cercana a 3640 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento O-H de las especies hidroxilo de la humedad adsorbida [38-39]. El espectro FTIR del CaO presentó una banda a 3640 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento de O-H y a la flexión de los grupos hidroxilo presentes en el $Ca(OH)_2$ [40]. Además, bandas de absorción a 1412, 875, y 550 cm^{-1} de estiramiento asimétrico C-O fuera del plano de flexión y vibración Ca-O, respectivamente [41-43]. Durante la calcinación, el cascarón de huevo ($CaCO_3$) se descomponen en CaO, lo que conduce a una disminución de la masa del grupo funcional unido a los CO_3^{2-}contraiones, y la intensidad del $CaCO_3$ disminuye [44]. En los catalizadores K/CaO, Sr/CaO, y Sr-K/CaO, las bandas de estiramiento O-C-O pueden observarse cerca de 1414, 874, y 712 cm^{-1}. Sin embargo, Sr/CaO y Sr-K/CaO presentan una banda intensa a 1080 cm^{-1} (estiramiento simétrico C-O) que apenas se observa en K/CaO. Esto podría deberse a un menor número de CO_3^{2-} contraiones en este último material, como se observa en la DRX. Obsérvese que en Sr-K/CaO, los 1080 cm^{-1} son más intensos que en los otros dos catalizadores, posiblemente debido a las interacciones del precursor durante el proceso de calcinación que podrían estar asociadas a un entorno básico débil [45]. Además, Sr/CaO y Sr-K/CaO presentan una banda de absorción intensa cerca de 461 cm^{-1}, correspondiente a los modos de vibración del cloruro de la sal precursora restante.

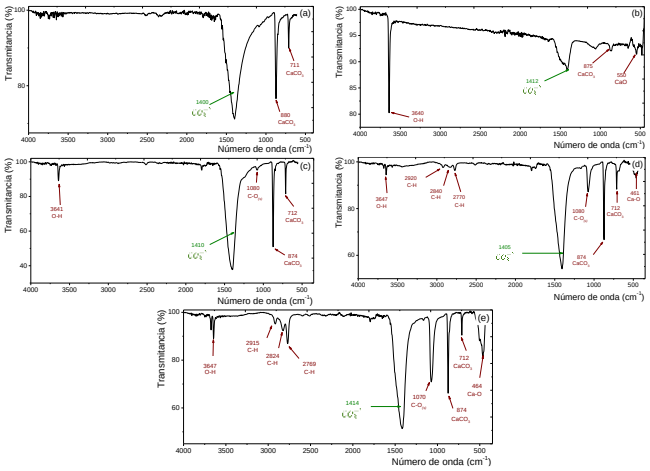


FIGURA 3. Espectros FTIR de los residuos de (a) cascarón de huevo (sin calcinar, y de los catalizadores (b) CaO, (c) K/CaO, (d) Sr/CaO, y (e) Sr-K/CaO.

3.4 Sitios básicos totales y de fuerza

La fuerza basica y el número de sitios básicos de los catalizadores CaO, K/CaO, Sr/CaO, y Sr-K/CaO obtenidos con los indicadores Hammett se muestran en la Tabla 2. Los resultados indicaron que los sitios básicos totales de Sr-K/CaO eran 2.2, 2.6 y 1.2 veces superiores a los de CaO, K/CaO y Sr/CaO, respectivamente. En este sentido, la incorporación de Sr y K mediante impregnación incipiente aumentó el número de sitios básicos. Además, la basicidad aumentó cuando el K y el Sr se incorporaron al CaO. Sin embargo, la combinación de Sr y K presentó una fuerza básica ligeramente inferior a la de K/CaO y Sr/CaO. Las diferencias en la fuerza básica podrían deberse a cambios en la distancia iónica y en las interacciones cuando se incorporan Sr^{2+} y K^{+} [46]. Dado que el Sr^{2+} (1.18 Å) tiene un radio iónico menor que el K^{+} (1.37Å), podría introducirse más fácilmente en la red de soporte del CaO, dando lugar a huecos de oxígeno con un fuerte carácter básico [47-49]. Por otro lado, la incorporación de K^{+} en la red de CaO podría ser limitada y permanecer en la superficie. No obstante, el fuerte carácter alcalino del K^{+} contribuye significativamente a su fuerza básica [17]. Como mostró el análisis XRD, el Sr/CaO tenía cristales de $Ca(OH)_2$ más grandes que el K/CaO, lo que podría estar asociado con una alta basicidad e higroscopicidad. En el catalizador bimetálico, el potasio puede afectar a la transformación de $SrCl_2$ en SrO observada en la DRX, donde las especies de cloruro permanecieron en el catalizador. Además, como la calcinación se realizó en aire, el CO_2 atmosférico podía formar $CaCO_3$ o $SrCO_3$. Por lo tanto, la resistencia básica disminuyó ya que el pK_b del $CaCO_3$ es un 21% menor que el pK_b del $Ca(OH)_2$.

TABLA 2. Resultados de la fisisorción de nitrógeno en los catalizadores CaO, K/CaO, Sr/CaO y Sr-K/CaO.

Catalizador	Sitios básicos totales (meq_{NaOH} g^{-1}) ±0.3	Basicidad
CaO	2.64	$6.7 \leq H_ \leq 12.1$
K/CaO	2.28	$12.1 \leq H_$
Sr/CaO	4.85	$12.1 \leq H_$
Sr-K/CaO	5.91	$12.1 \leq H_ \leq 15.1$

3.5 Microscopía electrónica de barrido-Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS)

La Figura 4 muestra las micrografías SEM y el análisis EDS de la superficie de los catalizadores (a-c) CaO, (d-f) K/CaO, (g-i) Sr/CaO, y (j-l) Sr-K/CaO. La imagen SEM del CaO mostró laminillas irregulares como un panal con una superficie porosa [50]. Por un lado, las micrografías SEM del catalizador K/CaO mostraron partículas como CaO más aglomerados con una distribución de tamaño de partícula entre 0.47 a 0.88 μm en forma de cuasiesferas de potasio con tamaños de partícula similares al sistema CaO impregnado con 7.0 % en peso de K_2CO_3 [51].

Por otro lado, los catalizadores Sr/CaO y Sr-K/CaO mostraron partículas en forma de bastón con distribución de tamaño de partícula entre 2.2 y 5.8 μm de ancho. Estas partículas en forma de varilla se producen por la presencia de SrO, que parece fragmentarse para formar piezas más pequeñas [52].

Finalmente, los análisis EDS indicaron abundancia de elementos Ca y O en todos los catalizadores. Sin embargo, la incorporación de K o Sr redujo la cantidad de oxígeno de 55% para el CaO que se redujo a 51.5, 45.2 y 43.1% para los catalizadores K/CaO, Sr/CaO y Sr-K/CaO, respectivamente. Esta disminución podría deberse a la presencia de especies de carbonato, nitrato y cloruro aún presentes en la superficie de los catalizadores.

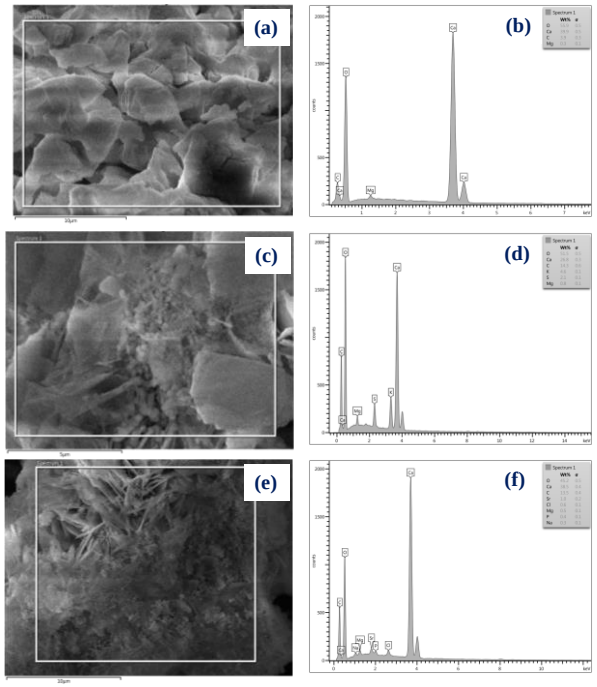


FIGURA 4. Micrografías SEM y análisis EDS de los catalizadores (a-b) CaO, (c-d) K/CaO, (e-f) Sr/CaO, y (g-h) Sr-K/CaO.

La Figura 5 muestra el mapeo químico del catalizador CaO con distribuciones Ca *Kα1* y O *Kα1*. Se observó que los iones de calcio y oxígeno tienen una dispersión homogénea en los catalizadores superficiales.

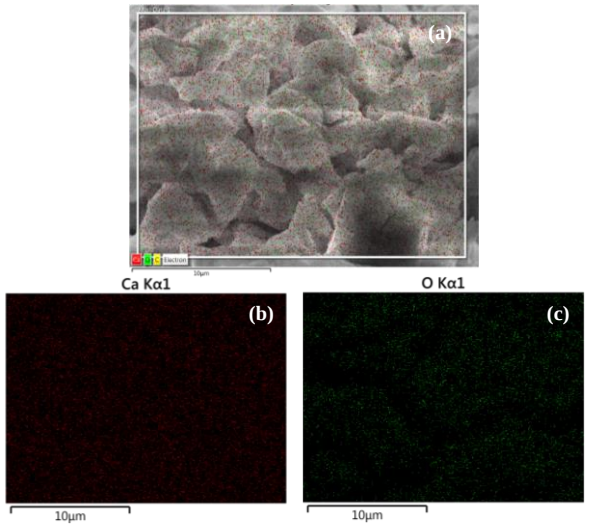


FIGURA 5. Micrografías SEM con mapeo químico para el catalizador (a) CaO, con distribuciones en (b) rojo para C*a Kα1* y (c) verde para *O Kα1* con escala de 10 μm.

En la Figura 6 se muestra la cartografía química del catalizador K/CaO con las distribuciones de Ca *Kα1*, O *Kα1* y K *Kα1*. Los iones K^+ pueden depositarse preferentemente en las láminas irregulares de CaO, formando un cúmulo de potasio (marcado en morado). Además, este catalizador presentaba un 4.6 % en peso de K con una relación metal-oxígeno de aprox. 0.61.

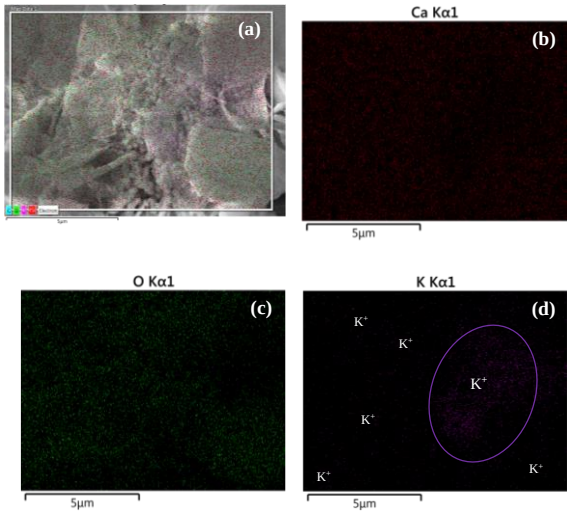


FIGURE 6. Micrografías SEM a 5 μm con mapeo químico para el catalizador (a) K/CaO con distribuciones en (b) rojo para Ca *Kα1*, (c) verde para O *Kα1* y (d) rosa para K *Kα1* con escala de 10 μm.

La Figura 7 muestra el mapeo químico del catalizador Sr/CaO con las distribuciones Ca *Kα1*, O *Kα1* y Sr *Lα1*. Este catalizador presentó una carga superficial de iones Sr^{2+} del 1,0 % en peso con una relación metal-oxígeno de c.a. 0.87 y una dispersión homogénea.

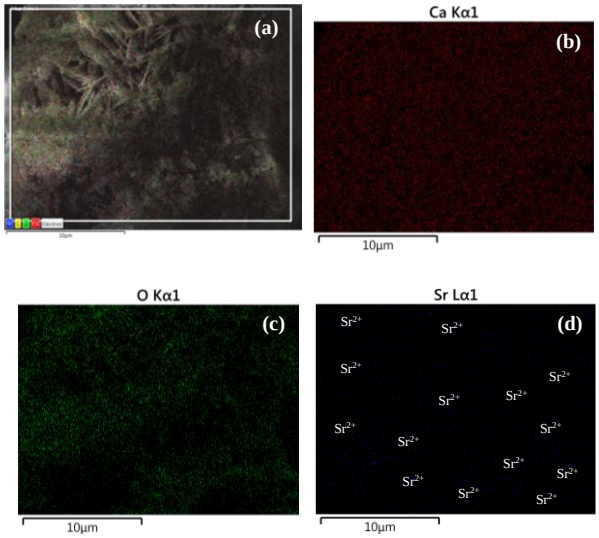


FIGURA 7. Micrografías SEM con mapeo químico para el catalizador (a) Sr/CaO con distribuciones en (b) rojo para Ca *Kα1*, (c) verde para O *Kα1* y (d) azul para Sr *Lα1* con escala de 10 μm.

El mapeo químico de los catalizadores Sr-K/CaO se presenta en la Figura 8, que muestra las distribuciones Ca *Kα1*, O *Kα1*, K *Kα1* y Sr *Lα1*. La dispersión de los iones K^+ y Sr^{2+} fue más homogénea que en los catalizadores monometálicos. La proporción de oxígeno cargado de metal fue aproximadamente 1.18, 93 y 35% superior a la de los catalizadores K/CaO y Sr/CaO, respectivamente. Es posible asociar esto con un elevado número de sitios lábiles, sitios básicos y resistencia a la desactivación tras las reacciones de transesterificación.

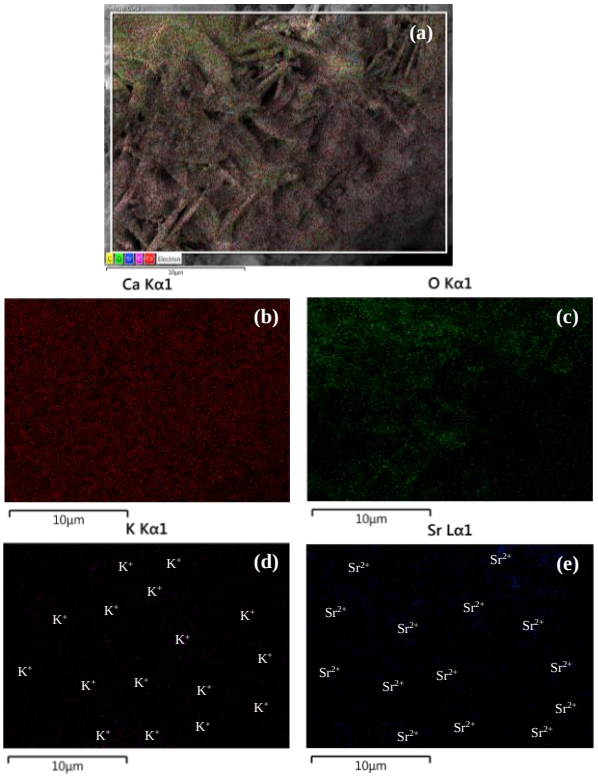


FIGURA 8. Micrografías SEM con mapeo químico para (a) el catalizador Sr-K/CaO con distribuciones en (b) rojo para Ca *Kα1*, (c) verde para O *Kα1*, (d) rosa para K *Kα1* y (e) azul para Sr *Lα1* con escala de 10 μm.

3.6 Evaluación catalítica

En la Figura 9 se muestran los rendimientos catalíticos de biodiesel de los catalizadores frescos y usados de cascarón de huevo calcinada (CaO), K/CaO, Sr/CaO y Sr-K/CaO en la transesterificación de aceite de canola. El rendimiento de biodiésel mejoró notablemente cuando se incorporaron K y Sr al CaO, ya que aumentó del 43% al 85%. Además, el bimetálico mostró un rendimiento de biodiésel del 90%, lo que demuestra que incluso con una basicidad más baja, los sitios activos son más lábiles en este material, como sugirieron los análisis SEM y EDS [53].

Los catalizadores Sr-K/CaO, Sr/CaO y K/CaO fueron estables en el segundo ciclo, ya que el rendimiento de biodiesel disminuyó a rendimientos superiores al 60%. En particular, el rendimiento de biodiesel utilizando el catalizador K/CaO descendió al 43% y 25% en el tercer y cuarto ciclo, respectivamente.

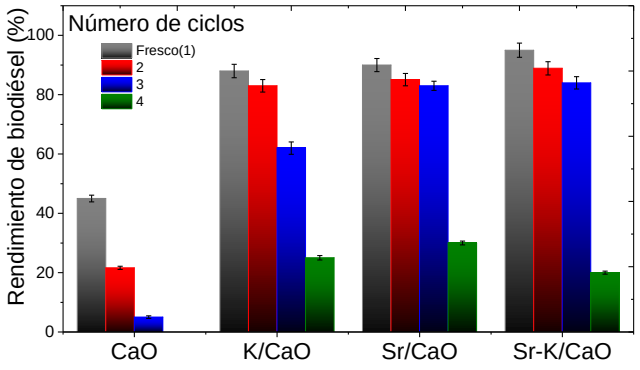


FIGURA 9. Rendimiento de biodiésel para los catalizadores CaO, K/CaO, Sr/CaO y Sr-K/CaO. (7.0 % en peso carga de catalizador; relación metanol:aceite=10:1; 60 °C, 90 min y velocidad 500 rpm).

La desactivación del catalizador tras varios ciclos de reacciones de transesterificación de aceite de canola puede atribuirse a la erosión parcial de la superficie y a la adsorción de subproductos de la reacción en los sitios activos del catalizador [54]. Los catalizadores Sr-K/CaO y Sr/CaO fueron materiales más estables que el K/CaO, ya que el rendimiento de biodiésel fue superior al 80% en el segundo ciclo. Sin embargo, el rendimiento de biodiésel disminuyó al 30% en el último ciclo. Aunque los catalizadores Sr-K/CaO y Sr/CaO tienen una actividad similar, el catalizador bimetálico parece ligeramente más estable. Esto sugiere que las estructuras obtenidas y la morfología del catalizador podrían limitar el proceso de lixiviación. En comparación con la bibliografía, Koberg et al. (2011) informaron de al menos cuatro ciclos de reutilización con SrO comercial durante la transesterificación del aceite de soja [55]. En general, los catalizadores suelen calcinarse por encima de 600 °C tras la incorporación del precursor metálico. En nuestro caso, tras la impregnación incipiente los catalizadores húmedos se calcinaron a 400 °C durante 3h. Esta temperatura de calcinación no pudo descomponer completamente las sales precursoras, donde los contraiones cloruro y nitrato prevalecieron en los catalizadores, contribuyendo a la estabilidad del catalizador.

En la evaluación de los catalizadores SiO_2/CaO y SiO_2 utilizados en la transesterificación de aceite de semillas de caucho y aceite de coco utilizado como co-reactivo, ambos catalizadores mostraron una relación entre las temperaturas de calcinación y el rendimiento de los catalizadores. La mayor conversión de ácidos grasos del aceite en sus correspondientes ésteres metílicos se consiguió con el catalizador SiO_2/CaO calcinado a 800 °C [56]. Por lo tanto, la temperatura de calcinación desempeña un papel importante en las propiedades alcalinas de estos materiales. La actividad

catalítica podría incrementarse controlando esta variable, aumentando el número de ciclos, la actividad y la estabilidad catalítica de nuestros catalizadores. En este sentido, es necesario dilucidar las interacciones entre las sales precursoras y el proceso de calcinación para comprender mejor la promoción. En la síntesis de catalizadores de CaO a partir de caliza, $Ca(OH)_2$ y $CaCO_3$ calcinados a 900 °C se observó que el rendimiento de biodiesel obtenido fue del 89,9% para el catalizador a partir de caliza, del 85.2% para el catalizador a partir de $Ca(OH)_2$, y del 78,7% para el catalizador a partir de $CaCO_3$ [57].

VII. CONCLUSIÓN

Los residuos de cascarón de huevo de calcinados a 900 °C se pueden utilizar como catalizadores y soportes en reacciones de transesterificación del aceite de canola, con propiedades texturales dentro de materiales mesoporosos. Las cáscaras de huevo calcinadas presentaron CaO (cal) como principal sistema cristalino. Después de la impregnación, los catalizadores K/CaO, Sr/CaO y Sr-K/CaO mostraron que el tamaño del ion precursor puede influir en la interacción metal-soporte. Tanto los cationes K^+ como Sr^{2+} son más grandes que Ca^{2+}, evitando entrar en las redes del soporte de CaO, por lo que se puede esperar que una disposición superficial de los metales contribuya a un aumento en el área superficial. El método de impregnación con metanol desarrollado y la post-calcinación a 400 °C favorecieron las fases $Ca(OH)_2$ y $CaCO_3$ (portlandita), donde la última fase se forma entre el soporte y la reacción del CO_2 atmosférico. Para los catalizadores Sr-K/CaO, Sr/CaO y K/CaO, la carbonización modificó la fuerza básica y el número de sitios catalíticos. Estos catalizadores mostraron vibraciones del contraión carbonato, promoviendo una alta dispersión de cationes K^+ y Sr^{2+} en la superficie de CaO, como se verifica por SEM con mapeo químico. Esto aumentó la disponibilidad de los sitios, aumentando ligeramente su basicidad. En particular, los catalizadores Sr-K/CaO y Sr/CaO resisten tres ciclos de reacciones de transesterificación del aceite de canola con rendimientos superiores al 65% en la producción de biodiesel. La reactividad del aceite de canola depende de la cantidad de ácidos grasos libres, el tipo de triglicéridos asociados con el impedimento estérico y la interacción con el sitio activo a través del grupo carbonilo. El dopaje con estroncio aumentó la fuerza básica, aumentó el número de sitios básicos y evitó la lixiviación del catalizador. Sin embargo, después del cuarto ciclo, el bajo rendimiento se asoció con la formación de metóxidos de CaO que favorecieron la lixiviación y la pérdida de integridad del catalizador. Por lo tanto, se encontró que las condiciones operativas óptimas por el método univariable eran 70 °C, una relación molar de metanol a aceite de 10:1, 7.0 % en peso de carga de catalizador y 1 h de reacción, donde los catalizadores Sr-K/CaO y Sr/CaO derivado de residuos de cáscara de huevo facilita la producción de biodiesel a partir de la transesterificación del aceite de canola.

REFERENCIAS

[1]. Yin X, Duan X, You Q, Dai C, Tan Z, Zhu X, *Biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate using calcined duck eggshell as catalyst*. Energy Convers. Manag. 112:199-207 (2016). 10.1016/j.enconman.2016.01.026

[2]. Abelniece Z, Laipniece L, Kampars V, *Biodiesel production by interesterification of rapeseed oil with methyl formate in presence of potassium alkoxides*. Biomass Conv. Bioref. 10:1-9 (2020). 10.1007/s13399-020-00874-z

[3]. Shibasaki-Kitakawa N, Honda H, Kuribayashi H, Toda T, Fukumura T, Yonemoto T, *Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst.* Bioresour. Technol. 98:416-421 (2007). /10.1016/j.biortech.2005.12.010

[4]. Pang H, Yang G, Li L, Yu J, *Efficient transesterification over two-dimensional zeolites for sustainable biodiesel production.* Green Energy Environ. 5:405-413 (2020). 10.1016/j.gee.2020.10.024

[5]. Arumugam A, Ponnusami V, *Production of biodiesel by enzymatic transesterification of waste sardine oil and evaluation of its engine performance*. Heliyon 3:e00486 (2017). 10.1016/j.heliyon.2017.e00486

[6]. Zhang G, Hattori H, Tanabe K, *Aldol addition of acetone, catalyzed by solid base catalysts: magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, lanthanum (III) oxide and zirconium oxide.* Appl. Catal. 36:189-197 (1988). 10.1016/S0166-9834(00)80114-1

[7]. Moura, C.V.R., et al. Chapter 6 - *CaO derived from waste shell materials as catalysts in synthesis of biodiesel.* Waste and Biodiesel (2022). 10.1016/B978-0-12-823958-2.00001-X

[8]. Mignardi S, Archilletti L, Medeghini L, de Vito C, *Valorization of Eggshell Biowaste for Sustainable Environmental Remediation.* Sci. Rep. 10:2436 (2020). 10.1038/s41598-020-59324-5

[9]. Liao D, Zheng W, Li X, Yang Q, Yue X, Guo L, Zeng G, *Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste.* J. Hazard. Mater.177:126-130 (2010). 10.1016/j.jhazmat.2009.12.005

[10]. Waheed M, Butt MS, Shehzad A, Adzahan NM, Shabbir MA, Rasul Suleria HA, Aadil RM, Eggshell calcium: A cheap alternative to expensive

supplements. Trends Food Sci. 91:219-230 (2019). 10.1016/j.tifs.2019.07.021

[11]. Chung ZL, Tan YH, ChanYS, Kansedo J, Mubarak NM, Ghasemi M, Abdullah MO, *Life cycle assessment of waste cooking oil for biodiesel production using waste chicken eggshell derived CaO as catalyst via transesterification.* Biocatal. Agric. Biotechnol. 21:101317 (2019). 10.1016/j.bcab.2019.101317

[12]. Schaafsma A, Pakan I, Hofstede GJH, F. A. Muskiet FA, E. van der Veer E, De Vries PJF, *Mineral, amino acid, and hormonal composition of chicken eggshell powder and the evaluation of its use in human nutrition.* Poult. Sci. 79:1833-1838 (2000). 10.1093/ps/79.12.1833

[13]. Yang Y, Li Y, Zhang C, He Z, Zhao J, *Thermochemical heat storage and optical properties of red mud/Mn co-doped high alumina cement-stabilized carbide slag in CaO/$CaCO_3$ cycles.* Fuel Process. Technol. 236:107419 (2022).

[14]. Yaşar F, *Biodiesel production via waste eggshell as a low-cost heterogeneous catalyst: Its effects on some critical fuel properties and comparison with CaO.* Fuel 255:115828 (2019). 10.1016/j.fuel.2019.115828

[15]. Kavitha V, Geetha V, Jacqueline PJ, Production of biodiesel from dairy waste scum using eggshell waste. Process Safety and Environmental Protection 125:279-287 (2019). 10.1016/j.psep.2019.03.021

[16]. Ashine F, Kiflie Z, Prabhu SV, Tizazu BZ, Varadharajan V, Rajasimman M, Joo SW, Vasseghian Y, Jayakumar M, *Biodiesel production from Argemone mexicana oil using chicken eggshell derived CaO catalyst.* Fuel 332:126166 (2023). 10.1016/j.fuel.2022.126166

[17]. Olvera D, Rodriguez JA, Perez-Silva I, Chavez-Esquivel G, Tavizón-Pozos JA, *Catalytic evaluation of Li and K supported on CaO in the transesterification of triolein, triestearin, and tributyrin.* Chem. Pap. 76:6287-6295 (2022). 10.1007/s11696-022-02305-x

[18]. Khatibi M, Khorasheh F, Larimi A, *Biodiesel production via transesterification of canola oil in the presence of Na–K doped CaO derived from calcined eggshell.* Renew. Energ. 163:1626-1636 (2021). 10.1016/j.renene.2020.10.039

[19]. Hossain M, Muntaha N, Osman Goni LKM, Jamal MS, Gafur MA, Islam D, Fakhruddin ANM, *Triglyceride conversion of waste frying oil up to 98.46% using low concentration K^+/CaO catalysts derived from eggshells.* ACS omega 6:35679-35691 (2021). 10.1021/acsomega.1c05582

[20]. Tangy A, Pulidindi IN, Dutta A, Borenstein A, *Strontium oxide nanoparticles for biodiesel production: fundamental insights and recent progress.* Energy Fuels 35:187-200 (2020). 10.1021/acs.energyfuels.0c03815

[21]. Ali SD, Javed IN, Rana UA, Nazar MF, Ahmed W, Junaid A, Pasha M, Nazir R, Nazir R, *Novel SrO-CaO mixed metal oxides catalyst for ultrasonic-assisted transesterification of jatropha oil into biodiesel.* Aust. J. Chem. 70:258-264 (2016). 10.1071/CH16236

[22]. Palitsakun S, Koonkuer S, Topool B, Seubsai A, Sudsakorn K, *Transesterification of Jatropha oil to biodiesel using SrO catalysts modified with CaO from waste eggshell.* Catalysis Communications 149:106233 (2021). 10.1016/j.catcom.2020.106233

[23]. Tanabe, K., et al. *New solid acids and bases their catalytic properties.* In: Studies in Surface Science and Catalysis (1989). ISBN: 9780080887555

[24]. Liu X, He H, Wang Y, Zhue S, Piao X, *Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst.* Fuel 87:216-221 (2008). 10.1016/j.fuel.2007.04.013

[25]. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KSW, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).* Pure Appl. Chem. 87:1051-1069 (2015). 10.1515/pac-2014-1117

[26]. Kouzu M, Hidaka J, Wakabayashi K, Tsunomori M, *Solid base catalysis of calcium glyceroxide for a reaction to convert vegetable oil into its methyl esters.* Appl. Catal. A: Gen. 390:11-18 (2010). 10.1016/j.apcata.2010.09.029

[27]. Tomano N, Prokaew A, Boonyuen S, Ummarytyotin S, *Development of Sr/Cao catalyst derived from cuttlebone (Sepia officinalis) for biodiesel production.* J. Met. Mater. Miner. 30:40-47 (2020). 10.14456/jmmm.2020.5

[28]. Hossain M, Muntaha N, Osman-Goni LKM, Jamal MS, Gafur MA, Islam D, Muhammad Fakhruddin AN, *Triglyceride Conversion of Waste Frying Oil up to 98.46% Using Low Concentration K^+/CaO Catalysts Derived from Eggshells.* ACS Omega 6:35679-35691 (2021). 10.1021/acsomega.1c05582

[29]. Savaliya ML, Bhakhar MS, Dholakiya BZ, *Cutting Cost Technology for the Preparation of Biodiesel Using Environmentally Benign and Cheaper Catalyst.* Catal. Lett. 146:2313-2323 (2016). 10.1007/s10562-016-1861-z

[30]. Naemchan K, Meejoo S, Onreabroy W, Limsuwan P, *Temperature Effect on Chicken Egg Shell*

Investigated by XRD, TGA and FTIR. Adv. Mater. Res. 55-57:333-336 (2008). 10.4028/www.scientific.net/AMR.55-57.333

[31]. Yildirim M, Kipcak AS, Senberber FT, Asensio MO, E. M. Derun EM, Piskin S, *The Determination of the Potassium Nitrate, Sodium Hydroxide and Boric Acid Molar Ratio in the Synthesis of Potassium Borates via Hydrothermal Method.* Int. j. sci. res. 9:605-608 (2015). 10.5281/zenodo.1107049

[32]. Yusuff AS, Kumar M, Obe BO, Mudashiru LO, *Calcium Oxide Supported on Coal Fly Ash (CaO/CFA) as an Efficient Catalyst for Biodiesel Production from Jatropha curcas Oil*. Top. Catal. 1-13 (2021). 10.1007/s11244-021-01478-1

[33]. Dean, J.A., *Lange´s Handbook of Chemistry*. In: McGraw-Hill Fifteenth Edition (1987). ISBN 0-07-016384-7

[34]. Busca G. and Resini C., *Vibrational spectroscopy for the analyses of geological and inorganic materials.* Encyclopedia of Analytical Chemistr (2006). ISBN: 9780470027318

[35]. Shan D, Wang S, Xue H, Cosnier S, *Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin entrapped in composite matrix based on chitosan and $CaCO_3$ nanoparticles.* Electrochem. commun. 9:529-534 (2007). 10.1016/j.elecom.2006.10.032

[36]. Hsiao MC, Lin CC, Chang YH, Microwave irradiation-assisted transesterification of soybean oil to biodiesel catalyzed by nanopowder calcium oxide. Fuel 90:1963-1967 (2011). 10.1016/j.fuel.2011.01.004

[37]. Li H, Niu S-li, Lu C-mei, Cheng S-qing, *The stability evaluation of lime mud as transesterification catalyst in resisting CO_2 and H_2O for biodiesel production.* Energy Convers. Manag. 103:57-65 (2015). 10.1016/j.enconman.2015.06.039

[38]. Roschat W, Kacha M, Yoosuk B, Sudyoadsuk T, Promarak V, *Biodiesel production based on heterogeneous process catalyzed by solid waste coral fragment.* Fuel 98:194-202 (2012). 10.1016/j.fuel.2012.04.009

[39]. Nyquist RA, and Kagel RO, *Infrared spectra of inorganic materials* (1971). ISBN 978-0-12-523450-4

[40]. Awogbemi O, Inambao F, Onuh EI, *Modification and characterization of chicken eggshell for possible catalytic applications.* Heliyon 6:e05283 (2020). 10.1016/j.heliyon.2020.e05283

[41]. Carvalho J, Araujo J, Castro F, *Alternative Low-cost Adsorbent for Water and Wastewater Decontamination Derived from Eggshell Waste: An Overview*. Waste Biomass Valor. 2:157-167 (2011). 10.1007/s12649-010-9058-y

[42]. [42] Y. H. Tan, M. O. Abdullah, C. Nolasco-Hipolito, Y. H. Taufiq-Yap, Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance, Applied Energy 160 (2015) 58-70.

[43]. Hajji S, Turki T, Boubakri A, Amor MB, Mzoughi N, *Study of cadmium adsorption onto calcite using full factorial experiment design.* Desalin. Water Treat. 83:222-233 (2017). 10.5004/dwt.2017.21079

[44]. Margaretha YY, Prastyo HS, Ayucitra A, Ismadji S, *Calcium oxide from Pomacea sp. shell as a catalyst for biodiesel production.* Int. J. Energy Environ. Eng. 3:1-9 (2012). 10.1186/2251-6832-3-33

[45]. Garand E, Wende T, Goebbert DJ, Bergmann R, Meijer G, Neumark DM, Asmis KM, *Infrared Spectroscopy of Hydrated Bicarbonate Anion Clusters: $HCO_3^-(H_2O)1-10$.* J. Am. Chem. Soc. 132:849-856 (2010). 10.1021/ja9093132

[46]. Calatayud M, Ruppert AM, Weckhuysen BM, *Theoretical Study on the Role of Surface Basicity and Lewis Acidity on the Etherification of Glycerol over Alkaline Earth Metal Oxides.* Chemistry A European Journal 15:10864-10870 (2009). 10.1002/chem.200900487

[47]. Ahrens LH, *The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements.* Geochim. Cosmochim. Acta 2:155-169 (1952). 10.1016/0016-7037(52)90004-5

[48]. Barrault J, Pouilloux Y, Clacens JM, C. Vanhove C, Bancquart S, Catalysis and fine chemistry, Catal. Today 75:177-181 (2002). 10.1016/S0920-5861(02)00062-7

[49]. Watkins RS, Lee AF, Wilson K, *Li-CaO catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications.* Green Chem. 6:335-340 (2004). 10.1039/B404883K

[50]. Hu S, Wang Y, Han H, *Utilization of waste freshwater mussel shell as an economic catalyst for biodiesel production.* Biomass Bioenergy 35:3627-3635 (2011). 10.1016/j.biombioe.2011.05.009

[51]. Degirmenbasi N, Coskun S, Boz N, Kalyon DM, *Biodiesel synthesis from canola oil via heterogeneous catalysis using functionalized CaO nanoparticles.* Fuel 153 620-627 (2015). 10.1016/j.fuel.2015.03.018

[52]. Salamatinia B, I. Hashemizadeh I, Zuhairi AA, *Alkaline Earth Metal Oxide Catalysts for Biodiesel Production from Palm Oil: Elucidation of Process Behaviors and Modeling Using Response Surface*

Methodology. Iran. J. Chem. Chem. Eng. 32:113-126 (2013). 10.30492/IJCCE.2013.5911

[53]. Tabah B, Nagvenkar AP, Perkas N, Gedanken A, Solar-Heated Sustainable Biodiesel Production from *Waste Cooking Oil Using a Sonochemically Deposited SrO Catalyst on Microporous Activated Carbon.* Energy fuels 31:6228-6239 (2017). 10.1021/acs.energyfuels.7b00932

[54]. Agarwal M, Chauhan G, Chaurasia SP, Singh K, *Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production.* J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 43:89-94 (2012). 10.1016/j.jtice.2011.06.003

[55]. Koberg M, Abu-Much R, Gedanken A, *Optimization of biodiesel production from soybean and wastes of cooked oil: Combining dielectric microwave irradiation and a SrO catalyst.* Bioresour. Technol. 102:1073-1078 (2011). 10.1016/j.biortech.2010.08.055

[56]. Pandiangan KD, Jamarun N, Arief S, Simanjuntak W, Rilyanti M, The Effect of Calcination *Temperatures on the Activity of CaO and CaO/SiO_2 Heterogeneous Catalyst for Transesterification of Rubber Seed Oil in the Presence of Coconut Oil as A Co-Reactant. Orient.* J. Chem. 32:3021-3026 (2016). 10.13005/ojc/320622

[57]. Widayat W, Darmawan T, H. Hadiyanto H, Rosyid RAr, *Preparation of Heterogeneous CaO Catalysts for Biodiesel Production.* 7 J. Phys.: Conf. Ser. 877:012018 (2017). 10.1088/1742-6596/877/1/012018

Gerardo Chávez Esquivel. Profesor-investigador asociado D adscrito en el área de química perteneciente al departamento de Ciencias Básicas de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Mi formación académica fue investigador posdoctoral (2020) en el departamento de materia condensada en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. Doctorado (2017), Maestría (2013) y Licenciatura (2010) en Ciencias de la Ingeniería Química en la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Mi investigación actual se centra en el estudio de materiales utilizados como agentes antimicrobianos y en remediación ambiental. Participo como coordinador del grupo académico de la SEP "Síntesis y caracterización de materiales utilizados como agentes antimicrobianos y en remediación ambiental". Actualmente tengo 19 artículos científicos publicados con 274 citas y un índice h de 8.0.

https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=55773546500
https://orcid.org/0000-0002-0083-4043

Septiembre, 2023 ID:

CIE2023-168

Análisis técnico económico de un generador de hidrógeno activado por energía solar fotovoltaica

Emma G. León Estrada[1], Humberto E. González Bravo[1], Ruben Dorantes Rodríguez[1]

[1]Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Pablo 180. Col. Reynosa Tamaulipas , Alcaldía Azcapotzalco, CDMX, C.P. 02200, México.

Autor de Correspondencia: Emma Gisela León (al2163074611@azc.uam.mx).

RESUMEN Ante la problemática ambiental que existe en México y en el Mundo, donde uno de los principales factores que intervienen son la extracción de componentes fósiles para la producción de energía y combustibles, por lo que es importante tener alternativas para evitar un mayor deterioro ambiental. En este trabajo se presenta la posibilidad de producir hidrógeno como combustible en los sectores doméstico y comercial, utilizando fuentes de energía renovables como lo es la energía solar fotovoltaica e implementando dos tecnologías existentes en el mercado conocidas como electrolizadores y módulos fotovoltaicos. Para realizar el estudio técnico y económico del proyecto se realizó una revisión bibliográfica para analizar las características técnicas de diferentes equipos de electrolizadores y algunos módulos fotovoltaicos. Estos datos se emplearon en un programa de simulación de sistemas fotovoltaicos desarrollado por H. E. González Bravo, del Departamento de Energía de la UAM-A, que permitió calcular la cantidad de módulos requeridos para la generación de energía eléctrica requerida por el electrolizador, y calcular día por día y en un año, la cantidad de hidrógeno que podría producirse por el sistema fotovoltaico-electrolizador. También se realizó un estudio económico que permitió establecer los costos finales del hidrógeno producido a escala doméstica y comercial de varias maneras, primero con energía eléctrica del sistema fotovoltaico, y segundo con energía eléctrica proveniente de la red de la Comisión Federal de Electricidad (CFE) y comparar los resultados con los costos del hidrógeno comercial ya existente. Los resultados a los que se llegaron fueron los siguientes: con módulos fotovoltaicos se obtuvieron costos en un rango de $157 a $187 por kilogramo de hidrógeno y con energía eléctrica proveniente de la red de CFE se obtuvo un costo de $207.44 pesos mexicanos. Estos resultados comparados con el hidrógeno comerciar de la UAM-A ($3400 MXN/kg de H_2) y de los reportados por el IPN ($120/kg de H_2), nos indican que técnica y económicamente es posible producir hidrógeno en los sectores doméstico y comercial, utilizando las tecnologías disponibles comercialmente.

PALABRAS CLAVE: Energía, producción, hidrógeno, fotovoltaica, electrolizador.

1. INTRODUCCIÓN

La transición energética actual en México y el mundo es un tema de gran interés debido a la manera de su obtención cuyo origen proviene de la quema de combustibles fósiles, proceso que emite gran cantidad de gases que deterioran el medio ambiente y que son causantes del cambio climático. El buscar una solución para mitigar este daño a hecho que se busquen opciones que no solo sean amigables para nuestro planeta, si no también que beneficien a todos sus habitantes en los diversos ámbitos, social, económico y ambiental.

Ante esta problemática, una propuesta es la producción de hidrógeno limpio. El hidrógeno al ser un elemento abundante que encontramos en el agua puede ser obtenido mediante la separación de sus elementos (hidrógeno-oxigeno) con electrolizadores, con fuente de alimentación eléctrica por medio de las celdas fotovoltaicas, las cuales aprovechan el efecto fotoeléctrico para lograr este propósito y hace de este proceso un proceso limpio y de bajo impacto ambiental.

1.1. Energía y sostenibilidad en México

Los retos energéticos que enfrenta México muestran múltiples aristas, pero el país cuenta también con potencialidades excepcionales, principalmente de la energía primaria con fuentes renovables. Para alcanzar la meta de posicionar el desarrollo de las energías renovables, es necesario tomar en cuenta la intermitencia, la ubicación a veces dispersa de los sitios, y los niveles limitados de capacidad de la red de transmisión de la electricidad, para que con el fomento de las energías renovables disminuyan los costos y sean competitivos en el futuro.

La principal fuente de energía renovable es la energía solar y para la explotación de esta fuente de energía se dispone de sistemas fotovoltaicos. Los Sistemas fotovoltaicos convierten directamente parte de la energía de

la luz solar en electricidad. Dada la ubicación geográfica y las características climatológicas del país, se puede aprovechar este tipo de energía en la mayor parte del territorio [1].

1.2 Hidrógeno

Es el elemento químico más ligero que existe y abundante en la Tierra, se encuentra en estado gaseoso y es un elemento incoloro e inodoro, aunque no existe en forma libre. Existe en combinación con otros elementos como es el caso del oxígeno y el carbono formando compuestos como agua o compuestos fósiles.

Los sistemas energéticos basados en hidrógeno podrían ser una alternativa viable y sustentable (en el mediano y largo plazo) para cubrir parte de la demanda energética mundial por lo que es clave seguir investigando sobre su producción mediante diversas tecnologías que permiten minimizar costos de producción.

Hay dos razones principales por las que es deseable sustituir el consumo de los combustibles fósiles por el hidrógeno:

- La combustión del hidrógeno no contamina, sólo produce como subproducto agua, mientras que los combustibles fósiles producen CO_2 que queda en la atmósfera como contaminante y es uno de los mayores responsables de lo que se denomina "efecto invernadero" [2].
- Las reservas de combustibles fósiles se agotarán tarde o temprano, mientras que el hidrógeno, aunque sea en forma de un compuesto, permanecerá inagotable [2].

Se espera que la demanda de hidrógeno crezca principalmente en nuevas aplicaciones, como el almacenamiento de energía, la movilidad y la energía para las industrias y el sector doméstico [3].

1.3 Los colores del Hidrógeno

El saber si el hidrógeno producido es amigable con el medio ambiente tiene que ver con la cantidad de gases efecto invernadero (GEI) que se emiten al producirlo y de la materia prima de donde se extrae y se clasifican en:

Gris: Se obtiene de la extracción de combustibles fósiles, mediante el reformado de vapor y su proceso de obtención es el de mayor emisión de GEI hacia el medio ambiente.

Azul: Se extrae de combustibles fósiles, su proceso mediante el reformado de vapor es causante de emisiones de CO_2 que son almacenadas y utilizadas para generar subproductos y contra restar los daños al ambiente.

Turquesa: Su obtención se da mediante la pirolisis alimentada por gas natural, lo que provoca la emisión de carbono sólido como contaminante.

Rosa: Se genera a partir de la electrolisis del agua mediante energía nuclear, su obtención no emite CO_2, pero si residuos nucleares.

Verde: Se genera a partir de la electrolisis del agua haciendo uso de energías renovables, su obtención no emite CO_2, sus características, impulsan a la transición energética y al cumplimiento de los objetivos propuestos a nivel global para reducir las emisiones de gases contaminantes.

2. DESARROLLO

En el presente trabajo nos interesa analizar la producción de hidrógeno a partir de agua, donde esta se separa en sus moléculas por medio de la electrólisis que se lleva mediante ciclos electroquímicos, que trata de la relación entre las corrientes eléctricas y las reacciones químicas y de la conversión de la energía química en eléctrica y viceversa, en donde las reacciones químicas se dan en la interface de un conductor eléctrico (electrodo) y un conductor iónico (electrolito), y para este caso la energía eléctrica requerida se toma de una fuente natural que es el sol.

Uno de los principales inconvenientes que presenta este proceso consiste en que, como la molécula del agua es muy estable, la energía que hay que poner en juego para lograr su separación es grande (286,45 kJ/mol a 25 ºC) [4]. Pero otro factor a tomar en cuenta es que el proceso requiere de presiones y temperaturas altas, por lo que la selección del equipo electrolizador debe ser a escala pequeña, pero que cumpla los requerimientos para su implementación sin afectar la economía en el sector doméstico.

La visión de este sistema económico-energético del H_2, se basa en la expectativa de que el hidrógeno pueda producirse a partir de energía eléctrica producida insitu, de forma económica y medio ambientalmente aceptable y en que las tecnologías de uso final del hidrógeno ganen una cuota de mercado significativa.

2.1. Paneles solares fotovoltaicos

Los paneles fotovoltaicos (FV) se componen de células individuales conocidas como células solares, generalmente estas celdas son de silicio. Cada célula solar genera una pequeña cantidad de electricidad, y al conectar varias células individuales se forma lo que conocemos como panel. El funcionamiento de los paneles solares inicia cuando Los rayos solares inciden sobre unas placas compuestas por materiales semiconductores que transforman la energía solar recibida en electricidad.

La selección de equipos fotovoltaicos se realizó consultando páginas de proveedores que se encuentran en el mercado y que ponen a disposición módulos fotovoltaicos accesibles, con características funcionales para una casa. Las características al seleccionar estos equipos fueron la potencia eléctrica requerida para su funcionamiento y sus dimensiones.

TABLA 1. Módulos fotovoltaicos, y suscaracterísticas.

Características módulos fotovoltaicos	Eco Green Energy [5]		Phono Solar [6]
	EGE-370M-72	EGE-450W-144M (M6)	315w diamond
Tipo de celdas	Monocristalino	Monocristalino	Policristalino
Número de celdas	72	144	484
Dimensiones (mm)	1960x991x40	2102x1040x35	1956x992x45
Peso (kg)	22.8	24.5	24
Potencia máxima (Pmax)	370 W	450 W	315 W
Eficiencia del sistema	19.07%	20.6%	14.95%
Máxima capacidad de voltaje (Vmp)	39.66 V	41.40 V	36.1 V
Máxima capacidad de corriente (Imp)	9.33 A	10.87 A	8.03 A
Temperatura nominal de funcionamiento de la celda (NOCT)	45 °C ±2 °C	45 °C ±3 °C	45 °C ±2 °C
Precio sin iva ($MXN)	$4,986.8	$10,800	$3,900
Años de garantía de vida	10	12	10

2.2. Electrólisis

Para poder desarrollar el método de separación del hidrógeno y del oxígeno a través de la electrólisis es necesario conocer este fenómeno, donde la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno, se representa con la reacción química siguiente:

$$\boldsymbol{H_2O\ (l)} \xrightarrow{\Delta} \boldsymbol{H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)} \qquad (1)$$

Las reacciones que se llevan a cabo en cada una de las partes de la celda electrolítica son las siguientes:

Ánodo

$$\boldsymbol{H_2O\ (l) \rightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^-} \qquad (2)$$

Cátodo

$$\boldsymbol{2H^+\ (aq) + 2e^- \rightarrow H_2} \qquad (3)$$

Para separar el agua vía electrólisis, se aplica una corriente eléctrica a un par de electrodos conectados a una fuente de alimentación y se sumergen en el agua. El agua en condiciones estándares (1 atm y 25 ºC), no se descompone de manera espontánea, se requiere energía denominada energía libre estándar de reacción de Gibbs (ΔGº) [4].

2.2.1 Electrolizador

El electrolizador es un aparato que permite producir hidrógeno mediante la electrólisis y es capaz de separar las moléculas de hidrógeno y oxígeno de las que se compone el agua usando electricidad. El hidrógeno producido de esta forma es sostenible, es decir, no emite dióxido de carbono a la atmósfera, y por eso puede ser la base de una economía de hidrógeno descarbonizada [7].

Hay muchos factores que influyen en el rendimiento de los electrolizadores. Algunos de ellos son el diseño general, los materiales usados y la temperatura y presión de funcionamiento.

Desde el punto de vista comercial, existen en el mercado diversos tipos de electrolizadores, de tamaños diversos y con producciones diversas de hidrógeno, pero hemos seleccionado algunos sistema de electrólisis de tamaño pequeño para aplicaciones en el sector doméstico, y que por por lo mismo, requieren de características particulares, entre ellas ser un equipo con dimensiones pequeñas, equivalentes al tamaño de un equipo electrodoméstico, y por ejemplo, que opere con una potencia eléctrica máxima entre 1 a 7 kW, que tenga un buen rendimiento energético, y que su producción de hidrógeno sea la suficiente para alcanzar, en este caso con una celda de combustible, el abastecimiento de energía eléctrica en el hogar y de otras aplicaciones que se le asignaran a los excedentes.

Este tipo de sistemas se encuentra en el mercado enfocados para uso en laboratorios pequeños, pero pueden funcionar adecuadamente en un domicilio. Se encontró gran variedad de electrolizadores, como se muestra en la tabla 2, de los cuales se seleccionaron los que requieren una potencia eléctrica entre 1 y 7 kW para su funcionamiento.

Para realizar el proceso de electrólisis del agua y teniendo la selección de electrolizadores, observamos que el electrolizador proton HOGEN 20 es el que se adapta mejor a nuestros requerimientos, por lo que se analizaron las características técnicas de los diferentes electrolizadores que componen esta serie, las cuales se muestran en la tabla 3.

TABLA 2. Electrolizadores, características

Modelo del fabricante	Tecnología	Razón de producción de Hidrógeno				Presión de producción de Hidrógeno	Presión de producción de Hidrógeno	Energía Eléctrica necesaria		Potencia requerida	Pureza del H2	Vida útil
		Nm3/h		Kg/h								
		Min	Max	Min	Max	kPa	psig	kWh/Nm3	kWh/kg	kW	%	Años
McPhy	Alcalino	0.40	400	0.150	149.810	63.151	435.113	4.5				
Casale Chemical	Alcalino	0.50	100	0.062	12.481	21.045	145			5	99.8	20
ErreDue	Alcalino	1.00	6	0.075	0.449	12.627	87	6			99.7	
IHT	Alcalino		760	0.000	237.137	52.612	362.5	4.6		63		
Statoil (Hydro)	Alcalino presurizado		130	0.000	48.688	63.151	435.11	4.2				
Statoil (UTSIRA)	Alcalino		10	0.000	3.745	63.151	435.11	4.1		48		
Proton Energy	Acido PEM	0.50	10	0.050	1.000	27.364	188.54	6			99.9	
Hydrogenics	Alcalino y PEM		60	0.460	1.000	21.045	145	5.2		15-60	99.9	
SMARTH2P EM	PEM					31.495	217			1	99.9	
Hidrógena	PEM y SOE	0.00	1.2	0.250	60.000	12.627	87					
Simens	PEM	225.00		98.307		73.672	507.6					
Silyzer 300	PEM	0.03		100.000	2000.000	0.000					75.5	
Proton HOGEN 20	PEM		0.5		0.040	29.026	200	5.6	62.3	3	99.99	5 a 7
Proton HOGEN 40	PEM		1		0.100	29.026	200	5.6	62.3	6	99.99	5 a 7
GHM	Alcalino					63.151	435.11			500		
Giovanola Freres	No presurizados	3.00	330			0.000		4.8			99.9	
Teledyne Brown Engeqineering	Alcalino		150		13.108	14.734	101.52	6.1			99.7	
Kern t&d	Alcalino	40.00	60	237.223	355.835	1000.000	145.038	4.3		170		
zxd	Alcalino	2.00	1000	0.002	1.186	0.200	0.02	4.3			99.9	
ZXD-700	Alcalino	0.00	700	0.000	6227.112	1500.000		4.3			99.9	
ZXD-800	Alcalino	0.00	800	0.000	7116.699	1500.000		4.3			99.9	
ZXD-900	Alcalino	0.00	900	0.000	8006.287	1500.000		4.3			99.9	
Avalance Hydrofiller 15	Alcalino		0.4		0.040	1451.379	10000	5.1	56.4	2	99.7	
Avalance Hydrofiller 50	Alcalino		1.3		0.100	1451.379	10000	5.3	59.2	7	99.7	
PEM-500A	PEM	2.00	500	37.956	11386.719	3200.000		4.5				10
Norsk Hydro		10.00	60	2.971	17.823	50.089	345.11	4.8			99.8	

Para el proyecto se utilizó el modelo S10, y requiere de una potencia eléctrica de 4kVA, lo cual considerando que se tiene un factor de potencia del 100%, indica que requiere del orden de 4kW eléctricos para su funcionamiento.

TABLA 3. Electrolizador Hogen 20, S10.

	S10	S20	S40
DESCRIPTION			
	On-site hydrogen generator in an integrated, automated, site-ready enclosure. Load Following operation automatically adjusts output to match demand.		
ELECTROLYTE			
	Proton Exchange Membrane (PEM) - caustic-free		
HYDROGEN PRODUCTION			
Net Production Rate: Nm^3/hr @ 0°C, 1 bar SCF/hr @ 70°F, 1 atm SLPM @ 70°F, 1 atm kg per 24 hours	0.265 Nm^3/hr 10 SCF/hr 4.7 SLPM 0.57 kg/24hr	0.53 Nm^3/hr 20 SCF/hr 9.4 SLPM 1.14 kg/24hr	1.05Nm^3/hr 40 SCF/hr 18.8 SLPM 2.27 kg/24hr
Delivery Pressure - Nominal	13.8 barg (200 PSIG)		
Power Consumed per Volume of H_2 Gas Produced	6.7 kWh / Nm^3 17.6 kWh / 100 ft^3		
Purity (Concentration of Impurities)	99.9995% (Water Vapor < 5 PPM, -65°C (-85°F) Dewpoint, N_2 < 2 PPM, O_2 < 1 PPM, All Other Undetectable)		
Turndown Range	0 to 100% net product delivery		
Upgradeability	N/A		
DI WATER REQUIREMENT			
Rate at Max Consumption Rate	0.235 L/hr (0.065 gal/hr)	0.47 L/hr (0.13 gal/hr)	0.94 L/hr (0.25 gal/hr)
Temperature	5°C to 35°C (41°F to 95°F)		
Pressure	1.5 to 4 barg (21.8 to 58.0 PSIG)		
Input Water Quality	ASTM Type II Deionized Water required, < 1 micro Siemen/cm (>1 megOhm-cm) ASTM Type I Deionized Water preferred, < 0.1 micro Siemen/cm (> 10 megOhm-cm)		
HEAT LOAD AND COOLANT REQUIREMENT			
Cooling	Air-Cooled; Ambient Air, 5°C to 40°C (41°F to 104°F)		
Max. Heat Load from System	1.1 kW / 3,754 BTU/hr	2.2 kW / 7,507 BTU/hr	4.3 kW / 14,673 BTU/hr
ELECTRICAL SPECIFICATIONS			
Recommended Breaker Rating	4 kVA	8 kVA	12 kVA
Electrical Specification	205 to 240 VAC, single phase, 50 or 60 Hz		
INTERFACE CONNECTIONS *Consult Installation Manual for details*			
H_2 Product Port	1/4" CPI™ compression tube fitting, SS		
H_2 / H_2O Vent Port	1/2" CPI™ compression tube fitting, SS		
DI Water Port	1/4" tube push-to-lock, polypropylene		
Calibration-Gas Port	N/A		
Coolant Supply Port	N/A		
Coolant Return Port	N/A		
Drain Port	1/4" tube push-to-lock polypropylene		
Electrical	Connect to on-board circuit breaker		
Communications	RS 232, Ethernet		
CONTROL SYSTEMS			
Standard Features	Fully automated, push button start/stop, E-stop, On-board H_2 Leak detection. Automatic fault detection and system depressurization.		
Remote Alarm	Form C relay 2A/30VDC rated switching		
Remote Shutdown	Circuit breaker shunt trip		

Activar Windo

2.3. Análisis eléctrico

Inicialmente para tener una energía de referencia respecto a la cantidad de energía eléctrica requerida por el electrolizador, se realizó un pequeño análisis de consumo de energía eléctrica de una casa de clase media, tomando en cuenta los recibos bimestrales de energía eléctrica de la CFE generados a una vivienda, para observar en promedio cuanta demanda energética requiere esta vivienda sin producir hidrógeno.

Un factor importante para la obtención de la cantidad de energía que el sistema fotovoltaico puede producir es la ubicación donde se llevara a cabo la instalación del equipo y se escogió la zona geográfica de Atotonilco de Tula, Hidalgo.

El sistema se ejemplificó para ser utilizado en un hogar de clase media donde las características climatológicas son similares a las de la CDMX, por lo que se utilizó la base de datos del Servicio Meteorológico Nacional de la Conagua y particularmente de la estación meteorológica automática (EMA) ENCBII de la Ciudad de México. Para conocer el comportamiento climático en un periodo de 90 días, se utilizó una base de datos comprendida del 22 de mayo del 2022 al 20 de agosto del 2022.

TABLA 4. Consumo y facturación de energía eléctrica en vivienda de Atotonilco de Tula y su costo

PERIODO	*FECHA*	*CONSUMO DE ENERGÍA (kWh)*	*PRECIO POR KWH (MXN)*	*COSTO ENERGÍA + IVA (MXN)*	*$(MXN)/kWh*
10 JUN 21 - 11 AGO 21	10-Jun-21	160	0.831	156.260	0.977
11 AGO 21 - 09 OCT 21	11-Ago-21	116	0.835	112.350	0.969
09 OCT 21 - 10 DIC 21	09-Oct-21	147	0.839	143.060	0.973
10 DIC 21 - 14 FEB 22	10-Dic-21	161	0.843	159.660	0.992
14 FEB 22 - 11 ABR 22	14-Feb-22	138	0.847	135.580	0.982
11 ABR 22 - 14 JUN 22	11-Abr-22	143	0.851	141.160	0.987
14 JUN 22 - 18 AGO 22	14-Jun-22	159	0.855	159.550	1.003
PROMEDIOS		146.2857	0.843	143.946	0.983

Al analizar los datos de los recibos de energía eléctrica fue notorio que cada bimestre se consume diferente cantidad de energía eléctrica (kWh) y el promedio bimestral de un año, fue de 146.29 kWh, por lo que también el costo de la energía eléctrica consumida cambia.

Los datos obtenidos en el análisis del consumo eléctrico de una casa (tabla 4) nos permitió estimar el costo de la energía respecto a la tarifa de CFE, el cual fue necesario para el uso de la Hoja de cálculo FV Lab solar.

2.4. Hoja de cálculo FV Lab solar

Esta hoja de cálculo en excel para calcular sistemas fotovoltaicos fue desarrollado por el M. en I. Humberto Eduardo González Bravo, del Depto. de Energía de la UAM-A y calcula la energía eléctrica producida por un conjunto de módulos fotovoltaicos, de acuerdo con datos meteorológicos reales, datos técnicos de los módulos y otras características que afectan la operación de los módulos FV.

La simulación en la hoja de cálculo, permitió la obtención de resultados sobre la cantidad de energía eléctrica que se puede producir por los equipos fotovoltaicos y que se puede utilizar en el electrolizador para producir el hidrógeno.

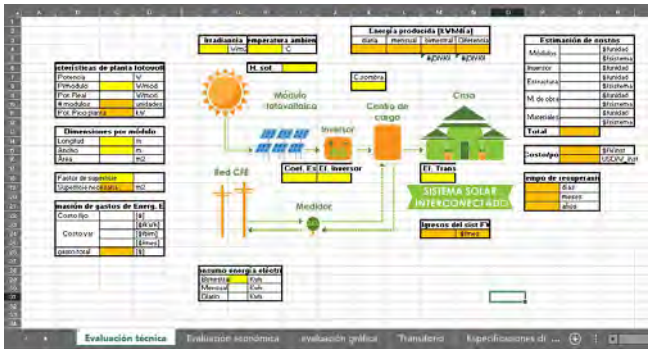


FIGURA 1. Hoja de cálculo FV Lab solar

Al tener nuestro sistema completamente seleccionado (módulos fotovoltaicos y electrolizador), procedemos a calcular cuantas unidades de módulos se requieren, considerando que se trabajará con un electrolizador que requiere 4 kW de potencia eléctrica para su funcionamiento diario (tabla 3), en tanto que para el proceso se considera una temperatura ambiente de 21°C, un coeficiente de sombreado y coeficiente de ensuciamiento del 5% en ambos, una eficiencia del inversor del 94% y una eficiencia de transferencia de la energía del 97%.

A continuación, se muestran los datos para cada uno de los posibles módulos fotovoltaicos seleccionados para su uso y que nos permitieron conocer la cantidad de módulos que se requieren para satisfacer los requerimientos eléctricos del electrolizador, lo cual se obtuvo con la Hoja de cálculo FV Lab solar.

TABLA 5. Características para conocer la cantidad de módulos del sistema

Características de la planta fotovoltaica				
Característica	**Unidades**	**Eco Green Energy**		**Phono Solar**
		EGE-370M-72	**EGE-450W-144M (M6)**	**DIAMOND SERIES 315W**
Potencia	W	1200.0	1200.0	1200.0
P/modulo	W/mod	370	450	315
Pot. Real	W/mod	207	207	325
# módulos	unidades	11	9	13
Pot. Pico planta	kW	4.07	4.05	4.10
Dimensiones por módulo				
Longitud	m	1.96	2.102	1.956
Ancho	m	0.991	1.04	0.991
Área	m2	1.942	2.186	1.938
Factor de superficie		30%	30%	30%
Superficie necesaria	m2	27.78	25.58	32.76

2.5. Análisis de costos

Se realizó un análisis de costos (tabla 6) para cada sistema una vez conociendo la cantidad de equipos necesarios para nuestra instalación en la cual también se consideraron accesorios y materiales extra que esta requiere, así mismo la mano de obra para su instalación.

TABLA 6. Estimación de Costos del sistema con paneles FV

ESTIMACIÓN DE COSTOS						
	Eco Green Energy				**Phono Solar**	
Equipo	**EGE-370M-72**		**EGE-450W-144M (M6)**		**DIAMOND SERIES 315W**	
	Cantidad	Costo ($MXN)	Cantidad	Costo ($MXN)	Cantidad	Costo ($MXN)
Módulos	11	54851.94	9	97200	13	50700
Electrolizador	1	20535.78	1	20535.78	1	20535.78
Inversor	1	15882.2	1	15882.2	1	15882.2
Estructura/ Materiales	3	4500	3	4500	3	4500
M. de obra	2	6000	2	6000	2	6000
TOTAL	18	101769.9	16	144118	20	97617.98

También en este estudio se consideró el caso en el que el electrolizador pueda consumir la energía eléctrica directamente de la red de la CFE, donde en este caso, los costos serían los mostrados a continuación (tabla 7):

TABLA 7. Estimación de costos del sistema con electricidad de la red de CFE

Equipos	Cantidad	Costo ($MXN)
Electrolizador	1	20,535.78
Inversor	1	15,882.2
Estructura/ Materiales	3	4,500
M. de obra	2	6,000
TOTAL	7	46,917.98

Para hacer una comparación, se consideraron datos del costo del hidrógeno comercial (tabla 8), con la idea de tener una referencia para determinar si los costos de producción de hidrógeno en el sector doméstico utilizando un electrolizador comercial con energía eléctrica fotovoltaica, son factibles desde el punto de vista económico.

TABLA 8. Costos del hidrógeno comercial

Hidrógeno comercial	$/kg de H_2
Vendido a la UAM-A [8, 10]	$3400
Vendido al IPN [9, 10]	$50
	$120

3. CÁLCULOS

Los datos se obtuvieron mediante las fichas técnicas de los equipos seleccionados y la implementación de la hoja de cálculo FV Lab solar.

Sabemos que el electrolizador seleccionado es capaz de producir la siguiente cantidad de H_2.

$$En\ 24\ h = se\ producen\ 0.57\ kg\ de\ H_2$$

De donde podemos obtener la cantidad de H_2 obtenida en una hora y también el tiempo en horas que se requieren para producir 1 kg de H_2.

$$kg\ de\ H_2\ en\ 1\ h = \frac{0.57\ kg}{24\ h}$$

$$kg\ de\ H_2\ en\ 1\ h = 0.02375\ kg$$

$$1kg\ de\ H_2 = \frac{24h}{0.57\ kg}$$

$$1\ kg\ de\ H_2\ tarda\ 42h\ 6\ \text{min}\ en\ producirse$$

3.1. Costo de producción de hidrógeno con sistema FV

Con los costos estimados en el equipo utilizando módulos fotovoltaicos (Tabla 6), se calculó el precio por kg de hidrógeno para cada uno de los módulos.
Paneles fotovoltaicos empresa Eco Green Energy

- **Módulo fotovoltaico EGE-370M-72, módulo monocristalino.**

$$Días\ de\ producción = 365\ días\ del\ año\ x\ 10\ años\ de\ garantia\ del\ panel$$

$$Días\ de\ producción = 3650\ días$$

$$Horas\ de\ producción = 3650 días\ de\ producción\ x\ 8\ horas\ utiles\ de\ radiación$$

$$Horas\ de\ producción = 29200h$$

$$Producción\ de\ H_2\ Total = \frac{Horas\ de\ producción}{Hora\ por\ kg\ H_2}$$

$$Producción\ de\ H_2\ Total = \frac{29200}{42.1052} = 693.5\ kg\ H_2$$

$$Costo\ = \frac{\$Sistema}{Producción\ de\ H_2 Total}$$

$$Costo\ = \frac{\$101{,}769.9}{693.5kg\ H_2} = 146.46\frac{\$}{kg\ H_2}$$

- **Módulo Helios plus EGE-450W-144M (M6), módulo monocristalino**

$$Días\ de\ producción = 365\ días\ del\ año\ x\ 12\ años\ de\ garantia\ del\ panel$$

$$Días\ de\ producción = 4380\ días$$

$$Horas\ de\ producción = 4380 días\ de\ producción\ x\ 8\ horas\ utiles\ de\ luz$$

$$Horas\ de\ producción = 35040\ h$$

$$Producción\ de\ H_2\ Total = \frac{Horas\ de\ producción}{Hora\ por\ kg\ H_2}$$

$$Producción\ de\ H_2\ Total = \frac{35040}{42.1052} = 832.2kg\ H_2$$

$$Costo\ = \frac{\$Sistema}{Producción\ de\ H_2 Total}$$

$$Costo\ = \frac{\$144{,}118}{832.2kg\ H_2} = 173.18\frac{\$}{kg\ H_2}$$

- **Panel fotovoltaico empresa Phono Solar. Módulo High performance 315w diamond series**

$$Días\ de\ producción = 365\ días\ del\ año\ x\ 10\ años\ de\ garantia\ del\ panel$$

$$Días\ de\ producción = 3650\ días$$

$$Horas\ de\ producción = 3650 días\ de\ producción\ x\ 8\ horas\ utiles\ de\ radiación$$

$$Horas\ de\ producción = 29200h$$

$$Producción\ de\ H_2\ Total = \frac{Horas\ de\ producción}{Hora\ por\ kg\ H_2}$$

$$Producción\ de\ H_2\ Total = \frac{29200}{42.1052} = 693.5\ kg\ H_2$$

$$Costo\ = \frac{\$Sistema}{Producción\ de\ H_2 Total}$$

$$Costo\ = \frac{\$97{,}617.98}{693.5\ kg\ H_2} = 140.76\frac{\$}{kg\ H_2}$$

3.2. Costo de producción de hidrógeno con la red de CFE

Se debe considerar que la producción de hidrógeno que se requiere del electrolizador requiere de 4 kW de potencia para trabajar 1 hora, por lo tanto, para 24 h se requieren de 96 kWh de energía eléctrica.

Se consideró una vida útil del electrolizador de 5 años, debido a que al tener la energía de la red puede trabajar durante todo el día, lo que es un gran desgaste del equipo.

$$Días\ de\ producción = 365\ días\ del\ año\ x\ 5\ años\ de\ garantia\ del\ electrolizador$$

$$Días\ de\ producción = 1825días$$

$$Hrs\ de\ producción = 1825días\ de\ producción\ x\ 24h\ utiles\ de\ energía\ electrica$$

$$Horas\ de\ producción = 43800h$$

$$Producción\ de\ H_2 Total = \frac{Horas\ de\ producción}{Hora\ por\ kg\ H_2}$$

$$Producción\ de\ H_2 Total = \frac{43800}{42.1052} = 1040.25\ kg\ H_2$$

$$\mathbf{Costo} = \frac{\mathbf{\$Sistema + (kWh\ electrolizador)\$tarifa\ DAC}}{\mathbf{Producción\ de\ H_2 Total}}$$

$$\mathbf{Costo}\ = \frac{\mathbf{\$46917.98 + (96kWh * 365 * 5)\left(\frac{\$6.65\$}{kWh}\right)}}{\mathbf{1040.25\ kg\ H_2}}$$

$$\mathbf{Costo}\ = \mathbf{1165.1}\frac{\$}{\mathbf{kg\ H_2}}$$

4. RESULTADOS

Los resultados se pueden observar para su comparación en la Tabla 9 y figura 2.

TABLA 9. Costos finales de producción por un kg de H2

Equipo FV [10]	$/kg H_2
EGE-370M-72	146.46
EGE-450W-144M (M6)	173.18
EGE-370M-72	140.76
Electricidad CFE	1165.1
Costo H_2 IPN	120
Costo H_2 UAM	3400

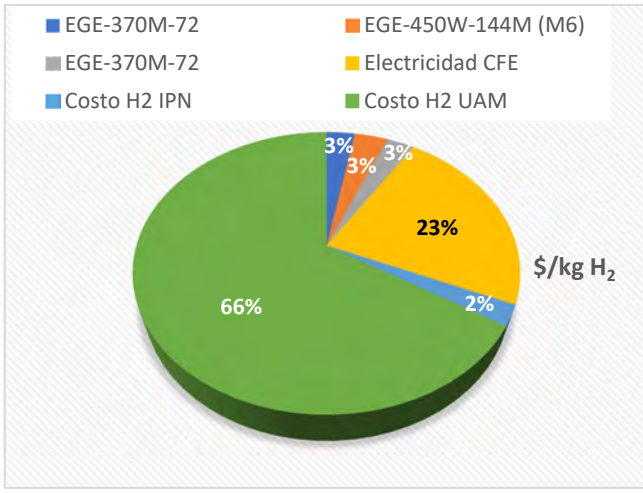


FIGURA 2. Comparación de costos de producción de hidrógeno con SFV, CFE y comercial. Fuente: Propia

5. Aplicaciones del hidrógeno

Algunas de las aplicaciones que pueden hacer del H_2 la mejor alternativa para generar y abastecer de energía eléctrica a todos los sectores. Con el paso del tiempo y ante la preocupación de preservar nuestro planeta se busca implementar y desarrollar tecnología para producir hidrógeno que pueda utilizarse en cada actividad que se realice cotidianamente (figura 3).

El hidrógeno está en la mira de todos para ser sustituto de muchos elementos que se fabrican a base de los hidrocarburos convencionales, como se muestra en la figura 3, donde se observan las diferentes alternativas mediante las que se produce hidrógeno por energías renovables, siguiendo un proceso de electrolisis o bombas de calor, pero nos enfocamos en la producción del hidrógeno con la energía solar y la electrolisis. También se muestra en los diversos sectores que le dan alguna aplicación a este hidrógeno, donde nos interesa el sector doméstico que, aunque no se ejemplifica en la imagen, puede ser utilizado también para el transporte privado de la casa, la calefacción o para producir energía eléctrica con una celda de combustible.

6. CONCLUSIONES

La electrólisis de agua es una tecnología fiable y con numerosos proveedores de equipos y componentes. Como tecnología para la obtención de hidrógeno, permite obtenerlo de gran pureza. El costo está determinado por la manera de producir o utilizar la electricidad que se utiliza y de la calidad de los equipos.

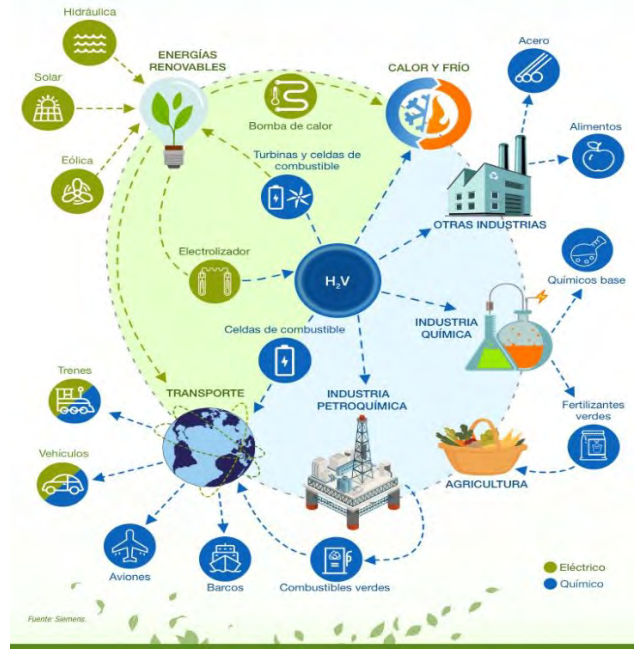


FIGURA 3. Aplicaciones del H_2 [7]

En la investigación realizada en el proyecto se desarrolló un modelo para determinar la factibilidad económica del sistema fotovoltaico-electrolizador con paneles solares FV y energía eléctrica de la CFE. Para los resultados se consideraron aspectos como la radiación solar en un periodo de 90 días que corresponden a 3 meses, los datos climáticos de la región seleccionada, la tarifa de la CFE para una la casa y la potencia requerida para el electrolizador, con lo anterior y la hoja de simulación se obtuvieron que se necesitan diferente cantidad de módulos dependiendo de la potencia con la que trabaja cada uno, por lo tanto se requieren distintas áreas de instalación pero estas áreas se pueden satisfacer adecuadamente por el techo de una casa.

Los costos de equipos más los datos de vida útil de cada uno de ellos, permitió conocer los costos aproximados que se tendrían por cada kg de hidrógeno producido por nuestro sistema, donde para los costos de esta producción mediante la energía obtenida por el sistema con módulos fotovoltaicos se obtuvieron costos en un rango de $140 a $174 pesos mexicanos/kg$H_2$ y realizando el mismo análisis, pero con energía eléctrica proveniente de la red de CFE, se obtuvo un costo de $1165.1 pesos mexicanos. Estos resultados comparados con el costo de venta del hidrógeno comercial que compra la UAM-A ($3400 MXN/kg de hidrógeno) y el IPN ($120 MXN/kg de hidrógeno), nos indica que producir hidrógeno en una casa, tanto con energía solar FV y con electricidad de la CFE en tarifa DAC,

resultarían factibles y su costo es competitivo con el hidrógeno que se vende en el mercado.

REFERENCIAS

[1] SEMARNAT, «Fuentes de energía en México,» Secretaría de Energía, 2018. [En línea]. Available: http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/ibi_apps/WFServlet?IBIF_ex=D2_R_ENERGIA01_01&IBIC_user=dgeia_mce&IBIC_pass=dgeia_mce#:~:text=Las%20principales%20fuentes%20renovables%20consideradas,Balance%20se%20le%20considera%20renovable.. [Último acceso: 15 julio 2023].

[2] Foro Nuclear, «¿Qué es y de dónde proviene el hidrógeno?,» Rrincón Educativo, [En línea]. Available: https://www.rinconeducativo.org/es/recursos-educativos/que-es-y-de-donde-proviene-el-hidrógeno. [Último acceso: 17 julio 2023].

[3] W. Jensen Díaz, «Tomo I: Contexto nacional e internacional del hidrógeno verde,» de Hidrógeno verde en México: el potencial de la transformación, México, gíz, 2021, p. 53.

[4] A. González Garcia, 2021, «Producción, almacenamiento y distribución de hidrógeno,» España.

[5] Eco Green Energy, «Solar Power México,» Buiding a Greener World, [En línea]. Available: https://www.eco-greenenergy.com/es/eco-green-energy-participa-a-solar-power-mexico/. [Último acceso: 2023].

[6] Phono Solar, «Módulos solares,» [En línea]. Available: http://www.phonosolar.com/international/index.html. [Último acceso: 2023].

[7] IBERDROLA, «¿Qué es un electrolizador y por qué es clave para el suministro de hidrógeno verde?,» [En línea]. Available: https://www.iberdrola.com/sostenibilidad/electrolizador#:~:text=El%20electrolizador%20es%20un%20aparato,compone%20el%20agua%20usando%20electricidad.. [Último acceso: 20 julio 2023].

[8] J. L. Contreras, Interviewee, Costo de hidrógeno en la UAM-A. [Entrevista]. 12 de junio de 2022.

[9] El financiero, «Conforme suba el costo del gas natural, el hidrógeno verde entrará en precios competitivos: investigadora del IPN,» México, 2021.

[10] E. G. León Estrada. Estudio de factibilidad técnico y económica para la generación de hidrógeno por electrolisis, utilizando electricidad fotovoltaica. Proyecto de integración en Ing. Química, UAM-A, 23 septiembre 2022, 60 p.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-170

Estudio cinético de la hidrodesoxigenación de fenol sobre catalizadores de CoMoS soportados en óxidos mixtos

ITZAYANA PINZÓN-RAMOS[1], CARLOS O. CASTILLO-ARAIZA[1], J. ANTONIO DE LOS REYES[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, CDMX, 09340, México

Autor de Correspondencia: Itzayana Pinzón Ramos (itza@xanum.uam.mx).

Este trabajo fue financiado por la UAM y CONAHCYT, con la beca número 764809.

RESUMEN La HDO catalítica es una opción prometedora para mejorar los bioaceites que se obtienen de la pirólisis rápida de la biomasa. Sin embargo, aún no se encuentran los catalizadores y condiciones de operación óptimas que permitan su escalamiento a nivel industrial. Por este motivo, se ha investigado la HDO con distintos materiales y distintas condiciones de operación desde el punto de vista científico utilizando moléculas modelo que nos permita tener un entendimiento del comportamiento de las especies en la superficie de reacción. En este trabajo se realizó una evaluación catalítica y cinética de los catalizadores de CoMoS soportados en óxidos mixtos de Alúmina--Titania y Titania-Zirconia a diferentes condiciones de presión y temperatura, en donde el catalizador de TZ64 presentó una velocidad de reacción mayor que para el catalizador con soporte AT2 en todas las reacciones, además se realizó un estudio cinético en donde se propuso un esquema y mecanismo de reacción, posteriormente se propuso un modelo cinético con el formalismo LHHW y se resolvió usando la suposición de pseudo-equilibrio. Se propusieron valores iniciales de parámetros a estimar y se resolvió con el método de Levenberg-Marquardt. Los resultados del modelo mostraron un buen ajuste de los valores observados experimentalmente y los calculados teniendo un intervalo de confianza del 95%.

PALABRAS CLAVE: Hidrodesoxigenación, fenol, modelo cinético, óxidos mixtos.

1. INTRODUCCIÓN

Debido al incremento en los Gases de Efecto Invernadero (GEI) se ha propuesto el uso de energías renovables para la producción de combustibles amigables con el medio ambiente. Los biocombustibles de segunda generación son de interés debido a que provienen de biomasa residual, es decir, residuos agrícolas, desechos agroindustriales y residuos de madera y estos no compiten con la producción de alimentos [1, 2]. La hidrodesoxigenación (HDO) es una opción viable para el mejoramiento de bioaceites lignocelulósicos con el fin de utilizarlos como biocombustibles o productos de alto valor agregado [2, 3]. Debido a la complejidad en la estructura química de los bioaceites, se utilizan moléculas modelo como fenol, anisol, guaiacol. entre otras, que permitan obtener información sobre el rompimiento del enlace C-O y entender su comportamiento en la superficie catalítica. El fenol es una molécula muy estudiada en la DHO debido a que es una molécula refractaria por lo que se han utilizado distintos catalizadores para evaluarlos en la HDO [3].

Los catalizadores basados en la fase CoMoS son de alto interés debido a su capacidad de hidrogenación y a su bajo costo, además de ser ampliamente utilizados en la industria petroquímica en los procesos de Hidrodesulfuración (HDS) como $CoMoS/Al_2O_3$, diversos estudios han evaluado estos catalizadores y han presentado buena actividad [4]. Sin embargo, la acidez de la alúmina provoca desactivación por formación de coque, por este motivo se ha buscado el uso de soportes de óxidos mixtos, ya que mejoran las propiedades fisicoquímicas del material como reducir la acidez con

respecto al soporte de alúmina y promueven la actividad en reacciones de HDO [5, 6].

Algunos autores observaron que la ausencia de azufre en la composición bioacites inhibe la formación de sitios activos y podría provocar desactivación del catalizador o la contaminación del bioaceite. Sin embargo, su aplicación en el co-procesamiento (HDS y HDO) con mezclas parciales de bioaceite podría ser de alto interés debido a que se llevarían a cabo en los equipos ya existentes y las vacantes de azufre (sitios activos) seguirían la ruta de regeneración para mantener la actividad del catalizador por más tiempo y hacer más efectivas las reacciones a nivel industrial [7].

Se han realizado muy pocos estudios cinéticos de la HDO de moléculas modelo, la mayoría de los estudios utiliza la cinética como una herramienta para comparar diversos materiales y optimizar cargas o relaciones molares, utilizando en la mayoría de los casos leyes de potencia en sus modelos. Muy pocos han utilizado la cinética para entender el comportamiento de la reacción en la superficie catalítica con modelos más detallados siguiendo formalismos de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) [8-10]. Kay Lup y col. (2019) realizaron un modelo cinético tipo LHHW de la HDO de fenol a presión atmosférica con catalizadores de Ag/TiO_2, en donde obtuvieron un buen ajuste de los parámetros cinéticos con 95% de confianza estadística [9]. Sin embargo, aún se tiene muy poca información de parámetros cinéticos que nos permitan conocer la interacción de las especies en la superficie del material con los sitios activos y así mejorar dichos materiales o proponer nuevos materiales que logren una buena conversión de moléculas cada vez más complejas.

2. METODOLOGÍA

Se realizaron los experimentos comenzando con la síntesis y caracterización de los catalizadores de $CoMo/Al_2O_3$-TiO_2 y $CoMo/TiO_2$-ZrO_2, posteriormente se llevaron a cabo las reacciones para evaluar dichos materiales a diferentes condiciones de operación y se evaluaron las velocidades iniciales para comparar la actividad de ambos materiales, así como la selectividad hacia productos desoxigenados.

Posteriormente se planteó el esquema y mecanismo de reacción y se propuso el modelo cinético. Se estimaron los parámetros del modelo por medio de la minimización de una función objetivo con el método de Levenberg-Marquart. Por último, se compararon los resultados experimentales con respecto a los calculados por el modelo y se analizó la consistencia termodinámica y estadística.

2.1. Síntesis y caracterización de los catalizadores

Se realizó la síntesis de los soportes de Al_2O_3-TiO_2 con una relación atómica de Al/Ti=2 (AT2) y el soporte de TiO_2-ZrO_2 con una relación de Ti/Zr=60/40 (TZ64) por el método de sol-gel utilizando las sales precursoras de Titania, Alúmina y Zirconia. Estas fueron secadas a 120°C por 12h y calcinadas a 500°C por 5h. Se tamizaron las muestras a un tamaño de partícula de 80 a 100 mallas. Posteriormente se impregnaron los metales de Co y Mo con el método de impregnación incipiente con una relación de Co/(Co+Mo) = 0.2 y una carga de Mo de 12% en peso, después se dejaron reposar 24h a temperatura ambiente y se calcinaron a 400°C por 5h obteniendo así los catalizadores en estado óxido. Estos materiales se caracterizaron por diversas técnicas como son: Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-vis, Reducción a Temperatura Programada y Espectroscopia Raman. En donde se obtuvo información de las especies que se forman en la superficie de material que dan lugar a los sitios activos.

2.2. Evaluación catalítica

Antes de llevar a cabo las reacciones, los catalizadores fueron activados *exsitu* con una corriente de H_2S/H_2 al 15% en volumen en un reactor tubular con un flujo de 60 ml/min durante 2h a 400°C. Se llevaron a cabo las reacciones en un reactor por lotes a diferentes condiciones de temperatura (280, 320 y 360°C) y presión (3 y 5.5 MPa) utilizando hexadecano como solvente y una concentración de Oxígeno de 500 ppm. Se tomaron muestras a diferentes tiempos de reacción y se analizaron en un cromatógrafo de gases (Shimadzu) con detector de flama FID.

2.3. Modelo cinético

Se propuso el esquema de reacción como se muestra en la Figura 1, con base en la literatura y resultados experimentales. Posteriormente se realizó el mecanismo de reacción siguiendo el formalismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) utilizando dos tipos de sitios (α, β), uno donde se adsorben los hidrocarburos (α), y el otro en donde se lleva a cabo la disociación del H_2 (β), además se consideró que el H_2O se adsorbe en el sitio β.

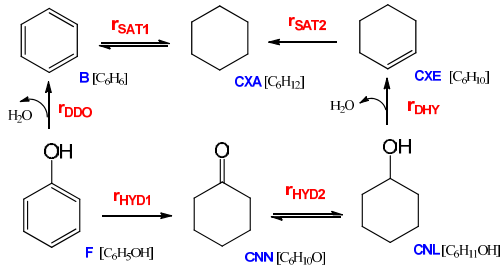


FIGURA 1. **Esquema de reacción de la HDO de fenol**

Se obtuvieron las velocidades de reacción en términos de los sitios vacíos y se realizó el balance de sitios para obtener los sitios vacíos en términos de las concentraciones de las especies. Se realizó el balance del reactor por especie y se obtuvieron las ecuaciones diferenciales, como se muestra en las ecuaciones 1-8.

$$\frac{dC_F}{dt} = r_F = \rho_c(-r_{DDO} - r_{HYD1}) \quad (1)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_B = \rho_c(r_{DDO} - r_{SAT1}) \quad (2)$$

$$\frac{dC_W}{dt} = r_W = \rho_c(r_{DDO} + r_{DHY}) \quad (3)$$

$$\frac{dC_{CNN}}{dt} = r_{CNN} = \rho_c(r_{HYD1} - r_{HYD2}) \quad (4)$$

$$\frac{dC_{CNL}}{dt} = r_{CNL} = \rho_c(r_{HYD2} - r_{DHY}) \quad (5)$$

$$\frac{dC_{CXE}}{dt} = r_{CXE} = \rho_c(r_{DHY} - r_{SAT2}) \quad (6)$$

$$\frac{dC_{CXA}}{dt} = r_{CXA} = \rho_c(r_{SAT2} + r_{SAT1}) \quad (7)$$

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = r_{H_2} = \rho_c(-r_{DDO} - 2r_{HYD1} - r_{HYD2} - r_{SAT2} - 3r_{SAT1}) + K_{ga}(C^*_{H_2} - C_{H_2}) \quad (8)$$

En donde ρ_c representa la densidad del catalizador, r_i es la velocidad de reacción para la ruta i , C_n es la concentración de la cada especie n, K_{ga} es el coeficiente de transferencia de masa, $C^*_{H_2}$ es la concentración de H_2 en el equilibrio y t es el tiempo. Como se observa en el balance de H_2, se considera la concentración del H_2 en el equilibrio la cual se obtuvo por medio de la solubilidad del H_2 en el solvente a las diferentes condiciones de operación. Para resolver el modelo se utilizó a suposición del pseudo-equilibrio y se estimaron los parámetros por medio de la minimización de una función objetivo con el método de Levenberg-Marquart.

3. RESULTADOS Y DISCUCIÓN

3.1. Caracterización fisicoquímica del material

Los espectros de Reflectancia Difusa UV-vis mostraron que hay una diferencia notoria con respecto a las especies que se forman en la superficie de los catalizadores de Como/AT2 y CoMo/TZ64 sobre todo en las especies de Co^{oh} y Mo^{oh} octaédricas y las especies de Co^{th} tetraédricas a partir de los 380 nm como se observa en la Figura 2.

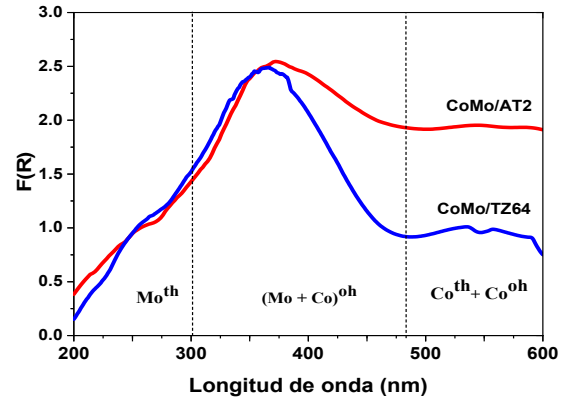


FIGURA 2. **Espectros de Reflectancia Difusa Uv-vis de los catalizadores de CoMo/AT2 y CoMo/TZ64.**

El catalizador de CoMo/TZ64 presenta una banda de menor intensidad en la producción de estas especies, lo cual podría representar una mayor promoción de la fase activa, es decir, no favorece la formación especies de Co, por lo tanto, se forman especies que si promueven la fase activa como especies poliméricas de heptamolibdatos y hepamolibdatos que se explicará más adelante con los resultados Raman. Esto se comprueba con los resultados en la actividad catalítica de ambos materiales, en donde el catalizador de CoMo/TZ64 (151.4 mol_{fenol}/ g_{cat} s) presento una actividad de casi el doble que para el catalizador de CoMo/AT2 (73.7 mol_{fenol}/ g_{cat} s) a 320°C y 5.5 MPa. Y una selectividad mayor al 50% hacia la producción de benceno para ambos materiales.

Además, se obtuvo que al aumentar la temperatura de reacción aumenta la velocidad de reacción. Obteniendo mayores velocidades para el catalizador de CoMo/TZ64. Por este motivo, se realizó el modelo cinético para el catalizador más activo en este caso el catalizador de Como/TZ64. Los resultados de la reducción a temperatura programada

mostraron tres picos de reducción para ambos materiales como se observa en la Figura 3.

Las temperaturas de reducción del catalizador de CoMo/TZ64 presentan un desplazamiento hacia temperaturas mayores con respecto al catalizador de CoMo/AT2, que de acuerdo con la literatura se podría relacionar con una mayor estabilidad de las especies formadas en la superficie del material. En diversos estudios muestran que los picos de reducción de Co y Mo se traslapan por lo que no se observan picos definidos sino más bien como una banda ancha. Ya que al tener temperaturas de reducción similares las especies reducibles aumentan en esa área. Sin embargo, podemos hacer un análisis debido a que la parte más estable de los catalizadores es el soporte. Y la fase activa en ambos es la misma, por lo que, son fácilmente comparables.

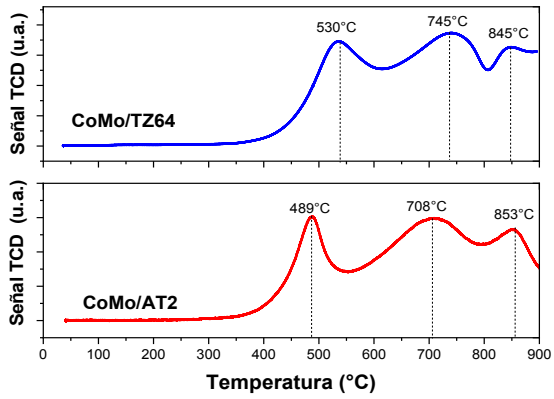


FIGURA 3. **Perfiles de TPR para los catalizadores de CoMo/AT2 y CoMo/TZ64.**

Los picos entre 480-600°C están relacionados con la reducción de $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{4+}$ y la reducción de $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$ en coordinación octaédrica. Los picos entre 600-800°C representa la reducción de $Mo^{4+} \rightarrow Mo^{0}$ y la reducción de $Co^{2+} \rightarrow Co^{0}$ en coordinación tetraédrica. En picos mayores a 800°C encontramos la reducción de e $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ y la reducción de $Zr^{4+} \rightarrow Zr^{3+}$ que son la parte de los soportes y por tanto tienen mayor estabilidad. Los resultados de la espectroscopia Raman mostraron un pico en el desplazamiento Raman alrededor de 950 cm^{-1} con un hombro alrededor de 850 cm^{-1} para ambos catalizadores como se puede ver en la Figura 4, el cual representa la formación de especies poliméricas de heptamolibdatos y octamolibdatos que expresan la interacción entre el Mo y el oxígeno ya sea Mo-O ó Mo-O-Mo. Además, se puede observar un pico adicional en un desplazamiento de 622 cm^{-1} para el caso del catalizador de CoMo/TZ64 que de acuerdo con la literatura se relaciona con la interacción de Mo-O-Co, el cual puede dar lugar a especies que promuevan la actividad como se mencionó en las caracterizaciones anteriores y en los resultados experimentales de actividad y selectividad.

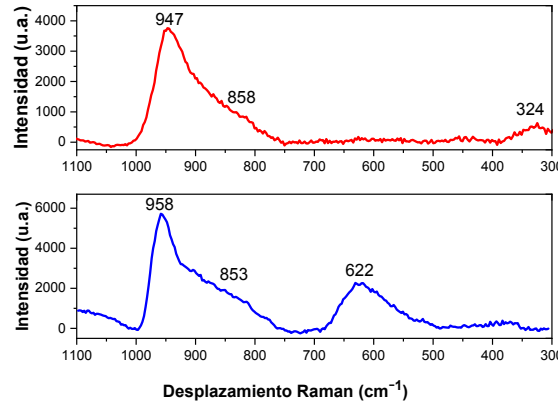


FIGURA 4. **Perfiles de TPR para los catalizadores de CoMo/AT2 y CoMo/TZ64.**

4.2. Modelado cinético

La solución del modelo cinético nos llevó a obtener parámetros cinéticos aproximados a valores reales, esto debido al ajuste de los valores experimentales comparados con los resultados obtenidos por el modelo como se muestra en la Figura 5, en donde se muestra un buen ajuste de los valores observados respecto a los calculados por el modelo. Además se estimaron los valores de los parámetros como las energías de activación y factores pre-exponenciales de cada paso de reacción con un 95% de confianza estadística como se muestra en la Tabla I.

Se puede observar la influencia de cada paso de reacción en este material, debido a que como se mencionó anteriormente la selectividad se obtuvo hacia la producción del benceno con un porcentaje del 54%, seguido de un 36% de ciclohexano y 10% de ciclohexeno. Esto se corrobora con los valores obtenidos de los parámetros cinéticos debido a que la Energía de activación para la ruta de desoxigenación directa (DDO) es menor que para la ruta de hidrogenación (HYD1), una vez que se obtienen los productos tanto de benceno como ciclohexanona dan lugar a los siguientes productos los cuales requieren menor energía para producir tanto ciclohexeno y

ciclohexano. Además, se observa que la saturación del benceno (SAT1) para obtener ciclohexano requiere una energía activación más alta por lo que se puede concluir que la obtención de ciclohexano se lleva a cabo favorablemente siguiendo la ruta de hidrogenación (HYD).

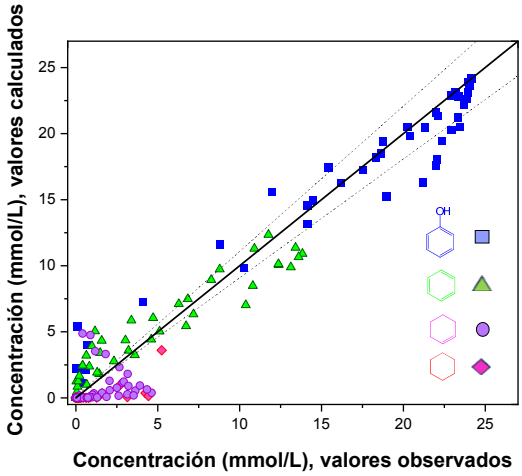


FIGURA 3. Diagrama de paridad de resultados del modelo cinético de la HDO de fenol con un catalizador de CoMo/TZ64.

Con respecto a los factores pre-exponenciales podemos observar que la ruta de DDO es la ruta más rápida, seguida de la ruta de SAT2 que son las responsables de la producción de benceno y ciclohexano, que son los principales productos observados para todas las reacciones.

TABLA I. Parámetros cinéticos estimados con 95% de confianza estadística.

Reacción	Ea (kJ/mol)	A´ (mmol/gh)
DDO	131.24	0.276
HYD1	151.62	0.222
HYD2	108.15	0.218
DHY	82.01	0.193
SAT2	71.08	0.239
SAT1	192.02	0.014

5. CONCLUSIONES

El soporte es una parte importante en las reacciones de HDO debido a que puede favorecer la actividad y selectividad hacia los productos deseados. Con los resultados obtenidos en las caracterizaciones se observó el aumento de las especies que favorecen la formación de sitios activos, que se comprueba con el catalizador de CoMo/TZ64 donde obtuvo un incremento en la actividad de casi el doble respecto del catalizador de CoMo/AT2. Se obtuvo un buen ajuste del modelo cinético, mostrando que los productos principales son el benceno y ciclohexano como en los resultados experimentales. La estimación de los parámetros cinéticos permitió un buen acercamiento a los valores reales con un 95% de confianza estadística

REFERENCIAS

[1]. Ambursa M. M., Juan J.C., Yahaya Y., et al. *A review on catalytic hydrodeoxygenation of lignin to transportation fuels by using nickel-based catalysts* Renewable and sustainable energy reviews 138:110667 (2021). 10.1016/j.rser.2020.110667.

[2]. Dabros T. M., Stummann M. Z., Høj M., Jensen P. A., et al. *Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydropyrolysis.* Progress in Energy and Combustion Science 68, 268-309 (2018). 10.1016/j.pecs. 2018.05.002.

[3]. Li X., Chen G., Liu, C., Ma, W., Yan, B. and Zhang J. *Hydrodeoxygenation of lignin-derived bio-oil using molecular sieves supported metal catalysts: A critical review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews 71, 296–308 (2017). 10.1016/j.rser.2016.12.057

[4]. Bui V. N., Laurenti D., Delichère, P., and Geantet, C. *Hydrodeoxygenation of guaiacol. Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity.* Elsevier, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 101, pp. 246–255 (2011). 10.1016/j.apcatb.2010.10.031

[5]. Tavizón-Pozos, J.A. Santolalla-Vargas, C. E., Valdés-Martínez, O.U., de Los Reyes, J. A. *Effect of Metal Loading in Unpromoted and Promoted CoMo/Al_2O_3-TiO_2 Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Phenol.* Catalysts 9, 550 (2019). 10.3390/catal9060550

[6]. Pinzón-Ramos I., Tavizón-Pozos J. A., Castillo-Araiza C.O., de los Reyes J. A. *On a Response Surface Analysis: Hydrodeoxygenation of Phenol over a CoMoS-Based Active Phase.* Catalysts. 12, 1139 (2022). 10.3390/catal12101139

[7]. Chen J., Farooqi H., and Fairbridge C. *Experimental Study on Co-hydroprocessing Canola Oil and Heavy Vacuum Gas Oil Blends.* Energy Fuels 27, 3306−3315 (2013). 10.1021/ef4005835

[8]. Nie L., and Resasco D. E. *Kinetics and mechanism of m-cresol hydrodeoxygenation on a Pt/SiO2 catalyst.*

Journal of Catalysis 317, 22–29 (2014). 10.1016/j.jcat.2014.05.024

[9]. Kay Lup A. N., Abnisa F., Wan Daud W. M. A. and Kheireddine A. M. *Atmospheric hydrodeoxygenation of phenol as pyrolytic-oil model compound for hydrocarbon production using Ag/TiO_2 catalyst.* Asia-Pac J Chem Eng. 2-14 (2019). 10.1002/apj.2293

[10]. Venkatesan K., Krishna J.V.J., Anjana S., Selvam P., Vinu R. *Hydrodeoxygenation kinetics of syringol, guaiacol and phenol over H-ZSM-5.* Catalysis Communications 148, 106164 (2021). 10.1016/j.catcom.2020.106164

Itzayana Pinzón Ramos. Actualmente realiza sus estudios de Doctorado en el Posgrado de Ingeniería Química en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa en la Ciudad de México, México. Obtuvo el título de Licenciatura en Ingeniería Química en 2016 y el grado de Maestría en el Posgrado de Energía y Medio Ambiente en 2019 en la UAM-I. Su línea de investigación está enfocada en el área de catálisis ambiental e ingeniería de reacciones. Ha publicado sus resultados de investigación en una revista científica internacional y ha participado en congresos nacionales e internacionales.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-191

Outlook for electric cars in Mexico to 2050

***D. ROMO*[1], *A. REA* [1], AND *M. LOZAN*[1]**

[1] ESIA Ticomán, IPN, Av. Ticomán 600, La Purísima Ticomán, Gustavo I Madero, CDMX, 07340, México.

Correspondence Author: Daniel Romo Rico (e-mail: dromor@ipn.mx).

This project was sponsored by the IPN research project. Project No. 20230202 "Studies on the Energy Sector in Mexico".

ABSTRACT Measures to reduce greenhouse gas emissions continue to be promoted worldwide. One of the relevant tones is to encourage the use of electric vehicles, given the technological advances achieved in the industry. Mexico has outlined this trend, however, its status as a developing country, its public policies and consumer preferences, represent some of the main challenges to promote the electrification of its vehicle fleet. The aim of this work is to conduct scenarios towards 2050 on the penetration of electric cars in the total national vehicle fleet, to find challenges and opportunities for the integration of a national energy policy, mainly related to the production of gasoline and diesel. The research analyzes the possible scenarios using mathematical tools, prior to the review of works in this regard. Econometric techniques are used to elaborate the scenarios and economic variables such as GDP, population and historical information of the Ministry of Energy and other energy entities. It is concluded that the penetration of electric cars could be gradual, not only because of the characteristics of the infrastructure of the current vehicle fleet since the challenges are related to the developing country and the effects on consumption associated with the neighborhood with the United States.

Keywords: Electric cars, Oil, Energy, Foresight, Sustainability.

1. INTRODUCTION

The problems that have arisen from anthropogenic activity at the global level have been diverse and, in some cases, irreversible. One is the derivative of which the transport sector has caused the environment in terms of air pollution by the emission of Greenhouse gases (GHG), and specially carbon dioxide (CO2).

The hydrocarbon industry stands for the source pf supply in the transport sector, trough the supply of diesel and gasoline. Due to the characteristics of cost, handling and efficiency, those fuels have been used to move products, offer services and to people. Without such fuels, the process of industrialization experienced since the end of the 19th century, and especially since the post-wat period, would not have happened.

Different actions have been proposed to neutralize GHG emissions at the global level through different international forums and conventions, among which stand out the initiatives at the beginning of the United Nations Framework Convention on Climate Change, which in subsequent years promoted the Kyoto Protocol and subsequent actions, among which the Paris Agreement linked to avoid the increase in global temperature in this century to 2°C stood out.

One of the initiatives encouraged has been to reduce the use of hydrocarbons in the transport sector, especially the introduction of electric vehicles (EV) instead of conventional vehicles (CV). It is the European nations, and China, which have achieved the greatest progress and momentum in recent years, supported by technological advances which have made it possible to reduce the cost of the EV, although not below the CV. This process has accelerated after Russia's invasion of Ukraine and its consequences on the global hydrocarbon market, which has represented supply problems for Europe, greater participation of the United States and rearrangement in certain participants in that market.

2. BACKGROUND

The estimate of the vehicle fleet has been studied because of the implications it has for nations in different senses. Although this trend is not considered to be long-term, because it depends on the costs of technology, there are studies to characterize different routes of technology adoption. Thus, for example, it is set up that Japan will base

its transition more on the use of hybrid cars and China, which later entered that transition, would be based on electric [1]. Others analyze the impact of the deployment of electric cars on the trade balance, business investment, employment, health care costs and greenhouse gas emissions in the United States [2].

Others use the system dynamics method to analyze the diffusion dynamics of electric vehicles in Istanbul [3]. Others try to estimate the energy consumption of the entire fleet and the corresponding carbon dioxide emissions until 2030 and examine to what extent the introduction of electric vehicles will reduce those indicators [4]. The most relevant in the sense of contributing to neutralizing climate change is that of [5]. Finally, the impact on the absorption and CO2 emissions of factors such as subsidies, autonomy, the availability of the charging point, emission rates and a tax to preserve income is considered [6].

3. JUSTIFICATION

By 2021, Mexico had 53.1 million vehicles, of which 88% were in circulation and less than 1% corresponded to non-conventional [7]. The total consumption of diesel and gasoline totaled 781 thousand barrels per day and the total emissions of C02 418 thousand tons originated largely from the transport sector [8]. To contribute to contributing to international agreements and combat pollution, the country committed to making efforts to help in the reduction of such GHGs. One of those initiatives is the introduction of the AE, which has been controversial by virtue of the accumulated oil roots. In Mexico case, it is important to study the speed of incorporation of electric cars and the displacement of conventional ones in the becoming years and the implications that this is especially the Mexican oil industry and in the management of its long-term public policies.

4. OBJETIVES

Estimate the Mexican electric vehicles to 2050 and its relevance in the total national vehicle fleet to propose public policies relate to oil industry, energy and automotive industry.

5. METHODOLOGY

This work presents an exercise in the projection of the vehicle fleet in the country, based on statistical tools, which is a part of a broader work aimed at estimating the future demand for diesel and gasoline.
Some model alternatives that have served as a reference for the analysis were reviewed. One is the prediction method based on the annual sales of electric vehicles given by the vehicles accumulated in circulation from 2010 to 2014 and the growth rates for these five years. Using these growth values, ten-year future values are calculated [2]. Another uses a similar method but breaks it down by type of vehicle [9]. The dissemination model based on population and car sales have also been used [10]. In a study on the methods used, it is concluded that agent-based models and the discrete choice model are better, leaving aside Markovich's decision-making process [11].

The model contemplates distinct stages of prospective work for the year 2050. In the first, the determination of the Gross Domestic Product per capita is made, as the main determinant of the demand of the total vehicle fleet (Pveh). The growth of the Gross Domestic Product (GDP) meant an average annual increase of 2% per year since 2022 and assuming a non-significant structural change, where the primary sector stays, but there is a small advance of the secondary sector. The estimate of the population size was obtained from the National Population Council [12].

5.1. Variables that influence the growth of the vehicle fleet.

Starting from a material balance, which describes a behavior where matter cannot be created or destroyed, the vehicle fleet is presented with a medium where the behavior is under the flow regime with respect to vehicle entries (vehicle sales) and exits. vehicular. In this way, equation (1) is obtained, which starts from the first vehicle fleet:

$$P_{Vi=0} = V_{i=0} \quad (1)$$

where:
$P_{V\,i=0} = \ initial\ vehicle\ fleet$
$V_{i=0} = \ initial\ vehicle\ sales$

Given the behavior of the vehicle fleet, inputs and outputs are broken down based on quantifiable parameters, and in turn relationships are established with external factors that, although they cannot be directly involved in the equation, can be considered from variables that extrapolate its behavior from unique trends as shown in Figure 1.

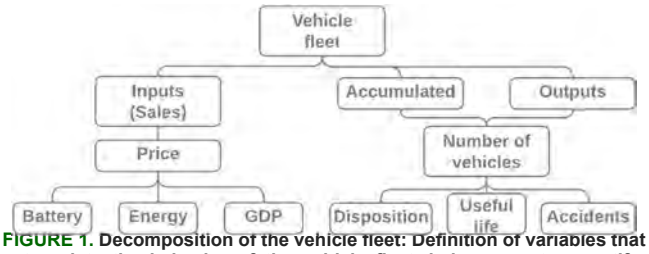


FIGURE 1. Decomposition of the vehicle fleet: Definition of variables that extrapolate the behavior of the vehicle fleet, being easy to quantify, representative and with a well-defined trend.

For $i > 0$, in addition to sales, existing cars are considered cumulatively and outputs, with which, by adding and subtracting to generate the balance, equation (2) is obtained.

$$P_{V_i} = V_i + P_{V_{i-1}} - S_i \tag{2}$$

where:
$P_{V_i} = \ current\ vehicle\ fleet$
$S_i = output\ of\ current\ vehicles$
$P_{V_{i-1}} = previous\ vehicle\ fleet$
$V_i = \ current\ vehicle\ sales$

5.2. Development and simplification of the model.

Definition of V_i: Considering that its variables are related to the price, the factors that will be adjusted will be based on a fraction of the sales, rewriting V_i generates equation (3):

$$V_i = V_i - F_P V_i - F_B V_i - F_E V_i \tag{3}$$

where:
$F_P = \ adjustment\ factor\ for\ GDP$
$F_B = \ adjustment\ factor\ for\ battery\ cost$
$F_E = \ adjustment\ factor\ for\ electricity\ cost$

Simplifying equation (3):

$$V_i = (1 - F_P - F_B - F_E)V_i \tag{4}$$

Definition of $P_{V_{i-1}} - S_i$: Both terms have the number of cars in common, so they can be adjusted in a single expression dependent on a fraction for the vehicle fleet, generating equation (5):

$$S_i = F_A P_{V\,i-1} + F_V P_{V\,i-1} + F_D P_{V\,i-1} \tag{5}$$

where:
$F_A = \ adjustment\ factor\ for\ accidents$
$F_V = \ adjustment\ factor\ for\ battery\ life$
$F_D = \ adjustment\ factor\ for\ electric\ station\ arrangement$

From explicitly involving both variables depending on the vehicle fleet, the difference of both can be rewritten by substituting equation (5), resulting in equation (6):

$$P_{V\,i-1} - S_i = P_{V\,i-1} - F_A P_{V\,i-1} - F_V P_{V\,i-1} - F_D P_{V\,i-1} \tag{6}$$

Simplifying equation (6):

$$P_{V\,i-1} - S_i = (1 - F_A - F_V - F_D)P_{V\,i-1} \tag{7}$$

Substituting equations (4) and (7) in (2) we arrive at equation (8):

$$P_{V_i} = (1 - F_P - F_B - F_E)V_i + (1 - F_A - F_V - F_D)P_{V_{i-1}} \tag{8}$$

5.3 Definition of factors and application of regressions to their tendencies.

Given the relationship between the factors and the variables, it is necessary to collect the information in a reliable and meaningful way. Therefore, the calculation of the factors will be done with prices and number of vehicles each year, which in turn will depend on conversions or corrections according to their context. This can be verified with the correlation factor F_{corr}.

Definition of F_P: The price of the Nissan Leaf is taken as a reference, which is one of the most representative for its sales, as well as its price evolution through the offer it has offered in Mexico. The relationship of both variables is calculated from equation (9):

$$F_P = \frac{GPD\ (MXN\$)}{Price\ Nissan\ Leaf\ \ (MXN\$)} \tag{9}$$

Generating equation (10) from the regression with $F_{corr} = 0.8441$:

$$F_P = \frac{1}{0.2661644652 * Year - 533.8115135128} \tag{10}$$

TABLE 1. Calculation of F_P based on GDP [7] and price of the Nissan Leaf [15].

Year	GPD (MXN$)	Price Nissan Leaf (MXN$)	F_P
2016	161,083	499,900	0.3222
2017	178,405	499,900	0.3569
2018	186,790	530,000	0.3524
2019	195,092	686,600	0.2841
2020	188,246	806,300	0.2335
2021	204,028	922,900	0.2211
2022	222,824	964,900	0.2309

Definition of F_B: The variables that relate this factor are implicitly related to the price of a ton of lithium.

In the same way, the relationship of the battery are the averages in the autonomy of 44,625 kWh and its weight of 295 kg [13]. The factor is calculated with equation (11):

$$F_B = \frac{Price\ per\ battery\ weight\ (MXN\$)}{Price\ Nissan\ Leaf\ \ (MXN\$)} \quad (11)$$

Generating equation (12) from the regression with $F_{corr} = 0.9559$:

$$F_B = 1.4205257608 * ln(Year) - 10.6994083486 \quad (12)$$

TABLE 2. Calculation of F_p from the price of the ton of lithium [14], weight of the battery [13] and of the Nissan Leaf [15].

Year	Price of the ton of lithium (MXN$)	Price for weight of the battery (MXN$)	Price Nissan Leaf (MXN$)	F_B
2016	135671	40023	499900	0.1089
2017	179645	52995	499900	0.1101
2018	208450	61493	530000	0.1109
2019	259605	76583	686600	0.1115
2020	348000	102660	806300	0.1114
2021	406200	119829	922900	0.1127
2022	452025	133347	964900	0.1135

Definition of F_E: The kWh price rate that applies in Mexico is contemplated, in turn the adjustment to the minimum wage is made and the proportion is raised annually. With an average mileage traveled by a worker to work in urban areas of 15,000 km and an average autonomy of 16 kWh / 100 km, it generates an average consumption of 2400 kWh annually, thus giving that the factor can be calculated with the equation (13):

$$F_E = \frac{Expenditure\ on\ electrical\ energy\ (MXN\$)}{Average\ salary\ \ (MXN\$)} \quad (13)$$

Generating equation (14) from the regression $F_{corr} = 0.9021$:

$$F_E = \frac{1}{1.2071297601 * Year - 2423.5701757599} \quad (14)$$

TABLE 3. Calculation of F_E based on the prices of kWh [16], electricity [17] and the average salary in Mexico [18].

Year	Price for kWh (MXN$)	Expenditure on electrical energy (MXN$)	Average salary (MXN$)	F_E
2016	0.89	2136.00	21977	0.0972
2017	1.07	2560.00	29215	0.0876
2018	1.29	3103.92	36942	0.0840
2019	1.74	4176.00	50991	0.0819
2020	1.59	3824.00	56352	0.0679
2021	1.66	3988.27	64804	0.0615
2022	1.64	3947.47	79061	0.0499

Definition of F_A: Considering the relationship between the decrease in accidents in both the motor vehicle fleet and the electric vehicle fleet, a decline is forecast in both types of vehicles, extrapolating the behavior with equation (15):

$$F_A = \frac{motor\ vehicle\ accidents}{motor\ \ vehicle\ fleet} \quad (15)$$

Generating equation (16) from the regression with $F_{corr} = 0.9778$:

$$F_A = \frac{1}{6.9817433236 * Year - 13977.5593794116} \quad (16)$$

TABLE 4. Calculation of F_A from the fleet of motor vehicles [7] and their accidents [7].

Year	Motor vehicle fleet	motor vehicle accidents	F_A
2016	42454265	434419	0.0102
2017	45853522	431171	0.0094
2018	47783926	429029	0.0090
2019	49869688	432849	0.0087
2020	51215678	416075	0.0081
2021	53115396	399301	0.0075
2022	55015114	381075	0.0069

Definition of F_V: Based on the evolution of technology, the useful life of an electric car (mainly based on Lithium batteries) continues to increase depending on the charging cycles, as well as the retention of charge depending on the wear due to cycles is growing, calculating the factor with equation (17).

$$F_V = \frac{1\ year}{battery\ life\ (years)} \quad (17)$$

Generating equation (18) from the regression with $F_{corr} = 0.9778$:

$$F_V = \frac{1}{1.9858674766 * Year - 3999.4884391180} \quad (18)$$

TABLE 5. Calculation of F_V from the useful life of the battery [15, 19, 20, 21].

Year	Useful life (Years)	F_V
2016	4	0.2500
2017	6	0.1667
2018	8.5	0.1176
2019	10	0.1000
2020	12.5	0.0800
2021	13	0.0769
2022	14	0.0714

Definition of F_D: The charging stations are estimated contemplating the highest density in urban areas, such as Mexico City, the State of Mexico, Nuevo León and Jalisco. In addition, its growth is based on the Programa de Ahorro de Energía del Sector Eléctrico (PAESE) with the purpose of promoting the installation of charging stations, but it was affected by the new contracts and regulations announced by the Comisión Reguladora de Energía (CRE), this factor is calculated with equation (19):

$$F_D = \frac{charging\ stations}{fleet\ of\ electric\ and\ hybrid\ vehicles} \quad (19)$$

Generating equation (20) from the regression with $F_{corr} = 0.8205$:

$$F_D = \frac{1}{1.5788975556 * Año - 3172.2882556167} \quad (20)$$

TABLE 6. Calculation of F_D from the charging stations in Mexico [22, 23, 24, 25, 26].

Year	Charging stations	Fleet of electric and hybrid vehicles	F_{Disp}
2016	699	8265	0.0845
2017	900	10554	0.0852
2018	1528	17807	0.0858
2019	1800	25608	0.0702
2020	2017	36343	0.0554
2021	2193	47079	0.0465
2022	2220	51065	0.0434

Definition of sales: This variable is going to be considered as the total of tickets without adjustment, therefore, if it can forecast with a regression from its trend, that later the factors referring to the price will be applied to better estimate the vehicle fleet, the equation (21) from the regression with:

$$\boldsymbol{F_{corr} = 0.9925}:$$

$$V_i = 1.6595590169 \cdot 10^7 - 7.3329310708 \cdot 10^6 x + 1.2359390365 \cdot 10^6 x^2 - 1.0018821868 \cdot 10^5 x^3 + 4.1462131634 \cdot 10^3 x^4 - 84.538743451 x^5 + 0.67732982812 x^6 \quad (21)$$

the Behavior with the regressions is described in the Figure 2.

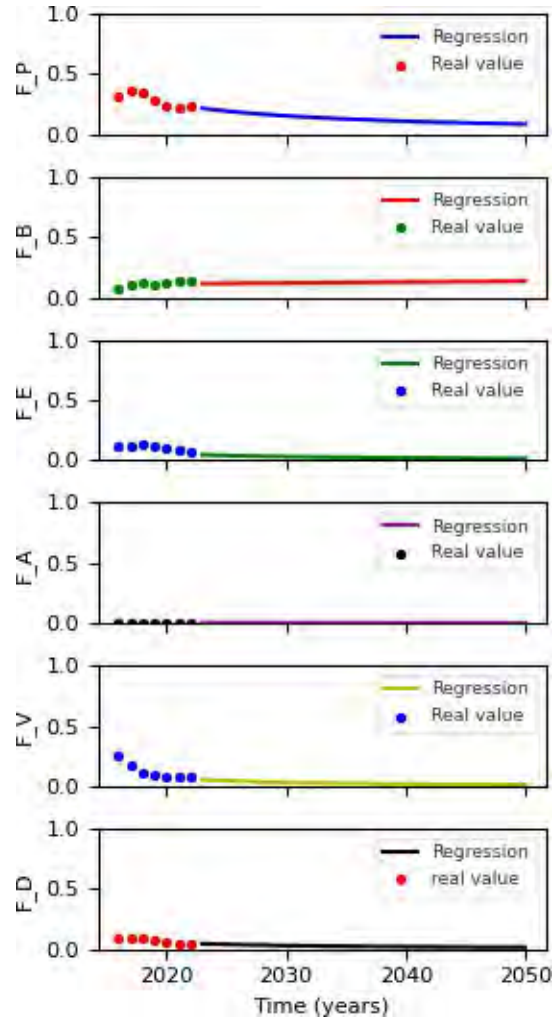


FIGURE 2. Graph of the factors to 2016-2050: The trends of the factors and the stabilization that they have over time are shown.

6. Results of the application of the model and factors.

Once everything is defined, it is proposed to occupy equation (1) for the first state of the model, while $i > 0$ and sales data already known, equation (21) is occupied:

$$P_{V_i} = V_i + (1 - F_A - F_V - F_D) P_{V_{i-1}} \quad (21)$$

While $i > 0$ states and with sales calculated with regression the equation (8) is occupied, just as the factors are calculated from regressions if their trend shows a stabilization. These factors will write down a growth limit and are calculated from the projection in their damages as shown in Figure 2. The

calculations are done arithmetically, and the values of the factors are obtained in the following table.

i	Year	F_A	F_V	F_P	F_B	F_D	F_E
0	2016	0.010	0.250	0.322	0.080	0.085	0.113
3	2019	0.009	0.100	0.284	0.112	0.070	0.116
6	2022	0.007	0.071	0.231	0.138	0.043	0.071
9	2025	0.006	0.046	0.193	0.116	0.040	0.040
12	2028	0.006	0.036	0.168	0.118	0.034	0.034
15	2031	0.005	0.030	0.148	0.120	0.029	0.029
18	2034	0.004	0.025	0.132	0.122	0.026	0.026
21	2037	0.004	0.022	0.120	0.124	0.023	0.023
24	2040	0.004	0.019	0.109	0.126	0.021	0.021
27	2043	0.003	0.017	0.100	0.128	0.019	0.019
30	2046	0.003	0.016	0.093	0.130	0.017	0.017
33	2049	0.003	0.014	0.087	0.132	0.016	0.016
34	2050	0.003	0.014	0.085	0.133	0.016	0.016

TABLE 7. Estimation of the factors from their equations obtained with regressions.

Once the factors have been calculated, they are applied annually with its i corresponding to the vehicle fleet.

i	Year	V_i	P_{V_i}	growth ratio (%)
0	2016	254	254	100
3	2019	305	645	47
6	2022	5631	6998	80
9	2025	25241	33051	76
12	2028	103280	162431	64
15	2031	293133	568011	52
18	2034	670854	1557834	43
21	2037	1332820	3615588	37
24	2040	2396028	7441375	32
27	2043	3998391	13992660	29
30	2046	6299034	24525370	26
33	2049	9478593	40635111	23
34	2050	10768119	47574233	23

TABLE 7. The behavior through the period 2016-2050 is shown in summary, given an approximate of 50 million electric vehicles in circulation.

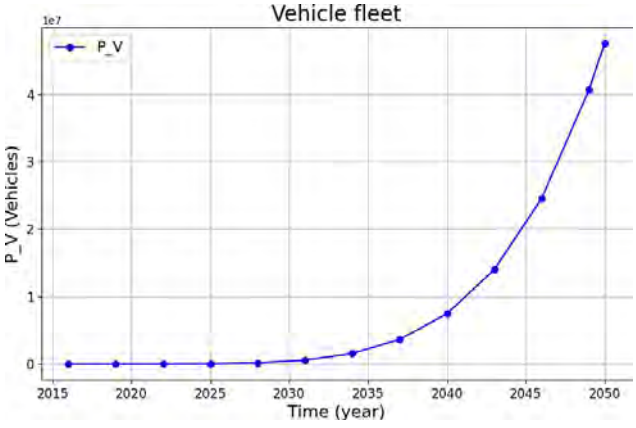


FIGURE 3. Graph of the behavior of the vehicle fleet.

7. CONCLUSION

Based in the PIB growth of 2% to 2030 and the population growth three scenarios were analyzed considering the effect of lithium price, car accidents and the national personal income. It is concluded that electric vehicles will represent part of total vehicle fleet, so it is possible to continue consuming diesel and gasoline as fuels to Mexican Automotive Industry.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author thanks the IPN for the resources and support for this research.

REFERENCES

[1]. IDB. (2019). Análisis de Tecnología, Industria, y Mercado para Vehículos Eléctricos en América Latina y el Caribe. Washington, USA: IDB.

[2]. Block, Harrison, & Brooker. (2015). *Electric Vehicle Sales for 2014 and Future Projections.* Washington, DC: University Central Florida.

[3]. Turan, & Yücel. (2014). *Analyzing Electric Vehicle Diffusion Scenarios for Istanbul.* Istanbul Turkey: Bogazici University.

[4]. Silva, M. B., & Moura. (2014). Electric Vehicle Diffusion in the Portuguese Automobile Market. *International Journal of Sustainable Transportation*. doi: http://dx.doi.org/10.1080/15568318.2013.853851

[5]. IEA. (2023). *Global EV Outlook 2023.* Paris: IEA.

[6]. Shepherd, Bonsall, & Harrison. (2012). Factors affecting future demand for electric vehicles: A model-based study. *Transport Policy, 20*, 62-74.

[7]. INEGI. (4 of 06 of 2023). Obtention of https://www.inegi.org.mx/temas/vehiculos/

[8]. SENER. (10 of 06 of 2023). Obtention of https://sie.energia.gob.mx/

[9]. Deloitte Insights. (2020). *Electric vehicles; Setting a course for 2030.* Berkenlaan: Deloitte University.

[10]. Bonilla; Arias; Ugarteche. (2022). Electric vehicle deployment & fossil fuel tax revenue in Mexico to 2050. *Energy Policy, 171*(113276), 1-14. doi: https://doi.org/10.1016/j.enpol.2022.113276

[11]. Maybury, Corcoran, & Cipcigan. (2022). Mathematical modelling of electric vehicle adoption: A systematic literature review. Transportation Research, Part D 107, 1-20. doi: https://doi.org/10.1016/j.trd.2022.103278

[12]. CONAPO. (6 de 06 de 2023). Obtention of http://www.conapo.gob.mx/work/models/CONAPO/Resource/1529/2/images/DocumentoMetodologicoProyecciones2010_2050.pdf

[13]. VOLVO (6 of 06 of 2023) Obtention of https://volvo.com

[14]. Trading Economics (4 of 06 of 2023) Obtention of https://tradingeconomics.com

[15]. Nissan (7 of 06 of 2023) Obtention of https://nissan.com

[16]. CFE (7 of 06 of 2023) Obtention of https://cfe.com

[17]. Renault (8 of 06 of 2023) Obtention of https://renault.com

[18]. CEFA (8 of 06 of 2023) Obtention of https://cefa.com

[19]. El Universal (4 of 06 of 2023) Obtention of https://eluniversal.com

[20]. KIA (8 of 06 of 2023) Obtention of https://kia.com

[21]. AMIA (9 of 06 of 2023) Obtention of https://amia.com

[22]. Statista (9 of 06 of 2023) Obtention of https://statista.com

[23]. ECLAC (12 of 06 of 2023) Obtention of https://eclac.com

[24]. El Financiero (4 of 06 of 2023) Obtention of https://elfinanciero.com

[25]. INA (12 of 06 of 2023) Obtention of https://ina.com

[26]. IMT (13 of 06 of 2023) Obtention of https://www.gob.mx.com

[27]. University of California. (2009). *Electric Vehicles in the United States a New Model with Forecasts to 2030.* Berkeley, California: Center for Entrepreneurship & Technology, University of California Berkeley.

[28]. Zhang, Zhong, Geng, & Jiang. (2016). Forecasting electric vehicles sales with univariate and multivariate time series models: The case of China. *PLoS ONE, 12*(5). doi: https://doi.org/10.1371/journal.pone.0176729

Dr. Daniel Romo Rico. PhD in Engineering in Energy Economics from UNAM. Master in Economic and Financial Engineering by La Salle University. Specialty in Finance at the Anahuac University and Bachelor of Economics from the UAM. He currently serves as head of Research at the SEPI DE ESIA Ticomán, IPN.

He worked in the IMP as an advisor in strategic planning, formulation, and evaluation of Economic and technological projects. In the Bancrecer Financial Group it was Deputy Director of Economic and Stock Market Studies and on the Mexican Stock Exchange of Valors was Deputy Manager of Financial and Stock Market Studies.

He has published in The Journal of Energy and Development, Hydrocarbon Processing, World Oil, Development Problems, UNAM Economy, among others. He is a co-author in books Edited by UNAM, UAM, IPN, PEMEX, UNICAR and IMP and author of two books. One about Banking in Mexico and another about PEMEX. He has taken part in Congresses National and International and thesis director of 43 master's students in Issues of the oil and energy industry. He is an advisor on economic issues, Financial, strategic planning, and project evaluation.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-193

Producción de energéticos Alternativos a partir de gas de síntesis

S PIÑA CONTRERAS [1], G JIMÉNEZ-GARCÍA [2], H HERNÁNDEZ ESCOTO [3], R MAYA YESCAS [1*]

[1] Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Morelia, Michoacán de Ocampo, 58030, MÉXICO

[2] Academia de Ingeniería Biomédica, Tecnológico Nacional de México Campus Pátzcuaro, Avenida Tecnológico 1, Tzurumútaro, 58660, Pátzcuaro, Michoacán de Ocampo, México, MÉXICO

[3] Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Campus Noria Alta, Guanajuato, 36050.

* rafael.maya.yescas@umich.mx

SPC agradece plenamente la beca CONAHCYT otorgada para estudios de doctorado. GJG, HHE, RHA, JLR y RMY agradecen mucho el apoyo económico del Sistema Nacional de Investigadores (SNI). RMY reconoce el financiamiento del Proyecto CIC-UMSNH 20.20.

RESUMEN Durante las últimas décadas se ha intensificado la búsqueda por reemplazar al petróleo y sus derivados como energéticos. Esto se debe a que los contaminantes asociados a la combustión, gases de efecto invernadero y tóxicos, han provocado en gran medida el cambio climático mundial. Entre las principales fuentes renovables de materias primas se encuentran los desechos forestales, agrícolas y domésticos, denominados biomasa lignocelulósica. A partir de estos desechos se puede obtener gas de síntesis, principalmente constituido por hidrógeno y monóxido de carbono, que puede emplearse en la síntesis Fischer-Tropsch para generar hidrocarburos gaseosos y líquidos, especialmente (C_5-C_{12}) equivalentes a gasolina sintética. El 21 de Marzo de 2023, en la Unión Europea (UE) se aprobó la ley que prohibiría la fabricación de autos nuevos a gasolina y diésel en la región a partir de 2035, y de ahí también la prohibición para la combustión de gasolina. Sin embargo, el gobierno de Alemania logró introducir una excepción a la prohibición el 27 de Marzo de 2023, por la cual se eximirá a los vehículos que funcionen exclusivamente con combustibles sintetizados usando hidrógeno y óxidos de carbono; estos e-combustibles liberan emisiones a la atmósfera que se consideran neutras para el ambiente [https://es.euronews.com/my-europe/2023/03/28/alemania-se-sale-con-la-suya-la-ue-acuerda-una-exencion-para-los-combustibles-sinteticos (consultada en Abril de 2023)]. Con ello, la síntesis Fischer-Tropsch se ha vuelto a posicionar como la mejor tecnología de producción de gasolinas sintéticas. El presente estudio se enfoca en la importancia de controlar la temperatura del reactor para promover la producción de gasolina sintética por síntesis Fischer-Tropsch, se exploran varias opciones de apareamiento de variables con el objetivo de asegurar la estabilidad tanto de la dinámica del reactor como de su productividad. Se llevaron a cabo simulaciones de diversos escenarios de operación para evaluar la viabilidad desde los puntos de vista de distribución de productos y capacidad de control.

PALABRAS CLAVE: Biomasa lignocelulósica, Gas de síntesis, Gasolina sintética, Reactor tubular, Síntesis Fischer-Tropsch.

1. Introducción.

En los últimos años la demanda mundial de energía ha aumentado de manera alarmante, sin embargo, la producción y uso de las principales fuentes de abastecimiento energético provienen de los combustibles de origen fósil, al mismo tiempo, estas han causado consecuencias adversas principalmente para el medio ambiente, dado que son causa principal de la emisión de gases de efecto invernadero, de igual forma, esta sobre explotación de recursos ha provocado que se dificulte su disponibilidad, lo cual resulta en el aumento inevitable de sus costos, tanto de su extracción o tratamientos previos para su uso, por lo anterior, resulta inminente la búsqueda constante e innovación tecnológica que ayude a mitigar dicha dependencia, presentes investigaciones se han enfocado en satisfacer las

necesidades energéticas de manera global, tomando como prioridad el uso de recursos naturales renovables o bien recursos que representen un problema contamínate, lo cual se podría denominar como un residuo de alto valor energético; si la exploración de este tipo de alternativas da como resultado sostenibilidad a largo plazo, se obtendrá un impacto ambiental reducido en comparación con los hidrocarburos de origen fósil, concentradas dentro de un mismo rubro, se han denominado "energías limpias".

2. Sistema Fischer Tropsch.

El sistema Fischer-Tropsch tiene como fundamento la conversión de gas de síntesis (CO y H_2), proveniente de la gasificación de residuos (por ejemplo materiales lignocelulósicos), mediante el uso de un catalizador metálico (principalmente Cobalto, ya que limita la generación de subproductos oxigenados), para así generar productos gaseosos (gas seco, H_2+C_1-C_2) y líquidos (gas LP, C_3-C_4; gasolina, C_5-C_{12}; y diésel, C_{13}-C_{35}); sin embargo, debido a la naturaleza de las reacciones químicas involucradas (complejas, exotérmicas y muy rápidas) así como las condiciones de operación (220° C-240° C; 2 MPa-2.5 MPa), se complica conjuntar la simulación de la cinética química y la controlabilidad del sistema de Fischer-Tropsch [1].

Debido a la necesidad de remoción de energía del SFT, se ha pensado en el uso alterno de nuevos refrigerantes, como en el caso de las sales fundidas, destinadas para diversos propósitos principalmente de calentamiento en procesos en donde se requieran altas temperaturas, por ejemplo, el recocido de acero y almacenamiento de calor en plantas solares. Esta clase de refrigerantes están compuestos por cloruros, fluoruros y nitratos, tienen gran aplicación entorno a las energías renovables [2]. Dado que los productos de la reacción Fischer-Tropsch son hidrocarburos de diferente longitud de cadena de carbonos, se ha demostrado que al utilizar cantidades de agua que favorezcan el aumento de su presión parcial en la mezcla ha favorecido entorno al crecimiento de longitud de cadena guiado hacía productos líquidos (C_5^+) de hidrocarburos [3].

2.1. Selectividad y rendimiento.

La selectividad y el rendimiento en la síntesis FT se estudian de acuerdo a la distribución de Anderson-Schulz-Flory (ASF).

$$\boldsymbol{y_n = (1-\alpha)\cdot \alpha^{n-1}} \qquad (1)$$

Sin embargo, la manera más común de observar la ecuación anterior es en su forma logarítmica.

$$\boldsymbol{log\,(y_n) = log\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) + log\,(\alpha)\cdot n} \qquad (2)$$

Donde α es la probabilidad de crecimiento de la cadena y n la longitud de la cadena. Esta distribución describe el intervalo total de productos usando el parámetro α, la probabilidad de la adición de un intermediario carbono (monómero) a la cadena [4].

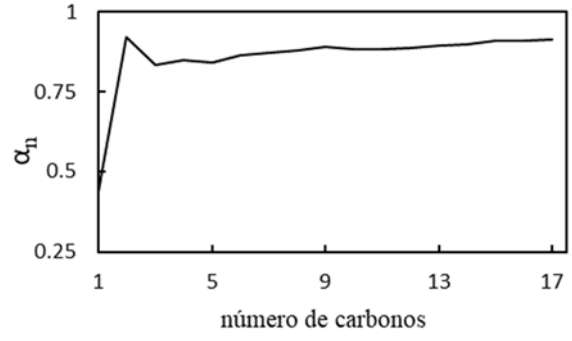


FIGURA 1. FTS distribución de productos (at 493 K, 2 MPa, H2/CO = 2.5, 5 NL/gcat/h): probabilidades de crecimiento de cadena con número de carbono (αn).

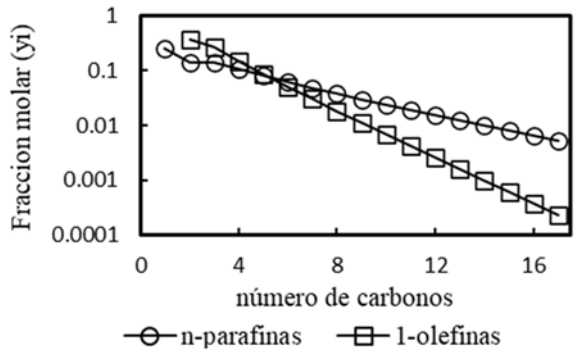


FIGURA 2. FTS producto distribución (a 493 K, 2 MPa, H_2/CO = 2.5, 5 NL/gcat/h): fracciones molares a escala logarítmica de 1-olefinas y n-parafinas frente al número de carbonos.

En la práctica, los productos difieren del comportamiento descrito teóricamente en la distribución ASF. Destacando como un comportamiento guiado por el aumento en la generación de CH_4 y una disminución en la selectividad hacia cadenas largas (C_5^+). Las desviaciones reportadas durante la producción de hidrocarburos mediante este método (FIGURA 1): muestran una producción de metano más alta de lo esperado, una baja producción de C_2, estas características se conocen como no-ASF. Sin embargo, aún se sigue teorizando cual sería la mayor causa de que esto ocurra durante la SFT.

Tomando como base la cinética desarrollada por la referencia [5] y el seguimiento termodinámico de las reacciones del SFT de la referencia [6], mediante simulación para el proceso Fischer Tropsch, se desarrolló un modelo no isotérmico capaz de describir las desviaciones típicas de la distribución de productos, es decir, la alta selectividad de metano, la baja selectividad de etileno y el rendimiento a C_3^+ hidrocarburos, con el fin de acercarse al comportamiento real de un reactor tubular de lecho empacado (PBR), para posteriormente, mediante simulación, poder observar el comportamiento de las distintas variables que intervengan en la selectividad y así mismo mediante el apareamiento de estas variables proceder al diseño del reactor y a un sistema de control de temperatura.

Además, las velocidades cinéticas de las múltiples reacciones que tienen lugar durante el SFT complican aún más la simulación. Una forma de simplificar estos mecanismos complejos que comparten pasos de reacción comunes, como la adición de un -CHX- unitario a una cadena en crecimiento, es la "cinética de evento único". En este trabajo se propone una cinética de un solo evento para seguir la formación de precursores de hidrocarburos y la adición de los mismos a las cadenas hidrocarbonadas en crecimiento; los detalles se pueden encontrar en el trabajo de la referencia [5]. Los balances de masa y energía de los reactores químicos son inherentemente no lineales, tanto por la presencia de velocidades de reacción química, como por los términos bilineales relacionados con la multiplicación de flujos y concentraciones o capacidades térmicas. Estas características implican el análisis de cada proceso previo a la asignación de un controlador debido a que cada proceso puede presentar diferentes dinámicas, tanto de lazo abierto como de lazo cerrado, las cuales deben ser consideradas al momento de seleccionar o diseñar el controlador apropiado [7].

Las condiciones de operación de FTS pueden limitar o extender la longitud de la cadena de los compuestos líquidos generados, mediante un adecuado control de la temperatura de operación, mejorando la distribución de pesos moleculares. Por lo tanto, se deben desarrollar estrategias para diseñar el reactor simultáneamente con su control y, mediante simulación, corroborar la operatividad en las condiciones que permitan asegurar la generación en un solo paso de los productos deseados. El primer paso para conocer estas dinámicas es el análisis en lazo abierto de la

respuesta del reactor a los cambios provocados por el sistema de refrigeración.

En este estudio, mediante el uso de simulación (Matlab ®) se analiza el SFT en un reactor de lecho empacado con un catalizador a base de cobalto, los cambios de la distribución de productos y el impacto de algunos factores que podrían favorecer el crecimiento de cadena entorno a productos pesados, líquidos (gas LP, C_3-C_4; gasolina, C_5-C_{12}; y diésel, C_{13}-C_{35}); además de un análisis posterior del sistema a lazo abierto que presentaran las bases para el sistema de control.

3. DESARROLLO TEÓRICO: ESQUEMA DE REACTOR Y MODELO DE REACTOR

La simulación se realizó en un reactor tubular de lecho empacado y pistón suelto (PBR), el cual consiste en un reactor tubular colocado concéntricamente dentro de otra tubería de mucho mayor diámetro (sistema de enfriamiento) con los accesorios adecuados para dirigir el flujo en paralelo. de una sección a la siguiente, (FIGURA 3).

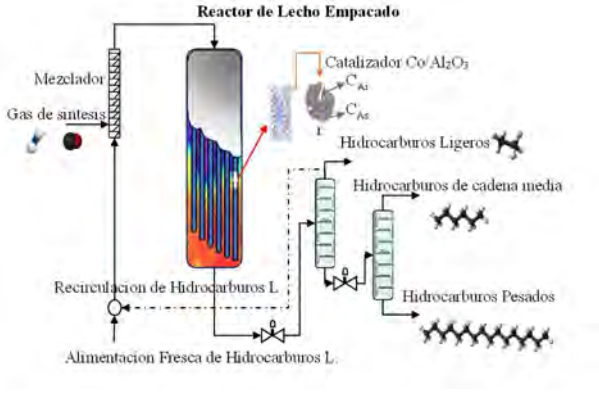


FIGURA 3. **Diagrama representativo del Reactor Fischer Tropsch.**

La corriente reactiva se alimenta desde un mezclador, que dosifica los gases del proceso de gasificación. La corriente de alimentación ingresa al reactor a 493.15 K, la temperatura inicial del vapor sobrecalentado es de 503.15 K, a medida que aumenta la temperatura en el reactor, comienzan las reacciones FTS. El modelo del reactor se desarrolló en base a los balances clásicos (3) de masa y energía, asumiendo condiciones de flujo pistón. En los balances de masa y balance de energía se incluyó el modelo cinético de la referencia [5].

Acumulación = Entrada – Salida $\pm$ Generación

$$A = E - S \pm G \quad (3)$$

La suposición adicional para los balances de masa es gradientes de concentración mínimos en la dirección radial, ya que la relación entre el diámetro del tubo (DC= 1,5 cm) y el tamaño de las partículas (dP= 250 µm) es grande (DC/dP= 60). Por otro lado, las limitaciones de difusión dentro de las partículas y de transferencia de masa en la interfase se tuvieron en cuenta mediante el uso del factor de efectividad global η_G (4). Las condiciones iniciales del modelo se muestran en (5, 6). Hay balances de masa (2n+2), donde n representa el número de productos de hidrocarburos a considerar.

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = -v \frac{\partial C_i}{\partial z} + D_{cz} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \rho_b \eta r_{vi} \quad (4)$$

$$t = 0: C_{CO} = C_{CO,0};\ C_{H2} = C_{H2,0};\ C_i = 0, i = nC \quad (5)$$

$$z = 0: C_{CO} = C_{COi};\ C_{H2} = C_{H2i};\ C_i = 0, i = nC \quad (6)$$

Se requiere seguir los flujos de cada molécula dentro del reactor (7, 8) y el flujo total de moléculas (9), porque establecen el gradiente de presión a lo largo del reactor (10).

$$D_{cz} \frac{\partial C_i}{\partial Z} = v_0 (C_i - C_0) \quad i = 1,2 \ldots (2n+2) \quad (7)$$

$$t = 0: F_{CO} = F_{CO,0};\ F_{H2} = F_{H2,0};\ F_i = 0, i = nC \quad (8)$$

$$z = 0: F_{CO} = F_{CO,i};\ F_{H2} = F_{H2,i};\ C_i = 0, i = nC \quad (9)$$

$$P_i = P_0 \cdot \frac{F_i}{F_T} \quad (10)$$

El balance de energía (11, 12 y 13) considera gradientes mínimos de temperatura en la dirección radial, la capacidad calorífica promedio de los gases que fluyen $\overline{C_p}$ (14) y el calor de cada reacción $(\Delta H_r)_k$, para las k reacciones en el esquema [5].

$$\left(\varepsilon_0 \rho_g Cp_g + (1-\varepsilon_0)\,\rho_p Cp_s\right)\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{t}} = -v_0\,\rho_g\,Cp_g\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{Z}} + \lambda_{cz}\frac{\partial^2 T}{\partial \mathrm{Z}^2} - \frac{4U}{\partial \mathrm{T}}\,(T-T_R) + \rho_g \eta\,(-\Delta H) r_v \quad (11)$$

$$t = 0: T = T_0 \quad (12)$$

$$z = 0: T = T_i \quad (13)$$

$$\overline{C_p} = \sum_{i=1}^{2n+2} \frac{F_i}{F_T} C_{pi} \quad (14)$$

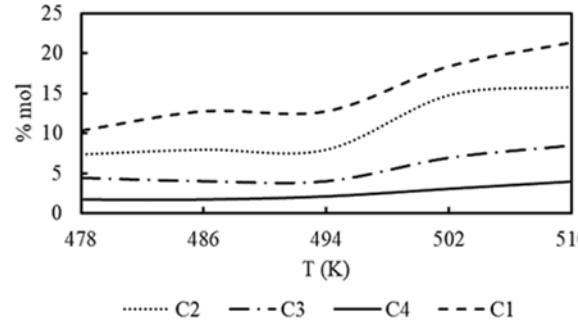
Para predecir los cambios de entalpía del conjunto de reacciones involucradas en el SFT, de acuerdo a la referencia [6] el cambio de entalpía se define como:

$$\Delta \widehat{H}_R = \Delta \widehat{H}_R^o + \sum_{i=1}^{nc}\left[v_i \int_{T_{ref}}^{T} \Delta Cp\,(T)dT\right] \quad (15)$$

$$Cp^* = B + C\left[\frac{(D/T)}{\sinh(D/T)}\right]^2 + E\left[\frac{(F/T)}{\coth(F/T)}\right]^2 \quad (16)$$

$$H^* = BT + CT\left(\frac{D}{T}\right)\coth\left(\frac{D}{T}\right) - ET\left(\frac{D}{T}\right)\tanh\left(\frac{F}{T}\right) + A \quad (17)$$

v: Velocidad de flujo (mol/h).
C_i: Concentracion de reactivos.
D_{cz}: Difusividad de gases (m^2/h).
ρ_p: Dencidad del lecho poroso (g/m^3).
η: Factor de efectividad catlitica.
t : tiempo (s).
z : Eje del reactor (m).
F_x: Flujo por especie (mol/h).
P_i: Presion parcial (MPa).
$\Delta \widehat{H}_R$: Entalpia de reaccion (kJ/mol h).
T: Temperatura (K).
T_{ref}: Temperatura de referencia (K).
$\overline{C_p}$: Capacidad calorifica (kJ/g K).
ρ_b: Densidad del bulk. (g/m^3).
U: Coeficiente de difusión térmica (W/m^2 K).



Se utilizaron Matlab® y Polymath® para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas. Estos dos paquetes de software incluyen una subrutina para resolver ecuaciones diferenciales ordinarias, que utiliza el método de Ruge-Kutta de cuarto orden.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Efecto de la Temperatura.

Debido a que las reacciones del (SFT) son altamente exotérmicas, resulta crucial el análisis de dicho comportamiento, dado que de manera general los catalizadores utilizados en SFT incrementan la preferencia por los productos más livianos a mayores temperaturas, mientras que se reduce la formación de productos más pesados (C_5^+), [10]. El FTS puede clasificarse en dos niveles, baja temperatura (LTFT 180-250 ºC) y alta temperatura (HTFT, 300-350°C); diversos estudios enfocados hacia los catalizadores de Co confirman la gran importancia de este factor y su efecto sobre la probabilidad de crecimiento de cadena. Sin embargo, otros autores sugieren que la selectividad no esta tan ligada a la temperatura en ciertos intervalos, ya que es importante considerar el efecto de otros factores que pueden influir en el

comportamiento adecuado del catalizador. Como se muestra en la figura siguiente (FIGURA 4), al aumentar la temperatura del sistema, se corrobora lo anteriormente planteado, ya que las especies de cadena corta identificadas (C_1-C_4) aumentan su concentración con forme se incrementa la temperatura dentro del reactor, también se observó una amplia selectividad hacia el CH_4, por consecuencia, la tasa de crecimiento de cadena se ve limitada, esto disminuye la concentración de hidrocarburos pesados (C_5^+).

FIGURA 4. **Conversión de especies ligeras (C_1-C_4) de hidrocarburos, % molares a 5 niveles de T (K). (2.5 MPa, H_2/CO = 2, 5 NL/gcat/h).**

De acuerdo a los distintos niveles de temperatura de entrada del gas de síntesis y su impacto sobre las reacciones exotérmicas del SFT, se generaron distintas respuestas (FIGURA 4). Debido a la disponibilidad de energía del sistema, al aumentar la temperatura de entrada, provocando la generación de productos en su mayoría de cadena corta (C_1-C_4), incluyendo metano. En consecuencia, disminuye la probabilidad de crecimiento de cadena guiada hacia cadena larga (C_5^+). Durante el crecimiento de hidrocarburos se logró observar un aumento en la tasa de producción tanto de n-parafinas como de 1-olefinas (FIGURA 5), directamente proporcional a la temperatura de entrada. Al observar el comportamiento de los hidrocarburos de diferente longitud de cadena de carbonos, se destaca el crecimiento de cadena orientada hacia gasolina (C_5-C_{12}) y diésel (C_{13}-C_{35}).

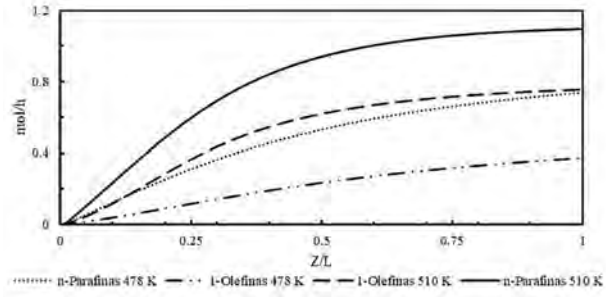


FIGURA 5. **Comportamiento del crecimiento de cadena, (T =478-510 K), (2.5 MPa, H_2/CO = 2, 5 NL/gcat/h).**

Una de las teorías ampliamente aceptada de este comportamiento, en torno a la selectividad de crecimiento de hidrocarburos de cadena larga (C_5^+), consiste en la capacidad de formación de los grupos 1-olefinas in-situ sobre la (superficie del catalizador) para continuar su crecimiento de cadena [9,10].

Por su parte los grupos 1-olefinas están estrechamente relacionados con el tiempo de residencia de los reactivos, lo que determina características importantes como lo son la difusividad, solubilidad y/o fisisorción en función de su peso molecular [11].

De acuerdo a la generación de productos (FIGURA 6-7), al aumentar el nivel del medio refrigerante (SF) se limita la disponibilidad de energía para la SFT, lo que orienta el crecimiento de hidrocarburos de cadena (C_5^+), o sea gasolina y superiores; esto se explica porque al limitar la energía disponible, se desfavorece la probabilidad de formación de hidrocarburos de cadena corta (C_1-C_4).

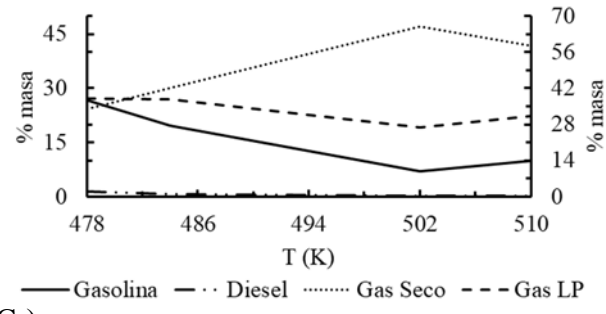


FIGURA 6. **Distribución de hidrocarburos por grupo (gas seco, H_2+C_1-C_2) y líquidos (gas LP, C_3-C_4). (gasolina, C_5-C_{12}; y diésel, C_{13}-C_{35}) (493 K, 2.5 MPa, H_2/CO = 2, 5 NL/gcat/h), Nivel bajo de SF (solución de sales fundidas).**

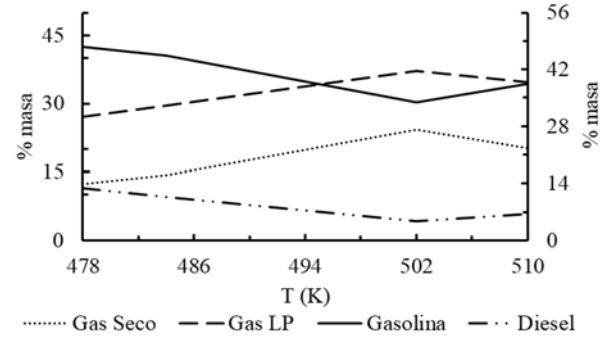


FIGURA 7. **Distribución de hidrocarburos por grupo (gas seco, H_2+C_1-C_2) y líquidos (gas LP, C_3-C_4). (gasolina, C_5-C_{12}; y diésel, C_{13}-C_{35}) (493 K, 2.5 MPa, H2/CO = 2, 5 NL/gcat/h), Nivel alto SF (solución de sales fundidas).**

Considerando los eventos de simulación, se comparan resultados con otros autores a continuación.

Tabla 1. Compilación de datos experimentales [10,12].

GSHV	H_2/CO	T_{in}	P	$\%X_{CO}$		S_{CH4} (%)		S_{C5+} (%)	
N mL/g_{Cat}/h	Mol/h	°K	(MPa)	-	-	-	-	-	-
				(Visconti et al. 2016) (exp)					
				exp	mod	exp	mod	exp	mod
5000	2.1	493	2	30.6	95.4	8.2	8.6	66.3	75.9
	1.5	503	2	22.6	54.4	8.8	7.9	69.6	86.1
	2.3	503	2	32.4	98.3	9.9	11.3	67.1	72.6
	2.1	508	2	34.8	94.4	9.5	9.3	68	74.2
	2.1	503	2.5	29.6	93.9	9.9	8.1	67.6	79.9
				(Todich et al. 2014) (exp)					
				exp		exp		exp	
5000	1.4	478	1.5	34.1		11.7		89.7	
	1.5	493	2.5	42.3		10		90.1	
	1.4	478	1.5	18		11.87		88.13	
	1.4	478	1.5	37.4		13.59		86.4	
	1.4	503	2.5	16		18.95		86.41	

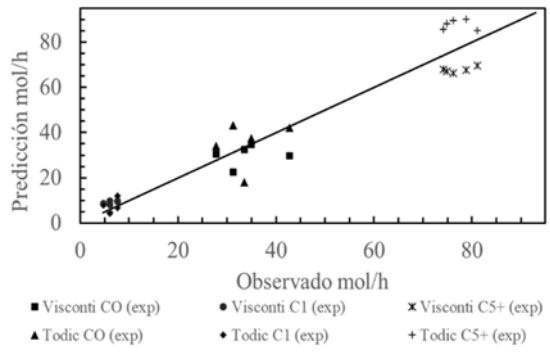


FIGURA 8. **Comparación de los resultados obtenidos mediante simulación con respecto a resultados experimentales de (Todic et al., 2014) y (Visconti et al., 2016).**

4.2. Efecto de la temperatura a diferentes niveles de medio refrigerante.

El aumento de temperatura del SFT, podremos notar que la tasa de finalización de la reacción incrementa en comparación con la tasa de propagación. Este fenómeno podría ser atribuido a una energía de activación ligeramente más alta en los pasos de finalización comparada a los pasos de propagación. Con lo anterior, se procedió a la simulación del SFT en la que se variaron los flujos de refrigerante a lazo abierto (FIGURA 9-10), con el fin de analizar el comportamiento del crecimiento de cadena y selectividad de especies que plantearan las bases del sistema de control que garantiza la propagación de creciente de cadena de acuerdo a las especies de interés.

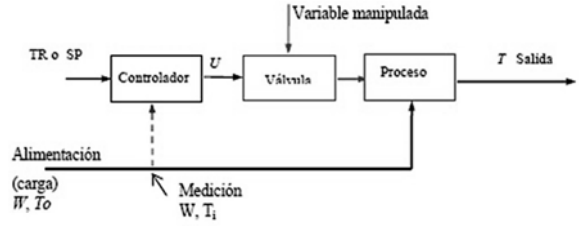


FIGURA 9. Representación esquemática de un proceso a lazo abierto.

El concepto de Open Loop, es importante en los sistemas de control por varias razones: Los sistemas en Open Loop son más simples de diseñar e implementar, en comparación con los sistemas en Closed Loop, ya que no requieren la retroalimentación de la salida, suelen ser menos costosos y podrían permitir una predicción más precisa y una respuesta más rápida. Esto se debe a que las acciones de control se determinan previamente y se aplican sin retrasos asociados con la medición y la retroalimentación.

Se obtuvieron los siguientes resultados al variar el flujo del refrigerante SF, con el fin de observar la distribución de productos y su impacto dentro de la probabilidad de crecimiento (ver FIGURA 10).

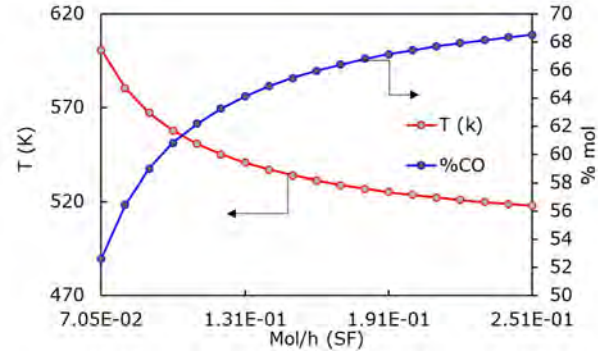


FIGURA 10. Comportamiento de la Temperatura y composición de %CO (2.5 MPa, H2/CO = 2, 5 NL/gcat/h), SF (7E-2→25E-2) mol/h.

El comportamiento de la temperatura (FIGURA 10), limita la cantidad remanente de calor dentro del reactor, provocando el aumento de la concentración de monóxido de carbono, lo cual es el indicativo de la distribución de productos generados (FIGURA 11).

Del mismo modo, la energía disponible dentro del sistema favorece el crecimiento de cadena corta y a su vez minimiza la probabilidad de crecimiento de la cadena de hidrocarburos (C_5^+), cabe resaltar que conforme se limita el aumento de temperatura (manipulando los niveles de refrigerante), se modifica la composición de los productos generados por el SFT (FIGURA 11).

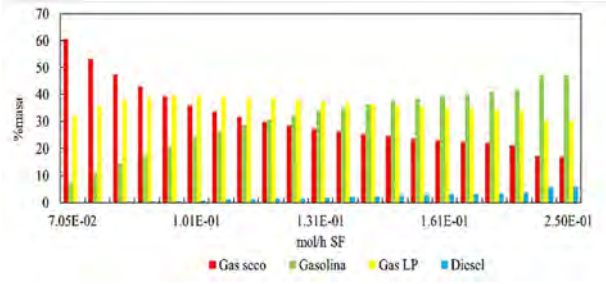


FIGURA 11. Distribución de hidrocarburos por grupo (gas seco, H_2+C_1-C_2) y líquidos (gas LP, C_3-C_4). (gasolina, C_5-C_{12}; y diésel, C_{13}-C_{35}) (493 K, 2.5 MPa, H_2/CO = 2, 5 NL/gcat/h), SF (7E-2→25E-2) mol/h.

Utilizando las SF como refrigerante, el sistema se caracterizó por la baja producción de metano. La distribución de hidrocarburos a lazo abierto, manipulando el flujo del refrigerante (SF mol/h), mostro la estabilización de los niveles de temperatura en el lecho empacado, lo cual es destacable, ya que para este tipo de reactores (PBR), se suele dificultar la transferencia de calor. A bajos niveles de refrigerante el SFT mostró una tendencia de bajo crecimiento, por otro lado, al aumentar el flujo de SF, se notó el crecimiento de cadena de productos medios (C_5^+), al disminuir la disponibilidad de calor.

5. CONCLUSIONES.

Se exploro la variable de temperatura (manipulando el medio refrigerante) con el fin de encontrar las respuestas a lazo abierto del sistema SFT. Para este caso, se observó un ligero aumento de los productos n-parafinas con el aumento del nivel de refrigerante, dentro del intervalo (7.05E-2→25E-2), lo cual favorece la generación de productos de cadena media (C_5^+). Analizando la termodinámica de la relación se encontró que el calor provocado por el conjunto de reacciones altamente exotérmicas del SFT, provoca el aumento de temperatura, mismo que favorece la producción de metano y productos de cadena corta.

Estos resultados muestran cómo se puede manipular la probabilidad de crecimiento de hidrocarburos indirectamente con ambos factores, mismo que promueven la estabilidad tanto de la dinámica del reactor como de sus productos. Se corroboro llevando a cabo simulaciones de diversos escenarios de operación para evaluar la viabilidad desde los puntos de vista de la distribución de productos y la capacidad de control de crecimiento de cadena.

Al manipular los niveles de la tasa de refrigerante, haciendo uso de las sales fundidas, el sistema exhibe la posibilidad de obtener diferentes distribuciones de hidrocarburos. Es importante controlar (flujo de refrigerante de sales fundidas) debido a la influencia que tiene durante su manipulación.

Mediante el sistema Open Loop, se lograron identificar los factores predominantes para aumentar la probabilidad de crecimiento de cadena, sin embargo, en trabajos futuros, se podría explorar el cálculo del coeficiente de transferencia de calor y la interacción molecular (guiada a la eficiencia catalítica) de este modelo, lo cual podría ofrecer un panorama más amplio del sistema FT, de este modo y junto con una precisa metodología de control, se convierten en el paso más importante hacia el diseño del reactor.

AGRADECIMIENTOS

El autor Salvador Piña agradece ampliamente la beca CONAHCYT 922918 para estudios de doctorado. GJG, HHE, RHA, JLR y RMY agradecen mucho el apoyo económico del Sistema Nacional de Investigadores (SNI). RMY reconoce el financiamiento del Proyecto CIC-UMSNH 20.20.

REFERENCIAS

Artículos

[1]. Kirillov, V. A., Khanaev, V. M., Meshcheryakov, D., Fadeev, S. I. and Lukyanova, R. G. Numerical *Analysis of Fischer-Tropsch Processes in Reactors with a Slurried Catalyst Bed*. Theor. Found. Chem. Eng., 33, 270 (1999).

[2]. Kearney, D., Herrmann, U., Nava, P., Kelly, B., Mahoney, R., Pacheco, J., ... & Price, H. (2003). *Assessment of a molten salt heat transfer fluid in a parabolic trough solar field.* J. Sol. Energy Eng., 125(2), 170-176. doi.org/10.1115/1.1565087

[3]. Tijmensen, M J.A. *The production of Fischer Tropsch liquids and power through biomass gasification.* Netherlands: N. p., 2000. Web

[4]. Crocker, Mark. *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals.* Royal Society of Chemistry . United Kingdom. 2010.

[5]. Díaz-Trujillo, L. A., Toledo-Chávez, G., Jiménez-García, G., Hernández-Escoto, H., & Maya-Yescas, R. (2018). *Modelling Laboratory Fischer-Tropsch Synthesis Using Cobalt Catalysts.* International Journal of Chemical Reactor Engineering, 16(11), 20170219.

[6]. Muñoz Huerta, C. A. (2021). *Balance de energía en proceso Fischer-Tropsch utilizando gas de síntesis.* DGB_UMICH/4931.

[7]. Maya-Yescas, R., & Aguilar, R. (2003). *Controllability assessment approach for chemical reactors: nonlinear control affine systems.* Chemical Engineering Journal, 92(1-3), 69-79. doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00120-1

[8]. Yang, J., Ma, W., Chen, D., Holmen, A., & Davis, B. H. (2014). *Fischer–Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on methane selectivity.* Applied Catalysis A: General, 470, 250-260. doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.061

[9]. Gerard P. Van Der Laan & AACM Beenackers (1999). *Cinética y selectividad de la síntesis de Fischer-Tropsch: una revisión de la literatura*, Catalysis. doi.org/10.1081/CR-100101170

[10]. Todic, B., Ma, W., Jacobs, G., Davis, B. H., & Bukur, D. B. (2014). *Effect of process conditions on the product distribution of Fischer–Tropsch synthesis over a Re-promoted cobalt-alumina catalyst using a stirred tank slurry reactor.* Journal of catalysis, 311, 325-338. doi.org/10.1016/j.jcat.2013.12.009

[11]. Iglesia, E., Reyes, S. C., Madon, R. J., & Soled, S. L. (1993). *Selectivity control and catalyst design in the Fischer-Tropsch synthesis: sites, pellets, and reactors.* In Advances in catalysis (Vol. 39, pp. 221-302). Academic Press. doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60579-9

[12]. Visconti, C. G., Lietti, L., Tronconi, E., & Rossini, S. (2016). *Kinetics of low-temperature Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts: Are both slurry autoclave and tubular packed-bed reactors adequate to collect relevant data at lab-scale?*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 94(4), 685-695. https://doi.org/10.1002/cjce.22429.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-194

Diseño y construcción de celdas fotovoltaicas (DSSC) con materiales alternativos al vidrio conductor, y sensibilizadas con colorante de tuna roja

ELIAS LAEL MARTINEZ-GONZÁLEZ[1], ELIZABETH GONGORA-LANDEROS[2], HERNANDO ROMERO-PAREDES -RUBIO[3] Y MARÍA ADELAIDA OCAMPO-LÓPEZ[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, CDMX, 07738, México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, CDMX, 11350, México.
[3] Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Iztapalapa, CDMX, 09310, México.

Autor de Correspondencia: Elías Martínez (emartinezg1501@alumno.ipn.mx).

RESUMEN Las celdas fotovoltaicas sensibilizadas con colorantes están construidas generalmente con vidrio conductor, un semiconductor y un colorante fotosensible. En el presente trabajo se plantean nuevos diseños con materiales alternativos al vidrio conductor, y se construyeron prototipos de celdas fotovoltaicas; las cuales están sensibilizadas con las betalaínas de la tuna roja, y se utilizan cintas metálicas adheribles como alternativa al vidrio conductor. El objetivo principal de este estudio es diseñar, construir y caracterizar celdas fotovoltaicas sensibilizadas con colorantes; utilizando materiales alternativos al vidrio conductor; con el fin de reducir su costo de fabricación. La construcción de los prototipos de las celdas fotovoltaicas consiste en la elaboración de electrodos con cintas metálicas, aplicación del semiconductor y sensibilización con colorante de tuna roja en el ánodo, además del plateado en el cátodo con una solución de ácido acético y cloruro de sodio. Para la caracterización de los prototipos de las celdas construidos; se utilizó un trazador de curvas modelo TEKTRONIX TYPE 576. Los nuevos diseños de celdas fotovoltaicas sensibilizadas con colorantes, su construcción y caracterización; permitieron considerar el reemplazo del vidrio conductor con materiales más económicos y comunes, en este caso cintas metálicas.

PALABRAS CLAVE: Celda fotovoltaica sensibilizada, DSSC, Material alternativo, Betalaínas, Cinta metálica.

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas fotovoltaicas sensibilizadas con colorantes (dye-sensitized solar cell–DSSC) son dispositivos que tienen como objetivo convertir la energía radiante en energía eléctrica; son construidas con materiales y procesos de menor costo que las celdas fotovoltaicas de silicio (Güzel, 2018). Comúnmente los materiales que constituyen las DSSC, incluyen vidrio conductor (ITO/FTO) como electrodos de la celda, dióxido de titanio (TiO_2) como semiconductor, una solución de yoduro/triyoduro como electrolito y un colorante fotosensible [5].

La tecnología de las DSSC se ha mejorado hasta alcanzar las eficiencias actuales que tienen el registro de máxima eficiencia de conversión fotovoltaica de más 15%, y la mayoría de los avances se enfocan en utilizar mejores colorantes, y/o mejores electrodos para la celda fotovoltaica [6].

Los diseños que se proponen en este trabajo, la DSSC es funcional y no requieren de vidrio conductor en su construcción, lo que se traduce en un potencial de reducir costos económicos en su fabricación, por utilizar materiales más económicos que el vidrio conductor. No obstante, para que sean más eficientes se debe optimizar el área de reacción fotovoltaica; se debe aumentar las perforaciones o rendijas del cátodo, y, al mismo tiempo, tener distancias muy cercanas entre el ánodo y el cátodo.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Para la construcción de la DSSC son necesarios los siguientes materiales:

- Dióxido de titanio (TiO_2).
- Solución de yoduro/triyoduro.
- Solución de ácido acético.
- Vidrios 2x2 cm.
- Plata
- Tuna roja.
- Cloruro de sodio.
- Etanol 95%.
- Cinta adhesiva de cobre.
- Eliminador de corriente.
- Mechero.

2.2. Método para construcción de la DSSC

Para construir la DSSC sensibilizada con colorante de tuna se describe el proceso siguiente:

1. Preparación del ánodo de la DSSC: Sobre la superficie de una placa de vidrio de 2 cm^2 se adhiere cinta metálica de cobre de 1 cm^2 con una terminal que sobresalga del vidrio. En un recipiente se prepara una solución del semiconductor (TiO_2) y etanol con una relación de 1:2 (g/ml), después con un pincel se aplica una capa fina de la solución del semiconductor a la superficie del ánodo de la celda, después se somete al ánodo a un tratamiento térmico; usando un mechero se calienta de forma indirecta el ánodo. Para extraer las betalaínas de la tuna roja, se prepara una solución de etanol y agua con una relación de 60:40 (ml/ml); esta misma solución se utiliza para macerar la tuna roja con la relación de solución/fruto de 1:1 (g/g), y se filtra el extracto con papel Whatman #41. Finalmente se aplican 0.2 ml del colorante sobre la superficie del ánodo [1, 4]
2. Preparación del cátodo de la DSSC: Sobre la superficie de una placa de vidrio de 2 cm^2 se adhiere cinta metálica de cobre de 1 cm^2, en la cinta adherida se realizan 5 rendijas con medidas de 0.1 mm de ancho y 0.8 mm de largo. En un recipiente se prepara una solución con ácido acético y 4% de cloruro de sodio (g/g), después se preparan las terminales de un eliminador de corriente (12 V, 0.5 A); colocando en una el cátodo de la celda, y en la otra un trozo de plata, a continuación, se conecta el eliminador a una fuente de energía 2 min, para iniciar el plateado del cátodo por galvanoplastia [7].
3. Ensamble de la DSSC: Se realiza la superposición del ánodo y el cátodo de la celda; orientando los electrodos hacia el interior del arreglo tipo "sándwich", se sellan los bordes con esmalte acrílico, y con una jeringa se inyecta 0.1 ml de solución de yoduro/triyoduro (1 M) entre los electrodos de la celda [2].

En la FIGURA 1. Metodología de preparación de las celdas DSSC se resume el proceso de construcción de la celda fotovoltaica sensibilizada con colorante de tuna roja [3]:

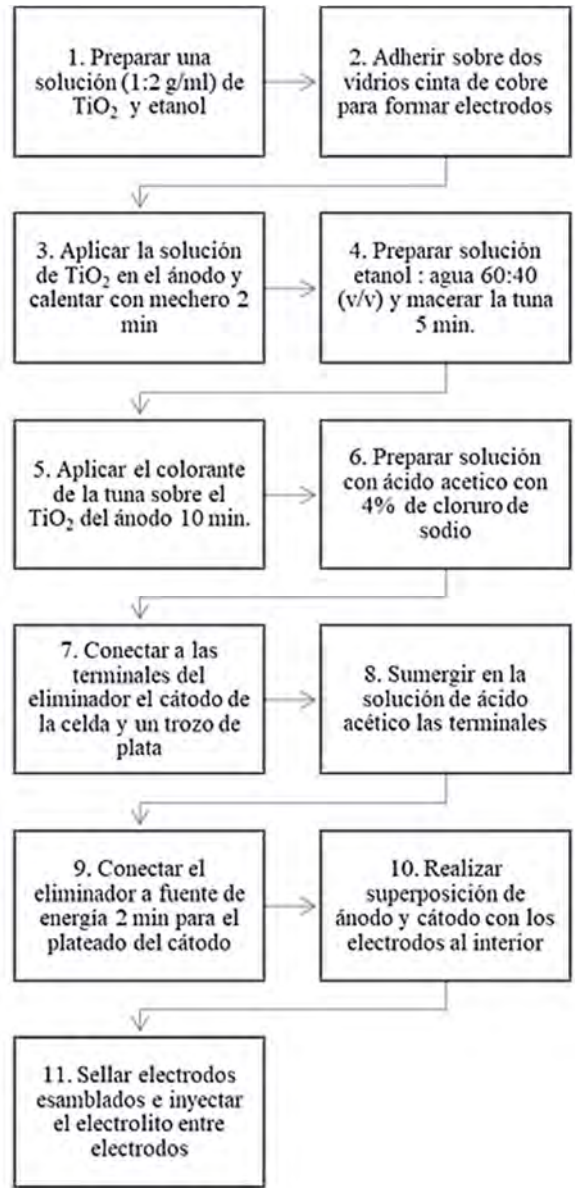


FIGURA 1. ***Metodología de preparación de las celdas DSSC***

2.2. Método para evaluar el desempeño de las celdas DSSC

Para caracterizar las celdas fotovoltaicas se utilizó un trazador de curvas modelo TEKTRONIX TYPE 576, y se describe el proceso siguiente [2]:

1. Conectar las terminales del trazador de curvas, con pinzas de anclaje tipo "caimán" a los electrodos de la celda fotovoltaica en paralelo.
2. Se selecciona la escala para lectura de tensión eléctrica de 50 mV, y se selecciona para lectura de corriente eléctrica de 5 µA.
3. Se posiciona la celda debajo de una lámpara de xenón modelo 6257 con una irradiancia aproximada al estándar en pruebas de 1000 W/m^2.
4. Antes de encender la lampara se cubre totalmente la celda DSSC con un trapo para evitar cualquier fuente de radiación, y después se observa en la pantalla del trazador de curvas la línea trazada.
5. Se enciende la lampara de xenón y se somete la DSSC a la fuente de luz, después se observa en la pantalla del trazador de curvas la línea trazada.
6. En un gráfico (tensión vs corriente) se integran las dos líneas trazadas y se interpreta el comportamiento de las curvas de tensión/corriente eléctrica de la DSSC, se interpola el punto medio para determinar la tensión y corriente eléctrica estándar.
7. Con los valores de la interpolación, los valores tensión y corriente eléctrica máxima, se calcula el factor de forma de la DSSC usando la ecuación 1 y 2 [2]:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} * I_{SC}} \quad (1)$$

Donde Isc es corriente eléctrica de cortocircuito, Voc es tensión eléctrica de circuito abierto, FF es factor de forma o de llenado, y Pmax es la máxima potencia.

Pmax es la máxima potencia que se alcanza donde el

$$P_{max} = V_M * I_M \quad (2)$$

producto del voltaje (V_M) y corriente (I_M) es máximo.

8. Finalmente utilizando el factor de forma y la ecuación 3 se determina la eficiencia de conversión fotovoltaica global de la DSSC [2]:

$$Eficiencia(\%) = \frac{(Factor\ de\ forma)(Voc)(Isc)}{(Irradiancia)(Area\ de\ la\ celda)} x\ 100 \quad (3)$$

Donde Isc es corriente eléctrica de cortocircuito, Voc es tensión eléctrica del circuito abierto.

3. RESULTADOS

En la FIGURA 2, se muestran las curvas de tensión y corriente eléctrica de la celda DSSC (prototipo 10), determinadas con el trazador de curvas (TEKTRONIX TYPE 576); es el resultado de una prueba de carga y descarga cuando hay presencia o ausencia de la fuente de radiación, además se muestra la interpolación del factor de forma:

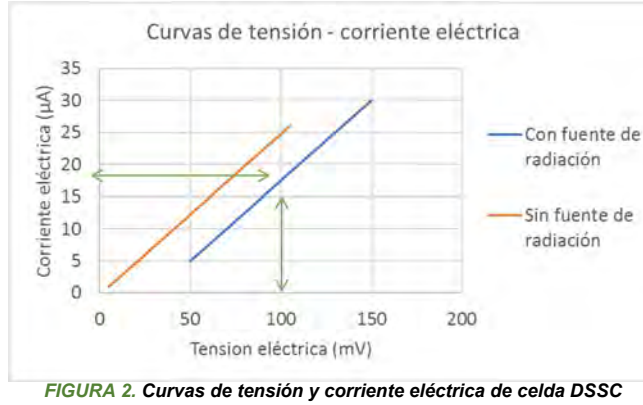


*FIGURA 2. **Curvas de tensión y corriente eléctrica de celda DSSC (prototipo 10)***

Por lo tanto, el cálculo del factor de forma es [3]:

$$Factor\ de\ forma = \frac{(100\ mV)(20\ \mu A)}{(150\ mV)(30\ \mu A)} = 0.44 \quad (4)$$

Para calcular la eficiencia de conversión fotovoltaica global se seleccionó el prototipo 10 por su comportamiento fotovoltaico. El modelo toma en cuenta el factor de forma de la celda, pues éste considera que la eficiencia de conversión fotovoltaica tiende a disminuir respecto a la potencia e intensidad eléctrica máxima que puede generar una celda fotovoltaica [3].

El cálculo de la eficiencia fotovoltaica global del prototipo se determina mediante [3]:

$$\eta(\%) = \frac{(0.44)(0.15\ V)(3x10^{-4}\ A)}{\left(1000\frac{W}{m^2}\right)(1x10^{-4}m^2)} x\ 100 = 0.013\ \% \quad (5)$$

En la Tabla 1 se muestran las lecturas de tensión y corriente eléctrica, de las pruebas realizadas a los prototipos de celdas DSSC destacados y los principales componentes que los constituyen. Los prototipos fueron sensibilizados con betalaínas de tuna roja y se construyeron con distintas combinaciones de cobre, aluminio, grafito y plata en los electrodos, y como electrolito se utilizó agua o Lugol.

Tabla 1. ***Lecturas de tensión y corriente eléctrica de los prototipos de celdas DSSC construidos.***

No. de prototipo	Componentes	Isc (μA/cm²)	Voc (mV)	Ɒ (%)
1	Cobre, Agua	2.1 μA	272 mV	No
2	Cobre, Agua	1.4 μA	283 mV	No
3	Al, Cu, Agua	3.9 μA	422 mV	No
4	Al, Cu, Agua	13.8 μA	494 mV	No
5	Al, Cu, Agua	6.5 μA	487 mV	No
6	Cu, Al, Lugol	625 μA	286 mV	No
7	Cu, Al, Lugol	987 μA	280 mV	No
8	Cu, Al, Ag, Lugol	3070 μA	289 mV	No
9	Cu, Al, Ag, Lugol	110 μA	150 mV	No
10	Cu, Ag, Lugol	20 μA	100 mV	0.01

Isc es la corriente eléctrica de cortocircuito, Voc es la tensión eléctrica de circuito abierto, y Ɒ es la eficiencia de conversión fotovoltaica global.

4. DISCUSIÓN.

Los prototipos que no tienen comportamiento fotovoltaico (prototipo 1 - prototipo 9) producen una potencia eléctrica debido a la degradación del colorante permanente; motivo por el cual la potencia eléctrica disminuye en lapsos de tiempo menores a 30 minutos. Así también, los prototipos 3 – 9, producen una potencia eléctrica debido a la diferencia de conductividad entre los electrodos y/o su recubrimiento (efecto de termopar).

Los prototipos 3, 4 y 5 también tienen un electrodo de aluminio y el otro de cobre, pero tuvieron una eficiencia menor al prototipo 8; debido a que el ánodo de los prototipos es de aluminio y su superficie se oxida con mayor rapidez comparado con el cobre (ánodo del prototipo 8). La aplicación de plata en el cátodo de la DSSC utilizando galvanoplastia resultó en una mejora importante respecto al prototipo 7.

Por otra parte, el prototipo 10 presenta un comportamiento fotovoltaico; por lo que en las pruebas de carga y descarga se aprecia que la potencia eléctrica de la celda fotovoltaica es proporcional a la radiación que incide sobre la misma (FIGURA 2). La diferencia entre los prototipos 1 al 9 y el prototipo 10 es que el área de reacción fotovoltaica efectiva es mucho mayor en el prototipo 10; debido a que el cátodo tiene más rendijas que permiten el paso de luz hasta el ánodo.

En la FIGURA 3 y la FIGURA 4 se muestran dos diseños propios de la celda fotovoltaica DSSC, con electrodos metálicos, y en el cual están basados los 10 prototipos. El emparrillado de los electrodos metálicos debe ser diseñado con mucho detalle y con el cuidado de emplear la menor superficie activa posible. El objetivo es reducir el área de los electrodos para incrementar la generación eléctrica y con ello su eficiencia.

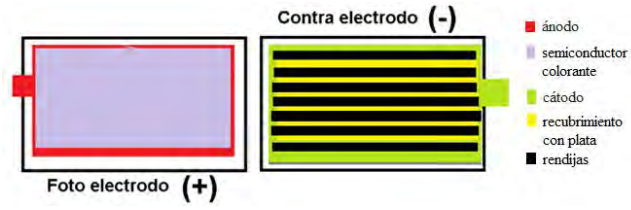


FIGURA 3. ***Primer diseño propio de la DSSC.***

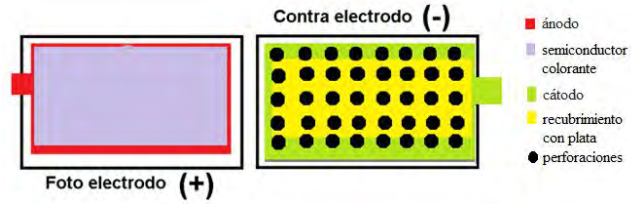


FIGURA 4. ***Segundo diseño propio de la DSSC.***

5. CONCLUSIONES

Los diseños de la DSSC (***FIGURA 3*** y ***FIGURA 4***) son funcionales y no requieren de vidrio conductor en su construcción, pero se debe optimizar el área de incidencia de la radiación solar que permita obtener una mayor conversión fotovoltaica. Esto se logra aumentando las perforaciones o rendijas del cátodo, y al mismo tiempo tener distancias muy cercanas entre el ánodo y el cátodo.

La eficiencia de conversión fotovoltaica global del prototipo 10 (***Tabla 1***) fue inferior a las características de otras DSSC que incorporan vidrio conductor, debido a que no fue construido bajo condiciones óptimas; por lo que se identifican algunas áreas de oportunidad de mejora importantes:

- Controlar el espesor y rugosidad de la película de TiO_2.
- Caracterizar las betainas de las variedades de tuna roja en México, y tener un mejor control en su aplicación Como sensibilizador de celdas DSSC.
- Optimizar el área de reacción fotovoltaica con tecnologías que permitan aumentar las perforaciones o rendijas en el cátodo.

Los diseños de la DSSC tienen el potencial de reducir costos económicos en su fabricación, por utilizar materiales más económicos que el vidrio conductor.

REFERENCIAS

Artículos

[1]. Aquino Bolaños E, et al. *Caracterización fisicoquímica de siete variedades de tuna (Opuntia spp.) color rojo-violeta y estabilidad del pigmento de las dos variedades con mayor concentración.* Investigación y Ciencia, 20:3-10 (2012). - AMEXEN 1665-4412.

[2]. Cabrera M, et al. *Celdas solares sensibilizadas con colorantes fotosensibles obtenidos de plantas de la región sur de Ecuador*. Quim. Nova 40:260-263 (2017), http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160184.

[3]. Calogero G, et al. *Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells*. Solar Energy, 86:1563-1575 (2012), - AMEXEN 0038-092X, https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.02.018

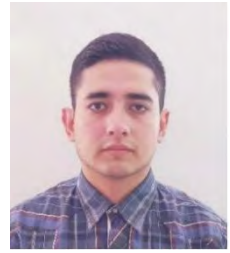
[4]. Gürdere E, et al. *Performance and photostability of anthocyanins, isoquinoline alkaloids and betalains as natural sensitizers for DSSCs*. Solar Energy 173:34-41 (2018). - AMEXEN 0038-092X, https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.048

[5]. Kandasamy M, et al. Nano-silver incorporated amine functionalized graphene oxide titania nanotube composite: a promising DSSC photoanode, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 131 (2022), - AMEXEN 1876-1070, https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104205

[6]. Ren Y, Zhang D, Suo J, et al. *Hydroxamic acid pre-adsorption raises the efficiency of cosensitized solar cells.* Nature, 613:60–65 (2023), https://doi.org/10.1038/s41586-022-05460-z.

Libros

[7]. Baur, C. M., *Meister & Marken auf Old Sheffield Plate und Electro Plate*. Deutschland, München. (2011). ISBN-13: 9783981400939.



Elias Lael Martínez González. Estudiante del Instituto Politécnico Nacional (IPN), con nacionalidad mexicana y de la Ciudad de México. Formación académica en ingeniería en Sistemas Ambientales, en la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas (ENCB), dedicado a la investigación en el área de energías renovables.

HERNANDO ROMERO-PAREDES RUBIO. Born in Mexico City on February 5, 1953. Is Industrial Chemical Engineering from ESIQIE-IPN, 1975 Diplomat in Solar Energy, Diplomat in Advanced Studies in Thermodynamics of High Temperatures, and Ph.D. in Energy from the University of Perpignan Via Domitia, Perpignan, France, 1979, 1981 respectively. He works on solar thermochemical processes and energy efficiency in industrial and commercial sectors.

He is currently Research Professor Titular "C" at UAM-I, Dept. of Processes and Hydraulic Engineering, Energy Resources Eng. Group since 1982.

Prof. Dr. Romero-Paredes has been a National Association of Solar Energy member since 1982. He is a founding member of the Mexican Hydrogen Society in June 1999. He is a member of the International Solar Energy Society since 1992. He is a founding member of the Cogenera México AC Association, April 2013.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-220

Nexo agua-energía-carbón en el diseño de sistemas energéticos a nivel regional

Luis Alberto Díaz-Trujillo [1], Mauricio González-Avilés [1], Luis Fabián Fuentes-Cortés [2]

[1]Universidad Intercultural Indígena de Michoacán, Pátzcuaro, Maestría en Ingeniería para la Sostenibilidad Energética, Michoacán, 61614, México
[2]Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Celaya, Celaya, Departamento de Ingeniería Química, Guanajuato, 38010, México

Autor de Correspondencia: Luis Alberto Díaz-Trujillo (e-mail: albert11dt@gmail.com).

RESUMEN Este trabajo considera una implementación de una cadena de suministro de energía considerando el análisis de sistemas de energía fotovoltaica, biogás, biomasa y de red convencional para satisfacer la demanda de electricidad minimizando costos, emisiones de gases de efecto invernadero, consumo de agua y maximizando la seguridad energética. Se implementa un entorno de toma de decisiones multicriterio que toma en cuenta las prioridades sobre los objetivos económicos, ambientales y de seguridad energética para obtener una solución de compromiso que minimice la insatisfacción entre los tomadores de decisión.

PALABRAS CLAVE: Optimización multiobjetivo, Cadena de suministro energética, Energía renovable

1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas de energía renovable que se pueden modelar en una cadena de suministro son variados, sin embargo, los sistemas fotovoltaicos y de biomasa se encuentran entre los más utilizados. Recientemente, los sistemas fotovoltaicos se han vuelto más eficientes, asequibles y fáciles de instalar. El análisis de parámetros como la relación de rendimiento, la energía de referencia, el factor de utilización de la capacidad, etc., ha sido muy bien estudiado [1]. Esto ha permitido la aplicación y acceso a la energía a comunidades rurales de escasos recursos o aisladas, mostrando una mejora en su calidad de vida y contribuyendo a la mitigación del cambio climático [2]. Por otro lado, los sistemas energéticos basados en biomasa constituyen la base principal para la obtención de bioenergía o biocombustibles. El biogás, una fuente de energía renovable, ofrece una alternativa viable a los combustibles fósiles. Los estudios han analizado la eficiencia de la producción de energía tanto para biomasa natural como residual para reducir el consumo de energía convencional [3]. Además, el uso de biogás representa una alternativa a la bioeconomía circular [4], siendo bastante competitivo frente a los combustibles convencionales [5] ya que actualmente se pueden utilizar diferentes tecnologías para generar electricidad [6]. También se ha demostrado una reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero mediante el uso de biogás en sistemas de cogeneración de energía y calor (CHP) [7]. El biogás ha demostrado ser aún más atractivo si se implementa otra fuente de energía renovable de forma auxiliar para su generación [8]. La biomasa también presenta otras alternativas para la generación de energía, como la gasificación de biomasa o la quema de biomasa para generar electricidad a partir de residuos. Estudios económicos y técnicos han indicado que la generación de energía a partir de residuos puede contribuir en un porcentaje considerable a satisfacer las demandas energéticas tanto en poblaciones urbanas como rurales [9] - [13]. Además, si se utiliza en forma híbrida con otro tipo de energía renovable, o en el peor de los casos con combustibles fósiles, se pueden lograr costos energéticos nivelados [14], [15]. Estas alternativas también presentan una minimización en la generación de emisiones [16] - [18]. Además, el progreso tecnológico ha permitido el desarrollo de tecnologías más eficientes y asequibles para aplicaciones de pequeña y mediana escala [19], [20]. Por lo tanto, la implementación de múltiples sistemas energéticos en la gestión integrada de una cadena de suministro de energía debería conducir a soluciones más atractivas desde el punto de vista económico y ambiental.

Por otro lado, los tomadores de decisiones pueden tener conflictos de interés al implementar una cadena de suministro de energía. Por lo tanto, la resolución de conflictos entre las partes interesadas puede resultar en la implementación de nuevos proyectos, pero si no pueden llegar a un acuerdo, existe el riesgo de que las metas y objetivos no se cumplan y el proyecto se derrumbe. El desarrollo de estrategias que involucran a estos decisores es variado. Por ejemplo, se han desarrollado estructuras para minimizar la insatisfacción de las partes interesadas con el objetivo de encontrar políticas operativas óptimas en el rendimiento de los sistemas combinados de calor y energía

(CHP) para satisfacer las necesidades de electricidad y agua caliente [21]. También se ha analizado la influencia de los grupos de interés en el diseño de sistemas de energía de generación distribuida en comunidades de bajos ingresos y cómo pueden crear alianzas que equilibren sus intereses [22]. Otros estudios han propuesto metodologías de optimización basadas en la teoría de juegos de Stackelberg para resolver conflictos de múltiples partes interesadas para mejorar el desempeño económico de las redes de distribución de energía mediante el establecimiento de un modelo de transición energética a nivel local [23] o para protegerse contra la incertidumbre en el diseño y las operaciones de redes de distribución de energía. cadenas de suministro descentralizadas [24]. En la operación general de las cadenas de suministro, se han implementado técnicas en entornos de múltiples partes interesadas y múltiples criterios utilizando una implementación de función de calidad de proceso de jerarquía analítica combinada y un enfoque de algoritmo de optimización con restricciones de probabilidad para optimizar la selección integrada de proveedores y la asignación de pedidos [25]. Los métodos de transformación difusa también se han utilizado para optimizar la asignación de carga de agua y desechos, considerando la participación de múltiples partes interesadas [26]. Sin embargo, el conflicto de las partes interesadas no se ha abordado desde la perspectiva de gestionar una cadena de suministro de energía de manera integrada, es decir, teniendo en cuenta múltiples criterios, múltiples sistemas de energía y múltiples tecnologías.

Finalmente, la seguridad energética juega un papel importante en la transición hacia energías renovables y sostenibles. La seguridad energética debe basarse en la diversificación de las fuentes de energía para reducir la dependencia de una fuente de energía principal para garantizar el acceso ininterrumpido a la energía. Una forma de evaluar la seguridad y la diversificación energéticas es utilizar el índice de Shannon-Wiener. La aplicación original de este índice era medir la biodiversidad específica de un ecosistema; sin embargo, recientemente ha proporcionado una solución para medir la diversificación de los sistemas energéticos para satisfacer las demandas [27] y reducir la incertidumbre en la planificación de la combinación energética óptima [28].

Por lo tanto, este trabajo desarrolla un entorno de toma de decisiones de criterios múltiples para la resolución de conflictos de las partes interesadas que evalúa el nexo carbono-energía-agua y la seguridad energética para encontrar la configuración óptima de la cadena de suministro de energía. Esta configuración se basa en la distribución de electricidad y biomasa, dimensionamiento, comportamiento, instalación y ubicación de tecnologías de diversos sistemas energéticos.

2. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

Dentro del concepto de la cadena de suministro (ver Figura 1), este trabajo pretende la interacción de los recursos disponibles entre distintas localidades, así como la interacción de la energía generada por cada una de ellas, es decir, una localidad puede satisfacer su demanda energética (W) con su propia disponibilidad de recursos (F) o bien, alguna otra localidad puede proveerle recursos o la energía demandada por dicha localidad. Los sistemas energéticos a analizar serán la red eléctrica, fotovoltaico, biogás y biomasa. La estrategia para resolver está problemática es generar un modelo de optimización multiobjetivo, el cual se utilizará para determinar la localidad óptima para la instalación de las tecnologías de cada sistema energético, su dimensionamiento y tipo de tecnología a utilizar, todo esto dentro de un horizonte de tiempo. Así como encontrar la ruta óptima de distribución de recursos y energía, maximizando los beneficios económicos, minimizando el impacto ambiental (emisiones atmosféricas y uso de recurso hídrico), y maximizando la seguridad energética (índice de Shannon-Weaver).

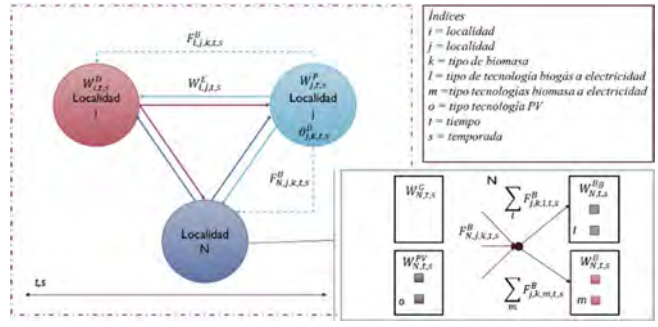


FIGURA 1. Superestructura para modelar una cadena de suministro energética.

3. FORMULACIÓN DEL MODELO

El objetivo es encontrar la configuración óptima de la cadena de suministro de energía, basada en la implantación de diversos sistemas de energías renovables, que logre un compromiso óptimo entre el coste total anual (TAC), el consumo de agua (TAWC), las emisiones de gases de efecto invernadero (TAE) y la seguridad energética (SWI). Así pues, el problema de optimización es un problema de optimización multiobjetivo. La ecuación (1) muestra la forma del problema de optimización.

$$\{TAC^{total}, TAE^{total}, TAWC^{total}\} \quad \{SWI^{total}\} \tag{1}$$

Dado que hay varios objetivos, resulta difícil calcular una solución de conjunto de Pareto convencional. Para calcular una solución que a la vez minimice los objetivos a minimizar y maximice el objetivo a maximizar, es necesario que los objetivos tengan un tamaño tal que puedan maximizarse o minimizarse conjuntamente. La reformulación del problema consiste en obtener los valores límite de cada función objetivo, que se conocen como límites superior e inferior (LB y UB respectivamente). La reformulación del problema se presenta en las ecuaciones (2) a (5).

$$\phi^{TAC} = \frac{TAC^{total} - TAC^{LB}}{TAC^{UB} - TAC^{LB}} \tag{2}$$

$$\phi^{TAE} = \frac{TAE^{total} - TAE^{LB}}{TAE^{UB} - TAE^{LB}} \tag{3}$$

$$\phi^{TAWC} = \frac{TAWC^{total} - TAWC^{LB}}{TAWC^{UB} - TAWC^{LB}} \tag{4}$$

$$\phi^{SWI} = \frac{SWI^{UB} - SWI^{total}}{SWI^{UB} - SWI^{LB}} \tag{5}$$

Por lo general, cuando se ponen en marcha nuevos proyectos, especialmente en la cadena de suministro de energía, la evaluación de los mismos depende de múltiples responsables de la toma de decisiones. Es decir, cada responsable de la toma de decisiones tendrá una determinada prioridad o interés en las funciones objetivo. Debido a esta situación, el problema puede calcularse teniendo en cuenta las prioridades de cada responsable de la toma de decisiones. Para abordar este problema, se utilizó un marco de toma de decisiones, que equilibra la insatisfacción de las diferentes partes interesadas. La ecuación (6) aborda esta conceptualización.

$$\Phi_s = w_s^{TAC} \cdot \phi^{TAC} + w_s^{TAE} \cdot \phi^{TAE} + w_s^{TAWC} \cdot \phi^{TAWC} + w_s^{SWI} \cdot \phi^{SWI} \quad \forall s \in S \tag{6}$$

Donde w son las ponderaciones dadas por las partes interesadas s basadas en las preferencias sobre los objetivos del diseño. La configuración óptima de la cadena de suministro energético que satisface la demanda requerida teniendo en cuenta las prioridades de cada una de las partes interesadas se obtiene resolviendo la ecuación (7).

$$\Phi_s \quad \forall s \in S \tag{7}$$

Sin embargo, es necesario proponer una solución compromiso CS que minimice la insatisfacción entre las partes interesadas, ya que cada una de ellas tiene un conjunto diferente de prioridades. La solución de compromiso se obtiene resolviendo el problema de optimización:

$$CS = \sum_{S} |\Phi^{CS} - \Phi_s|^2 \tag{10}$$

Las funciones de minimización están sujetas a balances de materia y energía correspondientes al uso de sistemas de energía fotovoltaica y de biomasa.

4. ESTUDIO DE CASO

Para demostrar la aplicabilidad del modelo propuesto, se seleccionaron 10 localidades de la Región del Lago de Pátzcuaro (Figura 2). Esta región se encuentra en la parte centro-norte del estado de Michoacán en México. Cabe mencionar que la región está compuesta por muchas comunidades indígenas pertenecientes a la cultura Purépecha. La principal actividad económica de esta región es el turismo, por lo que se dedican a la fabricación de artesanías en madera, muebles, así como a la confección de prendas de vestir, herrería artística y otras actividades. Una de las principales razones para evaluar el modelo de cadena de suministro de energía es que, debido a las actividades de artesanía en madera y fabricación de muebles, se generan desechos de madera, lo que contribuye a la contaminación del medio ambiente, además es una región que se caracteriza por la disponibilidad de diversos recursos de biomasa que pueden ser utilizados y explotados para satisfacer sus necesidades energéticas. De hecho, esta región comúnmente utiliza madera como combustible para cocinar. Sin embargo, la madera utilizada para esta actividad, tanto para la fabricación de artesanías como de muebles, proviene de la tala directa de bosques de la región. Es por esto que existe potencial para aprovechar los residuos de biomasa generados por estas comunidades rurales. Otro dato importante es que se trata de una región de clima templado subhúmedo con lluvias en verano y una temperatura media anual de 17 °C y temperaturas extremas que van desde los 5 °C bajo cero hasta los 37 °C, por lo que también existe potencial para el

aprovechamiento de la radiación solar. para cubrir las necesidades energéticas.

FIGURA 2. Región lacustre de Pátzcuaro.

La Tabla 1 muestra las 10 localidades que fueron seleccionadas para el estudio de caso, las cuales fueron seleccionadas para estar ubicadas en la periferia del lago y distribuidas de tal manera que cubrieran todas las áreas de la región del lago.

TABLA 1. Recursos disponibles y demanda eléctrica.

Location	Index	Electric demand (kWh/day)	Available biomass for Biogas System (kg/day)	Available biomass for Biomass System (kg/day)
Tzintzuntzan	1	3638.88	1399.87	996.25
Santa Fe	2	5123.89	1971.14	1402.82
San Jerónimo	3	1882.15	724.06	515.29
San Andrés	4	2297.34	883.78	628.97
Pátzcuaro	5	52538.63	20211.42	14384.03
Puácuaro	6	1854.60	713.46	507.75
Erongarícuaro	7	2585.22	994.53	707.78
Ihuatzio	8	3752.90	1443.73	1027.47
Tócuaro	9	679.32	261.33	185.98
San Pedro	10	665.07	255.85	182.08

5. RESULTADOS Y DISCUCIÓN

La Tabla 2 muestra las soluciones óptimas asociadas a cada uno de los criterios de las partes interesadas y las soluciones de compromiso óptimas. De acuerdo con las ecuaciones (2) - (5), el valor de utopía de cada uno de los objetivos se convierte en 0 y los puntos nadir en 1. A continuación, se resolvieron 19 escenarios minimizando la Ec. (6), cada escenario representando a un grupo de interés en la toma de decisiones de la cadena de suministro de energía. Los actores que podrían estar involucrados en el caso de estudio, aquí en México, son las propias localidades, el gobierno de la región lacustre, la Comisión Federal de Electricidad (CFE), la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) e instituciones privadas.

Los primeros cuatro escenarios presentan tomadores de decisiones que sólo se preocupan por el costo total anual, las emisiones totales anuales, el consumo total de agua o la seguridad energética. En otras palabras, sólo dan prioridad a una función objetivo. Estos cuatro escenarios convergen hacia soluciones utópicas para los objetivos prioritarios; sin embargo, los demás objetivos se alejan de sus puntos utópicos. De las partes interesadas mencionadas, el escenario 1 podría interesar a las localidades y al gobierno de la región de los lagos. El escenario 2 y el escenario 3 podrían ser de interés para la SEMARNAT, mientras que el escenario 4 podría ser de interés para la CFE.

Los escenarios 6 a 10 presentan prioridades en sólo dos funciones objetivo. El escenario 6 prioriza el coste total anual y las emisiones de GEI, el TAC está a sólo un 6,42% de la solución utópica, mientras que el TAE está a un 18,77%, aunque el TAWC no está priorizado, esta combinación está aceptablemente cerca del valor utópico mientras que el SWI está a un 20,13%. La tendencia general en este grupo de soluciones es que los objetivos priorizados tienden a acercarse a la solución utópica. Sin embargo, la solución del escenario 8 presenta algo interesante. El escenario 8 prioriza TAWC y SWI pero no prioriza TAC. Sin embargo, la distancia es mucho menor (37,38%) en comparación con los escenarios 7 y 9 que no priorizan el TAC (100% de distancia del punto de utopía). Esto se debe a que priorizar TAWC y SWI permite tomar menos demanda eléctrica del sistema de red convencional porque es el sistema que consume más agua para su generación, y a su vez es el sistema más costoso a largo plazo.

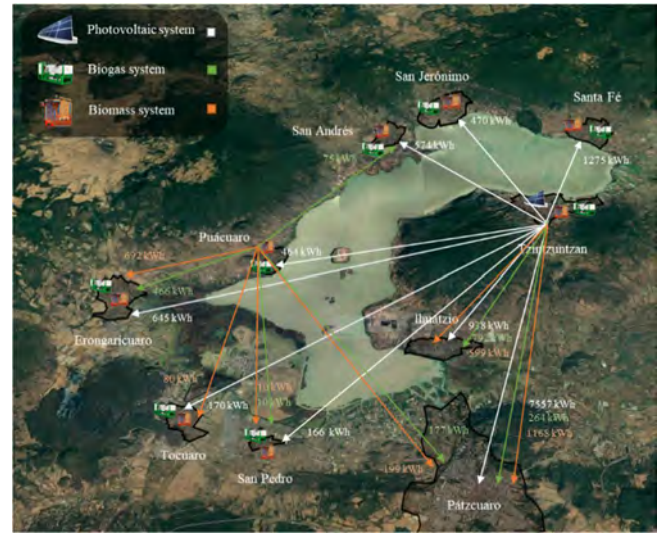
TABLA 2. Soluciones de cada parte interesada y solución de compromiso utilizando valores normalizados (ϕ).

	w_s^{TAC}	w_s^{TAE}	w_s^{TAW}	w_s^{SWI}	Φ_s	TAC^{tot}	TAE^{tot}	$TAWC^{to}$	SWI^{tot}
Utopia						0	0	0	0
Nadir						1	1	1	1
S									
1	1	0	0	0	0	0	0.3457	0.2468	0.1839
2	0	1	0	0	0	0.4205	0	0.3209	0.1985
3	0	0	1	0	0	0.2438	0.0942	0	0.1536
4	0	0	0	1	0	0.7939	0.4694	0.4455	0
5	0.25	0.25	0.25	0.25	0.07344509	0.1988	0.0927	0.0023	0
6	0.5	0.5	0	0	0.12595839	0.0642	0.1877	0.0973	0.2013
7	0	0.5	0.5	0	0.04445029	1.0000	0.0889	0	0.3442
8	0	0	0.5	0.5	0.00028949	0.3738	0.0940	0	0.0006
9	0	0.5	0	0.5	0	1.0000	0	0.3209	0
10	0.5	0	0	0.5	0.00005328	0.0001	0.3457	0.2468	0.0000
11	0.33	0.33	0.33	0	0.09557002	0.1991	0.0905	0	0.2395
12	0	0.33	0.33	0.33	0.02957947	1.0000	0.0890	0	0.0006
13	0.33	0	0.33	0.33	0.05338710	0.0644	0.1877	0.0973	0
14	0.33	0.33	0	0.33	0.08366351	0.0496	0.2039	0.1136	0
15	0.4	0.2	0.2	0.2	0.08278474	0.0645	0.1877	0.0973	0
16	0.2	0.4	0.2	0.2	0.07690229	0.2026	0.0905	0	0.0009
17	0.2	0.2	0.4	0.2	0.05883230	0.2026	0.0905	0	0.0010
18	0.2	0.2	0.2	0.4	0.05893944	0.2029	0.0905	0	0.0007
CS						**0.1988**	**0.0926**	**0.0022**	**0**

La solución CS es la solución de compromiso que minimiza la insatisfacción. Para nuestro caso de estudio, se consideraron todos los escenarios propuestos. La solución de compromiso presenta los menores valores de alejamiento de los puntos de utopía (considerando los cuatro objetivos estudiados) con valores de 19,88, 9,26, 0,22 y 0,00 % para TAC, TAE, TAWC y SWI, respectivamente. La solución de compromiso es prácticamente igual a cuando una de las partes interesadas prioriza con igual magnitud las funciones objetivo. Esto significa que, para que la insatisfacción sea menor, las prioridades de los objetivos deben ser iguales.

Una parte de interés, a la hora de resolver problemas de la cadena de suministro, es visualizar la red de distribución. La Figura 3 presenta esta información. En la figura que representa la distribución de energía, sólo se presenta la solución para las comunidades de Tzintzuntan y Puácuaro.

FIGURA 3. Región lacustre de Pátzcuaro.



6. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado una formulación de optimización MINLP para una cadena de suministro energético con el fin de evaluar aspectos económicos, medioambientales y de seguridad energética. La formulación del modelo propuesto puede emplearse para evaluar distintos casos prácticos, es decir, puede utilizarse como herramienta de toma de decisiones. Para el caso de estudio analizado, los resultados demostraron que, aplicando una estrategia de optimización multiobjetivo unida a la resolución de conflictos sobre las prioridades de las partes interesadas, se puede obtener una solución de compromiso que minimice la insatisfacción entre las partes interesadas reduciendo al mínimo los costes, las emisiones de GEI, el consumo de agua y maximizando la seguridad energética.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue apoyada por el Departamento de Ingeniería Química del Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Celaya, el programa de posgrado de la Universidad Intercultural Indígena de Michoacán y el Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT - México) a través del programa Estancias posdoctorales por México.

REFERENCIAS

[1] M. Kumar and A. Kumar, "Performance assessment and degradation analysis of solar photovoltaic technologies: A review,"

Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 78, pp. 554–587, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.083.

[2] B. L. Miravet-Sánchez et al., "Solar photovoltaic technology in isolated rural communities in Latin America and the Caribbean," Energy Reports, vol. 8, pp. 1238–1248, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.12.052.

[3] J. Piekutin, M. Puchlik, M. Haczykowski, and K. Dyczewska, "The Efficiency of the Biogas Plant Operation Depending on the Substrate Used," Energies (Basel), vol. 14, no. 11, 2021, doi: 10.3390/en14113157.

[4] Q. Wang et al., "Biogas generation from biomass as a cleaner alternative towards a circular bioeconomy: Artificial intelligence, challenges, and future insights," Fuel, vol. 333, p. 126456, 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126456.

[5] K. Obileke, G. Makaka, N. Nwokolo, E. L. Meyer, and P. Mukumba, "Economic Analysis of Biogas Production via Biogas Digester Made from Composite Material," ChemEngineering, vol. 6, no. 5, 2022, doi: 10.3390/chemengineering6050067.

[6] M. J. B. Kabeyi and O. A. Olanrewaju, "Technologies for biogas to electricity conversion," Energy Reports, vol. 8, pp. 774–786, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.11.007.

[7] D. Zhang et al., "Carbon emission reduction analysis of CHP system driven by biogas based on emission factors," Energy and Built Environment, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.enbenv.2022.05.002.

[8] H. M. Mahmudul, M. G. Rasul, D. Akbar, R. Narayanan, and M. Mofijur, "A comprehensive review of the recent development and challenges of a solar-assisted biodigester system," Science of The Total Environment, vol. 753, p. 141920, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141920.

[9] P. E. Escamilla-García, R. H. Camarillo-López, R. Carrasco-Hernández, E. Fernández-Rodríguez, and J. M. Legal-Hernández, "Technical and economic analysis of energy generation from waste incineration in Mexico," Energy Strategy Reviews, vol. 31, p. 100542, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.esr.2020.100542.

[10] H. Susanto, T. Suria, and S. H. Pranolo, "Economic analysis of biomass gasification for generating electricity in rural areas in Indonesia," IOP Conf Ser Mater Sci Eng, vol. 334, no. 1, p. 12012, Mar. 2018, doi: 10.1088/1757-899X/334/1/012012.

[11] G. La Scalia, L. Adelfio, C. M. La Fata, and R. Micale, "Economic and Environmental Assessment of Biomass Power Plants in Southern Italy," Sustainability, vol. 14, no. 15, 2022, doi: 10.3390/su14159676.

[12] F. Cucchiella, I. D'Adamo, and M. Gastaldi, "Sustainable management of waste-to-energy facilities," Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 33, pp. 719–728, 2014, doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.02.015.

[13] M. Pavlas, M. Touš, L. Bébar, and P. Stehlík, "Waste to energy – An evaluation of the environmental impact," Appl Therm Eng, vol. 30, no. 16, pp. 2326–2332, 2010, doi: https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.10.019.

[14] A. Khosravi, A. Santasalo-Aarnio, and S. Syri, "Optimal technology for a hybrid biomass/solar system for electricity generation and desalination in Brazil," Energy, vol. 234, p. 121309, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121309.

[15] W. Liu, C. Liu, P. Gogoi, and Y. Deng, "Overview of Biomass Conversion to Electricity and Hydrogen and Recent Developments in Low-Temperature Electrochemical Approaches," Engineering, vol. 6, no. 12, pp. 1351–1363, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.02.021.

[16] Y. Wang and Y. Yang, "Research on Greenhouse Gas Emissions and Economic Assessment of Biomass Gasification Power Generation Technology in China Based on LCA Method," Sustainability, vol. 14, no. 24, 2022, doi: 10.3390/su142416729.

[17] T. Pröll and F. Zerobin, "Biomass-based negative emission technology options with combinedheat and power generation," Mitig Adapt Strateg Glob Chang, vol. 24, no. 7, pp. 1307–1324, 2019, doi: 10.1007/s11027-019-9841-4.

[18] Y. Zheng et al., "Carbon Footprint Analysis for Biomass-Fueled Combined Heat and Power Station: A Case Study," Agriculture, vol. 12, no. 8, 2022, doi: 10.3390/agriculture12081146.

[19] Y. Xu, K. Yang, J. Zhou, and G. Zhao, "Coal-Biomass Co-Firing Power Generation Technology: Current Status, Challenges and Policy Implications," Sustainability, vol. 12, no. 9, 2020, doi: 10.3390/su12093692.

[20] D. Peterson and S. Haase, "Market Assessment of Biomass Gasification and Combustion Technology for Small-and Medium-Scale Applications," Mar. 2009, doi: 10.2172/963559.

[21] L. F. Fuentes-Cortés, J. M. Ponce-Ortega, and V. M. Zavala, "Balancing stakeholder priorities in the operation of combined heat and power systems," Appl Therm Eng, vol. 128, pp. 480–488, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.09.052.

[22] J. García-Martínez, J. L. Reyes-Patiño, L. B. López-Sosa, and L. F. Fuentes-Cortés, "Anticipating alliances of stakeholders in the optimal design of community energy systems," Sustainable Energy Technologies and Assessments, vol. 54, p. 102880, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102880.

[23] Q. Wu, Z. Xie, Q. Li, H. Ren, and Y. Yang, "Economic optimization method of multi-stakeholder in a multi-microgrid system based on Stackelberg game theory," Energy Reports, vol. 8, pp. 345–351, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.11.148.

[24] J. Gao and F. You, "A stochastic game theoretic framework for decentralized optimization of multi-stakeholder supply chains under uncertainty," Comput Chem Eng, vol. 122, pp. 31–46, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2018.05.016.

[25] J. Scott, W. Ho, P. K. Dey, and S. Talluri, "A decision support system for supplier selection and order allocation in stochastic, multi-

stakeholder and multi-criteria environments," Int J Prod Econ, vol. 166, pp. 226–237, 2015, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijpe.2014.11.008.

[26] M. Ghorbani Mooselu, M. R. Nikoo, and M. Sadegh, "A fuzzy multi-stakeholder socio-optimal model for water and waste load allocation," Environ Monit Assess, vol. 191, no. 6, p. 359, 2019, doi: 10.1007/s10661-019-7504-2.

[27] A. Ranjan and L. Hughes, "Energy security and the diversity of energy flows in an energy system," Energy, vol. 73, pp. 137–144, 2014, doi: https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.108.

[28] M. Kharbach, "Diversification criteria for power systems," Energy Policy, vol. 90, pp. 183–186, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.enpol.2015.12.023.

Luis Alberto Díaz-Trujillo. El Dr. Luis Alberto Díaz Trujillo se graduó como Ingeniero Químico por la Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo (UMSNH). Cuenta con una Maestría en Ciencias en Ingeniería Química (Especialidad en Modelación de Reactores) y un Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química (Especialidad en Optimización de Procesos), también por la UMSNH. Actualmente realiza una estancia posdoctoral en la Universidad Intercultural Indígena de Michoacán (UIIM) con colaboración con el Instituto Tecnológico de Celaya. Su línea de investigación es en el área de Optimización y modelado de Procesos, Usos sostenibles de recursos energéticos y Modelado de reactores químicos. Cuenta con varias publicaciones en revistas internacionales indexadas en JCR con más de 70 citas. También ha sido revisor de la revista Applied Energy de Elsevier en varias ocasiones. Ha participado en congresos nacionales e internacionales como AMIDIQ (Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química), ISAHOF (International symposium on advances in hydroprocessing of oil fractions), IMCCRE (International Mexican congress on chemical reaction engineering). Ha sido profesor de la UMSNH, de la UTEC (Universidad Tecnológica de la Construcción), Instituto Montrer, UIIM y en el Tecnologíco de Celaya, impartiendo cursos a nivel licenciatura y maestría de Balances de Materia y Energía, Termodinámica, Síntesis y Optimización de Procesos Químicos, Fenómenos de Transporte, Bioquímica Ambiental, Taller de Impacto y Riesgo Ambiental, por mencionar algunas.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-224

Impacto ambiental de la Inteligencia Artificial: el caso del ChatGPT-3

SILVIA B. GONZÁLEZ BRAMBILA, IRMA FERNANDA ARDON PULIDO Y JOSUÉ FIGUEROA GONZÁLEZ

Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Sistemas, CDMX, 02120, México

Autor de Correspondencia: Silvia B. González Brambila (e-mail: sgb@azc.uam.mx).

RESUMEN En 2022 se calculó que el sector de las tecnologías de la información y la comunicación (TIC) usó entre el 4 y el 10% de la electricidad mundial y generó entre el 1.5 y el 5% de las emisiones de gases tipo invernadero [10]. Para 2030 se estima que estas emisiones pudieran llegar al 20% [11]. Hoy en día, diversas aplicaciones y sistemas emplean algoritmos de inteligencia artificial (IA) llamados LLM (*Large Language Model*), cuya tendencia es continuar creciendo en tamaño, y que generan emisiones de carbono dentro de todo su ciclo de vida. Una interrogante de las personas dedicadas a la computación y aquellas que utilizan grandes repositorios de datos o cómputo intensivo es, cuánto contaminan. El objetivo del presente trabajo es presentar el impacto ambiental durante la producción y el ciclo de vida de un modelo de IA, como ejemplo se emplea el ChatGPT. Se consideran tanto las características estructurales como los recursos computacionales utilizados en ChatGPT que han sido dados a conocer al momento de esta publicación y, después de una revisión documental, se estima la huella de carbono de una tecnología de este tipo. Se analizaron las siguientes etapas: entrenamiento (aproximadamente 50 toneladas de CO_2), ejecución (aproximadamente 41.5 toneladas de CO_2 diarias) y ciclo de vida (producción del hardware, preprocesamiento de datos y preproducción del modelo, entre otros). Se llega a la conclusión de que deben existir políticas que promuevan que la infraestructura digital sea más eficiente en cuanto a consumo de la energía y, en general, sea más amigable con el medio ambiente; siendo fundamental que la comunidad sea consciente del impacto ambiental que su trabajo puede provocar.

PALABRAS CLAVE: Impacto Ambiental, Inteligencia Artificial (IA), ChatGPT, Ciclo de Vida de un modelo de IA.

1. INTRODUCCIÓN

Todo el software consume electricidad y como no toda se produce a través de fuentes renovables, se genera una huella de carbón, contiene emisiones de CO_2, además de metano y óxido nitroso, entre otros. En 2022 se calculó que el sector de las tecnologías de la información y la comunicación (TIC) usó entre el 4 y el 10% de la electricidad mundial y generó entre el 1.5 y el 5% de las emisiones de gases tipo invernadero [10], aunque es complicado estimar con precisión debido a la infraestructura globalizada actual y se estima que en 2030 pudiera llegar al 20% [11].

Hoy en día la inteligencia artificial (IA) está presente en muchas aplicaciones, tanto de uso común como especializado, por lo que contribuyen al cambio climático; esto hace que sea importante estimar y, en su caso, reducir las emisiones que impactan los ecosistemas. Dentro de los modelos de aprendizaje profundo más empleados y grandes se encuentran los LLM (*Large Language Model*), cuya tendencia es continuar creciendo en tamaño, y que generan emisiones dentro de todo su ciclo de vida. La interrogante de las personas dedicadas a la computación y aquellas que hacen un uso intensivo de infraestructura de cómputo y grandes almacenes de datos, es cuánto contaminan, ya que en muchas ocasiones se utilizan servicios en la nube de cuyo consumo no se sabe o es difícil calcular.

El objetivo de este trabajo no es dar un número exacto, sino entender cuál podría ser el impacto ambiental cuando se crea un modelo de IA. Para lograr esto se enumeran las principales etapas que tiene un modelo de aprendizaje profundo y se estima la huella de carbono que produce, como ejemplo se presenta el ChatGPT.

El ciclo de vida de un modelo de IA o de aprendizaje está conformado por las diferentes etapas por las que atraviesa, desde la producción del hardware involucrado hasta el reciclaje electrónico. No se tiene conocimiento de alguna

herramienta que calcule el impacto ambiental de todo el ciclo de vida, aunque existen varias herramientas para calcular la huella de carbono que producen durante la etapas de entrenamiento, sin embargo, emplean diferentes métodos y llegan a resultados visiblemente diferentes como lo menciona [12] en el análisis comparativo de seis diferentes herramientas, donde también se menciona que no existen estimaciones de las emisiones producidas durante la producción de los GPUs (*Graphical Processing Unit*) ni de los TPUs (*Tensor Processing Unit*) utilizados en el desarrollo y funcionamiento de los modelos de IA.

Tampoco existen mediciones del impacto que tienen los centros de datos, [13] menciona que el consumo de energía por componentes de un centro de datos se distribuye en 50% de enfriamiento, 3% luz, 11% conversión de potencia, 10% infraestructura de la red y 26% servidores/almacenamiento.

La estructura de este documento es la siguiente. A continuación, se presentan que es inteligencia artificial y sus diferentes áreas de estudios, se presentan definiciones y ejemplos de modelos de aprendizaje. En la sección 3, se presenta la huella de carbono de la IA y se desarrolla el cálculo de cada una de las etapas principales del ChatGPT-3. Por último, se encuentran las conclusiones.

2. INTELIGENCIA ARTIFICIAL Y MODELOS DE APRENDIZAJE

La inteligencia artificial (IA) se enfoca en desarrollar sistemas que muestren características que normalmente son asociadas con la inteligencia humana, tales como comprensión del lenguaje, aprendizaje, razonamiento, resolución de problemas, entre otros. Permiten que las máquinas tengan capacidad de imitar capacidades cognitivas.

En [1] identifican cuatro características que comúnmente se mencionan dentro de la IA:

- Percepción del medio ambiente y complejidad del mundo real
- Procesamiento de información: recolección e interpretación de entradas
- Toma de decisiones, incluyendo razonamiento, aprendizaje y toma de acciones
- Logro de metas pre-definidas

Al igual que en la definición de IA, los expertos no se han puesto del todo de acuerdo en sus subcampos. En la Figura 1 [2] se muestra una adaptación comúnmente empleada en los cursos introductorios de aprendizaje de máquina.

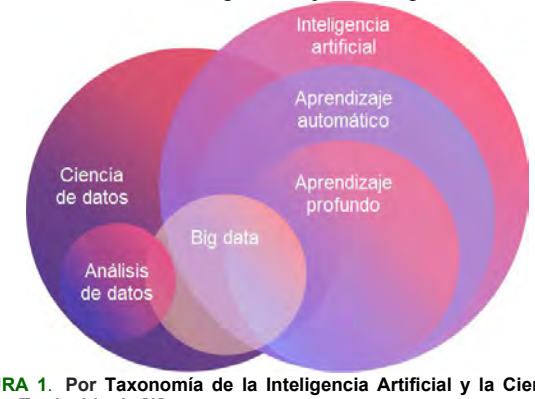


FIGURA 1. Por Taxonomía de la Inteligencia Artificial y la Ciencia de Datos. Traducido de [2].

Una neurona es una función matemática simple que calcula una salida dada una entrada con un costo computacional muy bajo. Una red neuronal es un tipo de modelo de aprendizaje de máquina basado en la interconexión de neuronas, su poder se basa principalmente en dos características, i) número de neuronas empleadas y su interconexión y ii) los datos de entrada. El concepto de aprendizaje profundo hace referencia a que existen muchas capas de redes neuronales interconectadas entre sí, esto ha permitido que las máquinas puedan crear modelos complejos para imitar el modo en que los humanos aprenden nueva información. Este concepto existe desde la década de 1950, pero estaba limitado por las capacidades de procesamiento y de almacenamiento de datos.

Por ejemplo, en el caso de los LLM[1] (*Large Language Model*, por sus siglas en inglés) empleado en el ChatGPT hay millones de neuronas con billones de conexiones entre ellos. OpenAI, no ha dado a conocer características específicas del ChatGPT-3, se calcula que tiene entre 80 y 100 miles de millones de neuronas, 100 trillones de conexiones, 175 miles de millones de parámetros [3]; para su entrenamiento se utilizaron diferentes fuentes, tales como libros, artículos, Wikipedia, artículos científicos, repositorios de código y foros, aproximadamente 570 GB, 300 miles de millones de palabras [4]. Se cree que fue entrenado durante 34 días usando 1,023 NVIDIA A100 Tensor Core GPU [3].

Cuando la información de un dataset se actualiza el modelo requiere reentrenarse para considerar la nueva información,

[1] LLM es un término que se refiere a un modelo de IA que puede generar texto en lenguaje natural a partir de miles de millones o billones de palabras a través de redes neuronales profundas. Permiten realizar tareas de clasificación, resumen, traducción, generación y diálogo. BERT, XLNet, EleutherAI y GPT-3 son algunos ejemplos.

así, el modelo reaprende. No se tiene conocimiento de cuánto tiempo tomó entrenar ChatGPT-3, pero se sabe que se utilizó una gran cantidad de recursos de cómputo, incluyendo una infraestructura de supercomputación avanzada.

3. LA HUELLA DE CARBONO DE LA IA

La IA tiene un papel dual en la catástrofe ambiental de nuestros días. Por un lado, apoya en el desarrollo e investigación que permite analizar y reducir los efectos de la crisis ambiental, por ejemplo, a través de la creación de infraestructura con bajas emisiones, modelado y predicción del clima, control de tráfico, entre muchas otras. Y, por otro lado, es un emisor de carbono, ya que, en general, los modelos de aprendizaje profundo son grandes consumidores de energía, desde la construcción del hardware necesario, entrenamiento y uso. Dhar en [5] menciona que la huella por entrenar un LLM es aproximadamente de 300,000 kg de emisiones de dióxido de carbono, alrededor de 125 viajes redondos entre Nueva York y Beijing.

Uno de los principales problemas es la cuantificación (no existen estándares) del impacto ambiental, ya que no es transparente la información de las emisiones de efecto invernadero que se producen durante el desarrollo, implementación, almacenamiento y uso de los sistemas de información, en general, y en particular de la IA.

Para determinar la huella de carbón de un modelo de aprendizaje se suelen distinguir las huellas de carbono del:

- modelo de entrenamiento.
- modelo de inferencia.
- ciclo de vida del modelo considerando.
- cantidad de energía que se consume.
- intensidad del carbono de esa electricidad.

que depende de

- el hardware en el que se ejecute.
- cómo se produce esa electricidad, por ejemplo, energía solar o de viento, para cuantificar, normalmente de utiliza el promedio de intensidad en la red donde se localiza el hardware.

Lacoste et al. [6] desarrollaron una calculadora de emisiones para cuantificar la huella de carbono durante el entrenamiento de una red neuronal, consideran aspectos como, tipo y localización del servidor, energía que se utiliza, y duración del entrenamiento.

Si se desea calcular la huella de carbono del ChatGPT-3 se debería considerar entonces:

- Entrenamiento
- Ejecución
- Ciclo de vida de los productos de hardware

3.1 Entrenamiento

Utilizando los datos mencionados anteriormente del ChatGPT-3 y suponiendo que utilizaron Azure en las oficinas de OpenAI en California. El número de horas utilizadas serían: 34 días x 24 horas x 1023 procesadores = 834,768. Lo que podría haber emitido cerca de 50,000 kg CO_2, equivalente a recorrer 2.02 x 10^5 km en un auto promedio (ver Figura 2).

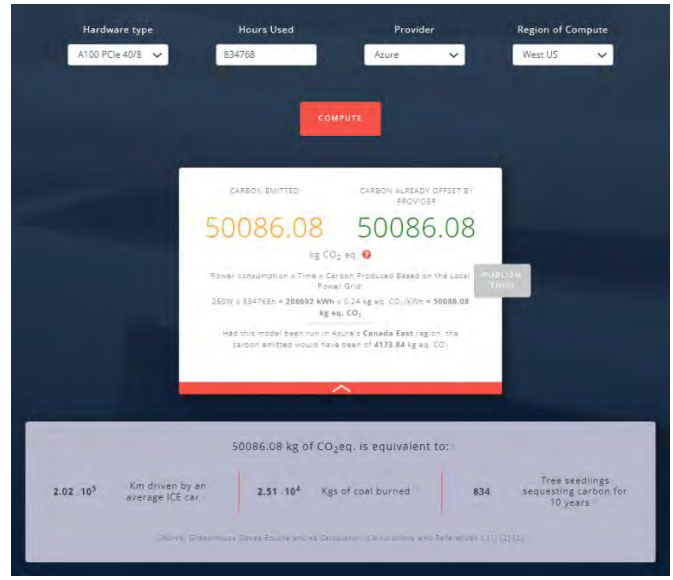


Figura 2. Cálculo del CO_2 emitido por ChatGPT-3 con datos supuestos, utilizando la calculadora de emisiones [6].

3.2 Ejecución

En sólo 5 días después de su lanzamiento, ChatGPT sobrepasó el millón de usuarios y a principios de febrero de 2023 contaba con 100 millones [8]. En abril de 2023 el número de visitas alcanzó los 1.8 miles de millones con una duración promedio cercana a los 8 minutos 30 segundos, el 87.98% de las visitas se realiza directamente, gran parte de su audiencia está interesada en "Programación y el desarrollo de software" en el tópico de "noticias" ver Figura 3 [7].

En abril de 2023 los países con mayor tráfico fueron Estados Unidos con el 15.22%, India con 6.32%, Japón con el 4.01%, Colombia con 3.3% y Canadá con 2.75%, el resto de los países representa un 68.4%.

FIGURA 3. Intereses de la audiencia del ChatGPT por categoría y tópico en abril de 2023. Traducido y adaptado de [7].

Tseng [9] menciona que para la ejecución se podrían requerir cerca de 30,000 Nvidia A100 GPU, 24 horas al día, sobre Azure y utilizando la calculadora de emisiones [6] diariamente se producirían 41.5 toneladas de CO_2 (ver Figura 4).

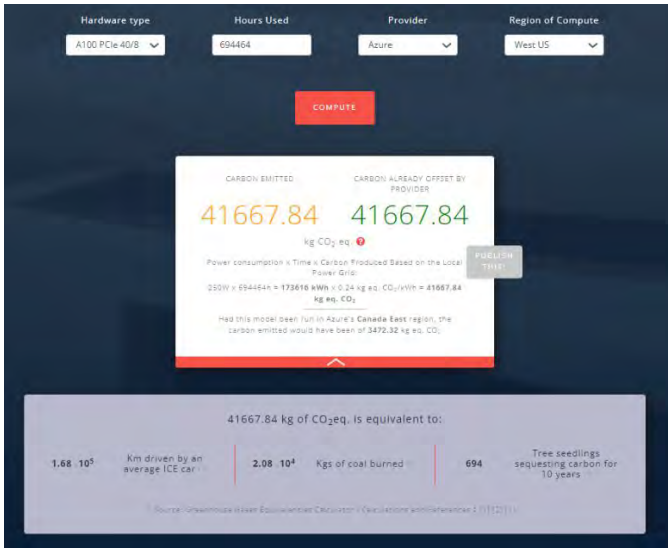


FIGURA 4. Cálculo diario de la huella de carbono, utilizando la calculadora de emisiones [6].

3.3 Ciclo de vida de productos de hardware

Las fases del ciclo de vida del desarrollo de productos de hardware pueden dividirse en siete: requerimientos o generación de ideas, diseño, manufactura, prueba, distribución, uso y mantenimiento y, por último, eliminación como se muestra en la Figura 5.

FIGURA 5. Fases del ciclo de vida del desarrollo de productos de hardware.

La primera fase inicia con la definición del problema y termina con las pruebas del concepto de prototipo. Se considera, entre otros, demanda del producto, especificaciones técnicas, guías de manufactura, procedimientos de prueba y otras condiciones y restricciones. En la etapa de diseño se define cuál es el propósito, se crea el plan para alcanzar especificaciones y requerimientos, es decir, cómo el producto logrará su propósito. De esta forma, en la manufactura podrá fabricarse y ensamblarse efectivamente. Para las pruebas normalmente se utilizan herramientas especializada y, por lo general, ocurren en varios puntos de las fases anteriores. El resto de las fases suele ser más común en cualquier tipo de producto.

La carga del ciclo de vida de una computadora es aproximadamente de 5,600 MJ (megajoules), sin embargo, sólo el 34% del consumo de energía ocurre durante su uso, el resto, ocurre en la fase de manufactura y distribución. En la manufactura se requiere la extracción de más de 30 minerales (sálica, hierro, aluminio, plomo, cobre, zinc, níquel, estaño, arsénico, cadmio) no renovables y que se encuentran alrededor del mundo y deben trasladarse a las plantas de manufactura y que nuevamente requieren trasladarse para su ensamble y empaquetamiento especial para que no sufra daños durante el traslado, utilizando plásticos, espuma de poliestireno y cartón. La distribución por lo general requiere de combustibles fósiles por las largas distancias, que generan gran cantidad de CO_2 a la atmósfera.

Los chips semiconductores se construyen depositando y grabando películas finas de diferentes materiales para formar los transistores sore una base de silicio. Los elementos de los transistores están modelados por un proceso llamado fotolitografía.

Es difícil de calcular la huella de carbono debido a la falta de datos. Podrían considerarse al menos:

i. Producción del equipo de hardware: computadoras, servidores y enrutadores
ii. Pre-procesamiento de los datos
iii. Pre-producción del modelo

4. CONCLUSIONES

Si bien a través de las TIC se puede realizar investigación de alto nivel para facilitar la reducción de emisiones, deben existir políticas que promuevan que la infraestructura digital sea más eficiente en el consumo de la energía y, en general, más amigable con el medio ambiente. Es importante que la comunidad dedicada a la computación sea consciente del impacto ambiental que su trabajo puede provocar y se tomen las acciones necesarias para reducir los posibles efectos negativos. Además de las emisiones de CO_2, también deben considerarse otros efectos ambientales como el uso del agua, contaminación de aire y suelo. Muchas profesiones actualmente utilizan recursos computacionales para realizar su trabajo, cuyas capacidades de cómputo y cantidad de datos que se generan continúan creciendo, contribuyendo a la generación de emisiones de carbono. Por lo general, existe una desconexión entre lo que se realiza y la huella de carbono producida, ya que no se sabe dónde se encuentran los centros de datos, su consumo de electricidad, materiales extraídos para la construcción del hardware, cual es el servidor o computadora con grandes capacidades, entre muchos otros recursos de que se dispone actualmente virtualmente gratis. Nos gustaría invitar a aquellos que utilizan grandes capacidades de cómputo a determinar su huella de carbono a través de calculadoras en línea y proteger mejor nuestro planeta.

REFERENCIAS

[1]. Samoili, S., Lopez Cobo, M., Delipetrev, B., Martinez-Plumed, F., Gomez Gutierrez, E. and De Prato, G., AI Watch. *Defining Artificial Intelligence 2.0,* EUR 30873 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2021, ISBN 978-92-76-42648-6, doi:10.2760/019901, JRC126426.

[2]. Yalçın, O. G. (2020, 19 de diciembre). *4 Intersecting Domains That You Can Easily Confuse with Artificial Intelligence.* Medium. https://towardsdatascience.com/4-intersecting-domains-that-you-can-easily-confuse-with-artificial-intelligence-2233cb6ad7d1.

[3]. Walsh, M. (2023, 7 de mayo). *ChatGPT Statistics* (2023) — Essential Facts and Figures. Style Factory. https://www.stylefactoryproductions.com/blog/ChatGPT-statistics.

[4]. Iyer, A. (2022, 15 de diciembre). *Behind ChatGPT's Wisdom*: 300 Bn Words, 570 GB Data. Analytics India Magazine. https://analyticsindiamag.com/behind-ChatGPTs-wisdom-300-bn-words-570-gb-data/.

[5]. Dhar, P. (2020). *The carbon impact of artificial intelligence*. Nature Machine Intelligence, 2(8), 423–425. https://doi.org/10.1038/s42256-020-0219-9.

[6]. Lacoste, A., Luccioni, A., Schmidt, V., & Dandres, T. (2019). *Quantifying the Carbon Emissions of Machine Learning*. *ArXiv*. /abs/1910.09700.

[7]. chat.openai.com. (2023, abril). Similar Web. https://www.similarweb.com/website/chat.openai.com/#overview

[8]. Milmo, D. (2023, 2 de febrero). *ChatGPT reaches 100 million users two months after launch. the Guardian.* https://www.theguardian.com/technology/2023/feb/02/ChatGPT-100-million-users-open-ai-fastest-growing-app

[9]. Tseng, P. K. (2023, 1 de marzo). *Press Center - TrendForce Says with Cloud Companies Initiating AI Arms Race, GPU Demand from ChatGPT Could Reach 30,000 Chips as It Readies for Commercialization | TrendForce - Market research, price trend of DRAM, NAND Flash, LEDs, TFT-LCD and green energy, PV*. TrendForce. https://www.trendforce.com/presscenter/news/20230301-11584.html.

[10]. Virkkunen, H. (2022, 14 de septiembre). *Parliamentary question | The EU climate strategy for the ICT sector | E-002947/2022 | European Parliament*. Parlamento Europeo. https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/E-9-2022-002947_EN.html.

[11]. Luccioni, A. S., Viguier, S., & Ligozat, A. (2022). Estimating the Carbon Footprint of BLOOM, a 176B Parameter Language Model. *ArXiv*. /abs/2211.02001

[12]. Bannour, N., Ghannay, S., Névéol, A., and Ligozat, A.-L. *Evaluating the carbon footprint of NLP methods: a survey and analysis of existing tools*. In EMNLP, Workshop SustaiNLP (2021).

[13]. Dayarathna, M., Wen, Y., & Fan, R. (2016). Data Center Energy Consumption Modeling: A Survey. *IEEE Communications Surveys & Tutorials*, *18*(1), 732–794. https://doi.org/10.1109/comst.2015.2481183.

Silvia Beatriz González Brambila. Nacida en México, actualmente se desempeña como profesora con categoría de Titular en el Departamento de Sistemas de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería en la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Doctora en Ciencias de la Computación se ha desempeñado en diversas ramas de conocimiento, participando en proyectos relacionados con seguridad del voto electrónico y temas de gobernabilidad de Tecnologías de Información. Actualmente se desempeña en temas relacionados con la Ciencia de Datos y la Inteligencia Artificial, entre los que destaca el uso de Minería de Datos y Técnicas de Visualización de Información aplicada a entornos educativos. El proyecto más reciente en el que colabora está relacionado con el uso y análisis del efecto del uso de Inteligencia Artificial Generativa en la educación a un nivel de estudios superior. Sus publicaciones se enfocan en el área de Inteligencia Artificial, Ciencia de Datos y Aprendizaje profundo, así como en la aplicación de estos conceptos a la educación.

Irma Fernanda Ardón Pulido. Mexicana de nacimiento, es profesora con categoría de Asociada en el Departamento de Sistemas de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería en la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Cuenta con un doctorado en Educación que complementa su Maestría en Ciencias de la Computación. Sus temas de interés incluyen el uso, desarrollo y análisis de la Inteligencia de Negocios en diversos ramos, actualmente más enfocada al uso de este tema en el ámbito educativo. Ha tenido participación en proyectos relacionados con la Gobernabilidad de Tecnologías de Información y con el uso de Minería de Datos Educacional y Analítica Visual de la Información en un entorno educativo. Actualmente participa en proyectos que involucran el desarrollo de material y uso de conceptos y herramientas de Inteligencia Artificial Generativa en un entorno educativo para evaluar el impacto que tiene la aplicación de estos conceptos en el desempeño académico del alumnado.

Cuenta con experiencia laboral dentro de la industria del desarrollo de software y el diseño y desarrollo de sistemas.

Josué Figueroa González. Nacido en México, se desempeña como profesor con categoría de Asociado en el Departamento de Sistemas de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería en la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Maestro en Ciencias de la Computación se ha desempeñado en áreas del conocimiento relacionado con la Computación como la seguridad y auditoría en el voto electrónico. Actualmente participa en proyectos relacionados con el uso de la Ciencia de Datos en el ámbito educativo a través de la aplicación y desarrollo de conceptos relacionados con la Minería de Datos Educacional. Su proyecto más reciente se relaciona con el uso de Inteligencia Artificial Generativa en el entorno educativo, en especial a nivel superior mediante el análisis del impacto de esta tecnología en el desempeño académico del alumnado.

September 2023

ID: CIE2023-235

Parametric estimation of a dynamic model for optimization and control of a generator/condenser integrated to absorption heat transformer

N.I. Ortega-Mojica [a], L. Álvarez [a], D. Juárez-Romero [a], W. Rivera [b], J. Delgado-Gonzaga [b], A. Parrales-Bahena [a] *

[a] Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, 62209, México.
[b] Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Temixco, Morelos, México
*arianna.parrales@uaem.mx

ABSTRACT: The Absorption Heat Transformer (AHT) presents a viable solution for conserving energy, given its capacity to recover approximately 50% of industrial residual energy. However, there are various challenges associated with the implementation of this technology. The manual adjustments of the mass flow rate and temperature of the heating water are important operating variables that influence the flow behavior of AHT components, especially the generator/condenser (GE-CO), consequently affecting the system's performance. For this reason, this work presents a mathematical model that describes the thermohydraulic fluid behavior in the GE-CO system, aiming to apply automatic control and improve the system's performance [1]. The proposed mathematical model uses experimental data from the desorption and condensation processes for validation.

KEYWORDS: Absorption Heat Transformer, Parameter estimation, Process intensification.

1. INTRODUCTION

An Absorption Heat Transformer (AHT) operates in a thermodynamic cycle by absorption for the revaluation of residual heat using wasteful amount of electricity and operates with working fluids that do not represent a risk to the environment.

Certainly, there are different challenges with the implementation of this technology. In particular, the heat supply and the mass flow rate are the main variables to control that determine the behavior of the steam generation process. In the literature there are new reported works that propose mathematical models.

In this work, the results of the experimental AHT tests are analyzed using mathematical models to determine the parameters that allow to obtain the optimal performance of the GE.

2. DESCRIPTION OF ABSORPTION HEAT TRANSFORMER

This section describes the experimental system Generator-Condenser dual-component integrated into an AHT coupled to a water purification process AHT-WP. Figure 1 shows the AHT-WP schematic diagram, which operates with dual components (GE-CO and EV-AB) and LiBr-H_2O as an absorbent solution. In this work, the results of the experimental AHT tests are analyzed using mathematical models to determine the parameters that allow to obtain the optimal performance of the GE. The strategy of this proposal focuses on determining the reference state variables, in terms of mass flow and pressure from the heating water storage tank to the GE.

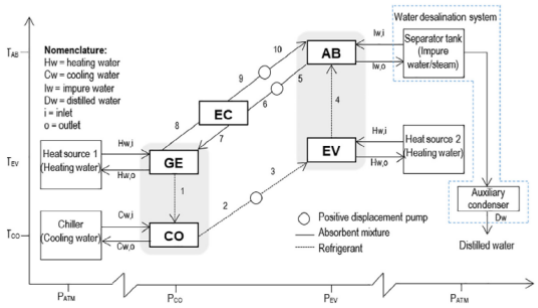


Fig. 1 Schematic diagram of AHT-WP with dual components.

The operation of this thermodynamic absorption cycle begins with a quantity of waste heat Q_{GE} added to the GE through heating water. This heat amount vaporizes the low

concentration absorbent solution and sends the vapor phase refrigerant to the CO, delivering a quantity of heat Q_{CO}. Due to both components having a significant interaction in they unit processes and operating at the same pressure, the GE and CO are coupled in a dual-component (GE-CO). The liquid-phase refrigerant, coming from CO, is pumped into the EV were returned to the vapor phase at higher pressure. The vapor phase refrigerant is sent to the AB, where it comes into contact with the concentrated absorbent solution coming from the GE. The EV and AB operate at the same pressure, the EV and AB also are coupled in a dual-component (EV-AB). The absorption process causes an exothermic reaction releasing a quantity of useful heat Q_{AB}. The water purification takes useful heat obtained in the AB to provide pure water by distillation. Finally, the low concentration absorbent solution is sent from the AB to GE to restart the cycle.

2.1 INSTRUMENTATION

Cole-Parmer® positive displacement pumps were used to circulate the working fluids, while Pedrollo 600® centrifugal pumps were used for heating and cooling services. The electrical resistances to emulate the residual heat source were 1000, 2000 and 3000 W. For the recording of temperatures, 27 sensors type PT-100 and RTD West® were used. For pressure measurement, two Cole-Parmer® pressure transducers will be used.

2.2 OPERATION STRATEGY

Particularly, the flow manual adjustment and heating water temperature are the main control variables that determine the behavior of the generator (or desorber). The adjustment of the mass flows along the AHT was carried out manually by varying the stop valves and flowmeters that regulate and record the passage of the working fluids. Two water tanks were used to simulate the waste heat supplied to the GE and EV, which are heated by submersible electric heaters. While cooling water for the CO and the auxiliary condenser is carried out by a commercial chiller. Two pressure transducers were used to digitally monitor and record the pressure in the low- and high-pressure zones in the AHT. The concentration of the LiBr-H_2O mixture was determined indirectly by the refractive index.

2.3 SYSTEM DESCRIPTION OF GE-CO

The GE-CO designed consists of two stacked chambers where desorption process and condensation are carried out simultaneously. The GE consists of two concentric coils with the same number of turns but differ in the winding diameter. The heat transfer is carried out by a falling film. Heating water flows through the internal side of the Generator GEF^i_{Hot}, transferring heat to the external side where the LiBr-H_2O solution drains.

The concentric coils in GE are fed with LiBr-H_2O solution F^i_{Sln} by means of a circular drop distributor. The CO is located on top of the dual component and basically consists of two coils with the same number of turns but with different winding diameters. The heat transfer, as in the GE, is carried out by falling film. Cooling water flows F^i_{Cld} through the internal side, removing the latent heat from the steam coming from the GE to condense it F^o_{Rfr}. Through the interior of the CO, cooling water flows to remove heat from the superheated steam of the outside F^o_{Cld}. Two schematic representations of the GE and CO are presented in Fig. 2.

The geometric characteristics of GE-CO appears in Table 1.

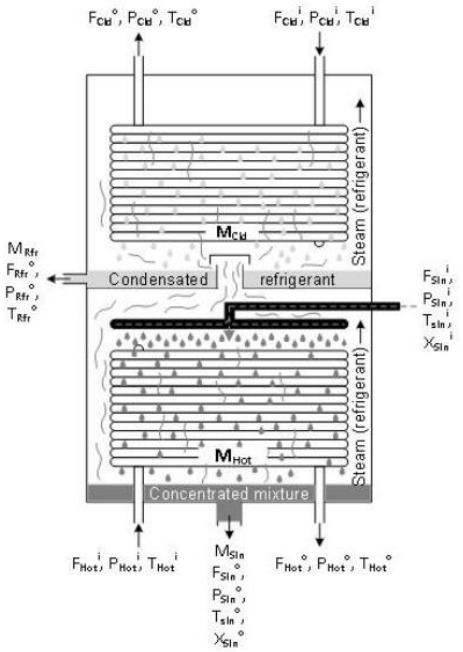


Fig. 2 Diagram of Generator-Condenser

Table 1 Geometry characteristics of generator and condenser

Unit	Generator		Condenser	
Zone	Inner	Outer	Inner	Outer
Coil height (m)	0.273	0.314	0.168	0.204
Coil length (m)	5.50	9.27	4.5	5.11
Number of coils turns (-)	15.50	15.5	9.5	11.5
Coil helical diameter (m)	0.129	0.209	0.163	0.213
Internal diameter (m)	0.008	0.008	0.011	0.011
External diameter(m)	0.012	0.012	0.012	0.012
Wall thickness (m)	0.002	0.002	0.0008	0.0008
Coil Pitch (m)	0.017	0.005	0.017	0.005

3 EXPERIMENTAL ANALYSES

The physical properties for Lithium Bromide were obtained by Herold and Rademacher, 2005 [2] and water properties by IAPWS_97 by Mikofski,2012 [3]. The energy balance of the generator is, Canela ,2020 [4].

3.1GENERATOR PROCESS HOT SIDE

$$Q_{GE,Sln} = F_{w_{GE},Sln}^{i}\, ht_{GE,Sln}^{i} - F_{w_{GE},Rfr}^{o}\, ht_{GE,Rfr}^{o} \quad (1)$$

$$Q_{GE,Trn} = UtAr_{GE}\Delta TLm_{GE,Trn} \quad (2)$$

$$Q_{GE,Htw} = F_{w_{GE},Htw}\, Cp_{GE,Htw}\left(Tm_{GE,Htw}^{i} - Tm_{GE,Htw}^{o}\right) \quad (3)$$

$$Ms_{GE}Cp_{GE}\frac{dT_{m_{GE},Sln}^{o}}{dt} = Ql_{GE,Sln} + Ql_{GE,Trn} + Q_{GE,vap} \quad (4)$$

3.2 CONDENSER PROCESS COLD SIDE

$$Q_{CN,Rfr} = Fw_{CN,Rfr}\left(Ht_{CN,Rfr}^{i} - Ht_{CN,Rfr}^{o}\right) \quad (5)$$

$$Q_{CN,Trn} = Ut.At_{CN,Rfr}\left(Tm_{Rfr}^{o} - Tm_{CN}\right) \quad (6)$$

$$Q_{CN,Clw} = F_{w_{CN},Clw}\, Cp_{CN,Clw}\left(Tm_{CN,Clw}^{o} - Tm_{CN,Clw}^{i}\right) \quad (7)$$

$$Cp_{CN,Rfr}\, Ms_{CN,Rfr}\frac{Tm_{CN,Rfr}^{o}}{dt} = Ql_{CN,Rfr} - Ql_{CN,Cw} \quad (8)$$

3.3. ASSUMPTIONS

- Thermodynamic equilibrium exists throughout the entire system.
- The system is at steady state.
- The absorbent solution has saturation conditions at the outlet of the GE.
- The refrigerant has saturation conditions at the outlet of the CO.
- There are no losses or gains of heat and/or mass through pipes, main components or to the environment.
- Pressure variations inside each component are negligible.
- The flow through the valves is isenthalpic.
- Absorbent does not evaporate anywhere in the system.

3.4 MATHEMATICAL MODEL

In this section are shown the equations that describe the process, adimensional numbers from process and external circuit.

3.4.1 FALLING FILM GENERATOR (DESORPTION)

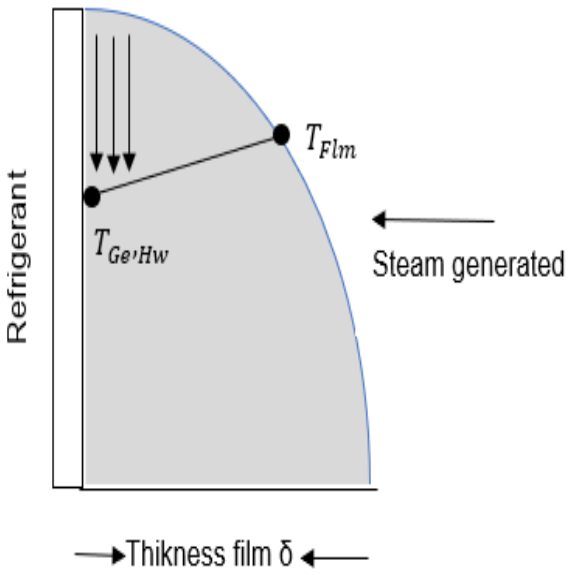


Fig.3 Film side and steam generated.

The GE is a heat exchanger who has two helical coils inside. Generator is supply by heating water in two helical, flow is divided by a bifurcation. The film thickness and the flow per ring length is given by.

$$\delta = \left(\frac{3\mu_{Sln}\,\Gamma}{\rho_{Sln}^2\, g sin\Theta_{Sln}}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (9)$$

Where Γ is the mass flow per unit length

$$\Gamma = \frac{Fw}{2L_t} \quad (10)$$

Re_{Sln} is the Reynolds number for falling film $Re_{Sln} = \frac{4\Gamma}{\mu}$ and Pr is the Prandtl number $Pr_{Sln} = \frac{Cp\,\mu}{K}$

The correlated Nusselt number from experimental data fitting is given as. Kirby and Pérez-Blanco,1994 [5].

$$Nu_{Sln} = 1.03\left(\frac{Pe\;\delta_{Ge,Sln}}{2\,\pi\,Do}\right)^{0.4} \quad (11)$$

Where Pe is Peclet number as

$$Pe = Re\,\mathrm{Pr} \quad (12)$$

The equation for film side in generator was estimated, Nusselt number. Obtaining follow results.

$$Nu_{sim,Sln} = C\;Re^{\alpha}\;Pr^{\beta} \quad (13)$$

3.4.2 HOT STREAM CIRCUIT TUBE SIDE GENERATOR

In generator the temperatures of the two fluids varied along the pipe, derived from the heat exchange and their heat transfer flux.
Likewise, the heat flux Q is a function of the global heat transfer coefficient U, the temperature difference ΔT and the transfer surface A_t, which can apply to both the inner section and the annular section. It is important to mention that for this type of exchanger, the temperature difference was considered as ΔT_{Lm}

$$Q_{GE} = UA_t\Delta\mathrm{T_{Lm}} \quad (14)$$

$$\Delta TLm_{GE} = \frac{\Delta T_{Lft} - \Delta T_{Rgh}}{ln\frac{\Delta T_{lft}}{\Delta T_{Rgh}}} \quad (15)$$

The equation for tube side in generator was proposed for Dittus-Boelter,1930 [6].

$$Nu_{Ge,Tub} = 0.023\;Re^{0.8}\;Pr^{0.4} \quad (16)$$

Due to equation 19 is for horizontal pipes, its necessary add a correction by Perry y Chilton, 1973 [7] factor for helical pipes.

$$Nu_{GE,Hlc} = Nu_{Ge,Tub}\left(1 + 3.5\left(\frac{Do}{D_{hlc}}\right)\right) \quad (17)$$

Where we calculate Reynolds number and Prandtl number

$$Re_{Ge,Tub} = \frac{Di\;G}{\mu} \quad (18)$$

3.4.3 PROCESS FALLING FILM CONDENSER

The tube side cold water flows and film side condensed water wets the helical tubes. See Figure 6.1 shows the fluxes that interact in the falling film of the condenser. [Sanchez,2020]

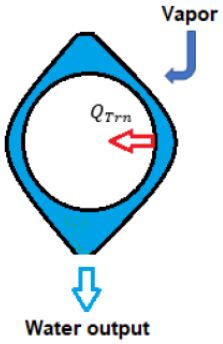


Fig 4. Falling film for condenser.

In Figure 4 is shown a falling film for condenser. Consider the equation for film condensation reported by Bird, 2002 [10].

$$h_{co,Flm} = 0.954\, k_{CO,Flm} \left(\frac{2g}{Re_{Flm}\, V^2}\right)^{1/3} \quad (19)$$

Where:

$$\upsilon = \frac{\mu_{CO,Flm}}{\rho_{CO,Flm}} \quad (20)$$

$$Nu_{CO,Flm} = \frac{h_{Co,Flm}}{k_{CO,Flm}}\ \delta_{CO,Flm} \quad (21)$$

However, there isn't an equation for condensation Nusselt in falling film. The estimation for Nusselt in film side for condenser was considered the same for tube side.

$$Nu_{CO,Flm} = C\ Re^{\alpha}\ Pr^{\beta} \quad (22)$$

4. UNCERTAINTY

An analysis was conducted by employing Gaussian error propagation as described in equation 23.
The resulting average uncertainties for the experimental results' operating conditions are presented in a Table 2.

Table 2. Uncertainty of the instruments.

Instrument	Accuracy [%]	Uncertainty [%]
Flowmeter	± 3	± 5.88
Manovacuometer	± 3	± 0.13
Thermocouples		± 0.50
Refractometer		± 0.50

In parameter estimation, a pivotal step involves assigning a weight to each sampled unit. This weight variable is determined as the reciprocal of the uncertainty that is representative of each sampled data point, denoted as (Un). This approach assigns greater weight to measurements exhibiting higher precision, while affording less weight to those with lower precision.
When considering the importance of precision, higher weight is attributed to the most accurate measurements, while comparatively lower weight is assigned to measurements known to have lower precision. This distribution of weight is evident in Table 3.

$$||df|| = \sum_{i}^{n} ||\frac{\partial f}{\partial g} \cdot \frac{g}{\partial x_i} dx_i|| \quad (23)$$

Table 3. Accuracy of the instruments for experimental tests.

Variable	Error	Uncertainty	Weight
Flowmeter [kg/s]	± 0.03	± 0.05	20
Pressure transductor [kPa]	±0.0013	± 0.0013	769
Temperature sensor [°C]	±0.005	± 0.005	200
(%By weight of $LiBr - H_2O$)	±0.002	± 0.002	500

5. RESULTS

5.1 EXPERIMENTAL ANALYSIS

The experimental results of the dual component GE-CO are presented due to the availability of the data necessary to perform the thermodynamic analysis.
During the experimentation of the dual component, operating conditions heating, and cooling water mass flow rate were varied to improve the performance of AHT.
The temperatures were measured in external circuit (heating water) and process (GE-CO)
The working fluid LiBr-H_2O flows throw since an external circuit, where finally spread out in a water distributor to Generator. Finally, desorbed water and steam rises to the CO.
Experimental results were obtained by Delgado,2020 [1] for Absorption heat transformer. We made a comparation with equation reported by Kirby and Pérez-Blanco,1994 [5]

5.2 GENERATOR RESULTS

In Figure 5, a 3D plot illustrates the Nusselt number's dependence on both Reynolds and Nusselt values for the falling film. The temperature within the helical structure of the GE experienced an increase due to enhanced convection heat transfer.
The disturbances impact the behavior of dimensionless numbers. Additionally, the GE demonstrates a distinct phenomenon involving the interaction of two fluids.
The equation for film side in generator was estimated, Nusselt number.

$$Nu_{sim,Sln} = 0.0382\ Re^{0.524} Pr^{0.642} \quad (24)$$

\

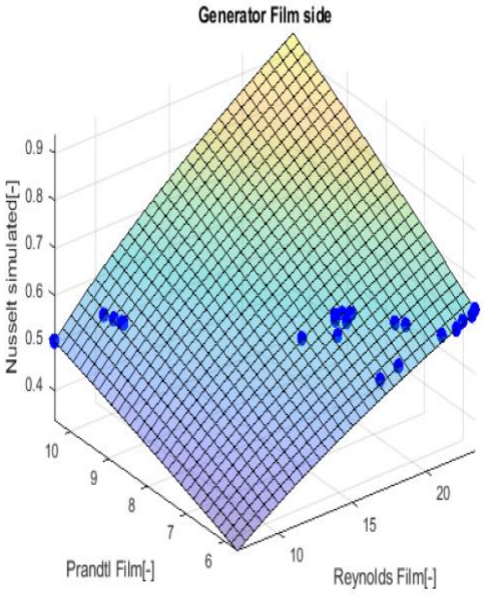


Fig.5 Nusselt film side as a function of Reynolds and Prandtl of Generator

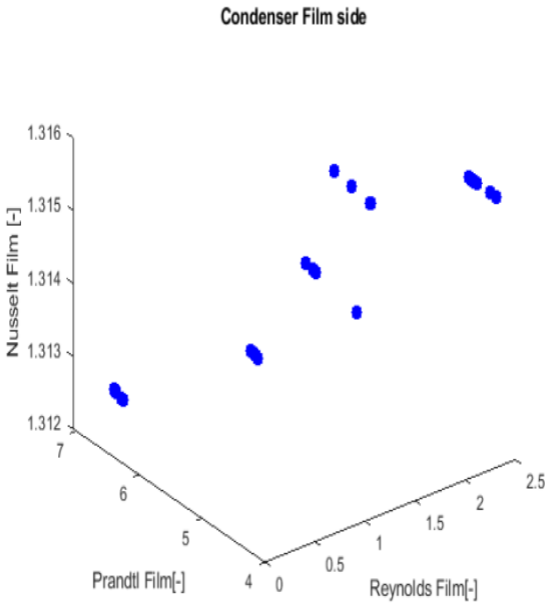


Fig.6 Nusselt film side as a function of Reynolds and Prandtl of Condenser

5.3. CONDENSER RESULTS

Figure 6 shows condenser film side where adimensional numbers as Prandtl and Reynolds have less values than GE that's means the physical properties influence in the change phase. But Nusselt number increases due to condensation that's permits the heat transfer.

6. CONCLUSIONS

In this work a mathematical model was implemented for GE-CO. The model involves physical properties for refrigerant that we simulate with IAPWS_IF97 and work solution LiBr-H_2O with thermodynamic properties reported by Yuan and Herold, 2005 [8]. The use of properties for both are important to correct the prediction of Nusselt behavior and coefficients for Prandtl and Reynolds. Determination of total quadratic error in Nusselt film for Generator was a value of $0.0031x10^{-6}$.

From model made with experimental results, the following conclusions were deduced.

6.1 GENERATOR CONCLUTIONS

- The mathematical model was considered with experimental tests.
- Previously Kirby proposed equation for Nusselt in film side.
- $Nu_{Ge,Flm} = 1.1288 \left(\frac{Pe\ \delta_{Ge,Flm}}{2\ \pi\ Do}\right)^{0.4}$ (25)
- In this work for Nusselt estimation in film side is

$$Nu_{Ge_{Tub}} = 0.0382\ Re^{0.529}\ Pr^{0.6542} \quad (26)$$

6.2 CONDENSER CONCLUTIONS

- For Nusselt Film equation in CO the change phase was considered with the heat transfer coefficient in equation
- In this study, the equation employed for modeling phase change in horizontal pipes is based on the formulation presented by Bird, 2002 [10].

NOMENCLATURE

A	Area m^2
AHT	Absorption Heat Transformer
AHT-WP	Absorption heat transformer for water purification
Cp	Heat capacity $\frac{J}{kg\ K}$
D_H	Helical diameter m
D	Diameter m
F_w	Mass flow rate $\frac{kg}{s}$
g	Acceleration due to gravity m/s^2
G	Mass velocity kg/m^2s
h	Heat transfer coefficient
H	Enthalpy $\frac{J}{kg}$
k	Thermal conductivity $\frac{W}{m^2°C}$
L	Length m
$LMTD$	Logarithmic mean temperature difference
R_h	Hydraulic radio
Nu	Nusselt number $-$
p	Pitch m
P	Pressure kPa
f	Friction factor $-$
$\dot{Q}$	Heat flux W
Pe	Peclet number $-$
Pr	Prandtl number $-$
Re	Reynolds number $-$
Rf	Roughness factor $m^2°C/W$
T	Temperature $°C$
U	Overall heat transfer coefficient $\frac{W}{m^2°C}$
υ	Mass velocity m^2/s
w	Weight %

Greek Letters

ρ	Density kg/m^3
μ	Dynamic viscosity kg/ms
k	Thermal conductivity
δ	Thikness film m
Γ	Mass flow rate per unit kg/ms

Subscript

Cld	Cooling water
CO	Condenser
D	Darcy friction factor
D_w	Desalination water
Hot	Hot water
exp	Experimental
Flm	Film side
g	Vapor
GE	Generator
i	Inlet
o	Outlet
l	Liquid
Rfr	Refrigerant
sat	Saturation
Sln	Solution
Tub	Tube side
tot	Total

sim	Simulation
ω	Angular velocity
ω_N	Nominal velocity

REFERENCES

Articles

[1]. Delgado-Gonzaga, J., Huicochea, A., Torres-Merino, J., Canela-Sánchez, I., and Juárez-Romero, D. (2017). Performance analysis of a dual component evaporator-absorber of an absorption heat transformer. Desalination and Water Treatment, 73, 175-184.

[2]. Yuan, Z., & Herold, K. E. (2005). Thermodynamic properties of aqueous lithium bromide using a multiproperty free energy correlation. HVAC&R Research, 11(3), 377-393.

[3]. Mikofski M. (2012), IAPWS_IF97 functional form with no slip. Water and steam properties and derivatives based on the IAPWS IF97. Functional form. No slip. En www.mathworks.com.

[4]. Canela I. J. S. (2020). Computational modeling of an Absorption Heat Transformer using duplex components.

[5]. Kirby, M. J., & Perez-Blanco, H. (1994). Design model for horizontal tube water/lithium bromide absorbers. Heat Pump and Refrigerator systems Design, AES-Vol. 32, 1-10.

[6]. Dittus, F. W., & Boelter, L. M. K. (1930). Heat transfer in automobile radiators of the tubular type. International Communications in Heat and Mass Transfer, 12(1), 3-22.

[7]. Perry and Chilton (1973), "Chemical Engineers Handbook", fifth edition editorial McGraw-Hill pag10-15.

[8]. Yuan, Z., & Herold, K. E. (2005). Thermodynamic properties of aqueous lithium bromide using a multiproperty free energy correlation. HVAC&R Research, 11(3), 377-393.

[9]. Cengel Y. A., y Ghajar A. J. (2011), " Heat and mass transfer: Fundamentals and applications", (5th edition). McGraw-Hill Professional.

[10]. Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N. (2002). "Transport Phenomena", second edition editorial John Wiley and Sons.

Septiembre, 2023 ID: CIE2023-236

Diseño e implementación de un modelo de predicción para las tasas de deforestación en la península de Yucatán mediante minería de datos

JESÚS RAYMUNDO HERNÁNDEZ GARCÍA[1], SILVIA B GONZÁLEZ BRAMBILA[2], JOSUÉ FIGUEROA GONZÁLEZ[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Egresado de Ing. en Computación, CDMX, 02120, México
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Sistemas, CDMX, 02120, México

Autor de Correspondencia: Silvia B. González Brambila (e-mail: sgb@azc.uam.mx).

RESUMEN El monitoreo de las tasas de deforestación es fundamental para el cuidado, protección y conservación de los bosques de todo el país y de todo el planeta. El contar con esta información apoya en la gestión pública y con ello la toma de decisiones. Este proyecto está dirigido al personal encargado de tomar decisiones para la protección de los bosques y de la creación de las legislaciones necesarias para tomar medidas preventivas y correctivas que no cuenten con los conocimientos necesarios para el uso de los diversos sistemas de información geográfica existentes. El objetivo principal fue el diseño de un modelo capaz de recibir una imagen de un mapa satelital y hacer la predicción sobre su tasa de deforestación. Para el dataset de entrenamiento se clasificó una serie de imágenes obtenidas del Satélite Sentinel-2. Mediante el cálculo del índice de vegetación de diferencia normalizada (NDVI, por sus siglas en inglés) y del mapeo de pixeles se realizó su clasificación en 10 etiquetas diferentes que corresponden a los rangos [0,10], (10,20], (20,30], …, (90,100]. Se realizó el entrenamiento de diversos modelos con base en las arquitecturas pre-entrenadas VGG-19 y ResNet50, en donde se variaron los parámetros de entrenamiento como: número de *epoch*, cantidad de capas *Dense*, con o sin *data augmentation,* con o sin *early stopping*, entre otros. El modelo con mejor resultado obtuvo una precisión 0.84, este nivel de predicción es bueno, no lograr una precisión más alta se atribuye a la cantidad de imágenes en cada una de las etiquetas además de ser un dataset desbalanceado por lo que se optó por usar *data augmentation*. Las imágenes obtenidas son principalmente de rangos inferiores al 50% de tasa de deforestación o mayores al 90%, por lo que al no contar con suficientes imágenes que se encuentren en el rango intermedio resultó en un modelo con problemas para distinguir imágenes en los rangos (70,80] y (80,90], también las imágenes con presencia de nubes y de cuerpos de agua que representaban más del 20% de la imagen resultó en predicciones incorrectas. Los resultados obtenidos, por lo tanto, muestran como una alternativa viable del uso de las redes neuronales en la predicción del índice de deforestación, sin embargo, como el área de experimentación no cuenta con todos los rangos posibles de deforestación se sugiere una nueva investigación en áreas donde exista más diversidad en la cantidad de vegetación para una predicción más precisa.

PALABRAS CLAVE: Deforestación, NDVI, Redes Neuronales, Mapas Satelitales.

1. INTRODUCCIÓN

La deforestación es la destrucción intencional de bosques, se realiza por diversas razones, algunas son: creación de espacios para la agricultura y ganadería, obtención de madera para producción de productos de papel o combustible, construcción de viviendas y caminos [1, 3]. Las zonas boscosas conforman más del 80% del hábitat de la vida silvestre y vegetación del planeta, su destrucción desplaza la fauna local y en varias ocasiones la extingue provocando pérdida de la biodiversidad. Los bosques ayudan en la

reducción de gases de efecto invernadero en la atmósfera al absorber dióxido de carbono (CO2) y acumular grandes cantidades de carbono [3, 4]. La deforestación libera estos gases, lo que afecta fuertemente al calentamiento global.

México se sitúa entre los países con mayores índices de deforestación, y aunque no se cuenta con cantidades exactas, los cálculos estiman que se llega a los 1.98 millones de hectáreas al año [5]. En la Península de Yucatán "la expansión urbana ha provocado que durante las dos primeras décadas de este siglo se perdieran anualmente 205.08 ha de selvas o montes (Carrillo-Niquete et al. 2021). (...) mientras que a las afueras de la ciudad la deforestación se debe a la expansión ganadera, de zonas agrícolas para satisfacer la demanda de una población creciente (Ellis et al. 2017, Carrillo-Ni-quete et al. 2021)" [6].

El constante monitoreo de las tasas de deforestación es fundamental para el cuidado de la cobertura forestal, esta información apoya la gestión de políticas públicas y la toma de decisiones dirigidas a la protección y conservación de los bosques. La Comisión Nacional Forestal (CONAFOR) ha desarrollado el Sistema Satelital de Monitoreo Forestal (SAMOF) con el que se genera información geoespacial de la cobertura forestal y cambios de la cobertura con lo que se generan estimaciones de las tasas de deforestación [7] y representan el estado actual, pero están limitadas por la cantidad de información disponible hasta el momento por el Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI).

El propósito del presente proyecto fue diseñar un modelo de predicción de las tasas de deforestación en una zona específica, se usaron mapas satelitales provenientes del Amazonas para el entrenamiento del modelo, durante la fase de prueba se emplearon mapas de la Península de Yucatán y se realizó una evaluación que determinó la conveniencia o no en el uso de estos modelos pre-entrenados con datos geográficos.

Es importante conocer los factores de la deforestación (cuánto, cómo, dónde y porqué) para detenerla y revertirla de ser posible. El análisis de datos es una herramienta que permite determinar los índices de deforestación de una zona determinada. Con esta información se espera contribuir a la mejor toma de decisiones en la planeación de políticas públicas [8].

En la siguiente sección se presenta un marco teórico. A continuación, en la tercera sección el desarrollo del proyecto, que contine la creación del dataset y una descripción breve sobre la implementación de las redes neuronales utilizadas. En la sección 4, resultados y por último conclusiones y los trabajos futuros.

2. MARCO TEÓRICO

Los sistemas de información geográfica (GIS) por sus siglas en inglés, son un conjunto de herramientas informáticas capaces de la gestión, análisis y el modelado de información geográfica, dirigidas al estudio de las estructuras espaciales, donde la posición relativa de los elementos geográficos a fenómenos específicos resulta esencial [2].

Existen numerosas aplicaciones GIS, muchas de ellas open source, con las que se puede realizar el almacenamiento y gestión de datos, producción de mapas, visualización en 2D y 3D, análisis raster y vectorial, análisis geoestadístico, análisis de imágenes satelitales, etc. Entre ellos se encuentran: QGIS, SAGA, R y PostGIS en la Figura 1 se muestra la interfaz del software QGIS [12].

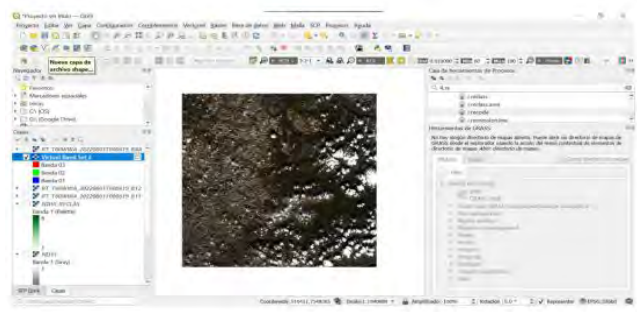


Figura 1. Interfaz de usuario de la aplicación open source QGIS.

Las imágenes satelitales son aquellas imágenes obtenidas por medio de los sensores que se encuentran montados en un satélite artificial, estos sensores captan la información en diferentes bandas que corresponden cada una a longitudes de onda distintas.

Las imágenes satelitales se diferencian principalmente de las fotografías en el formato, las imágenes satelitales son de formato digital, y es necesario de una computadora para su análisis e interpretación. A diferencia del formato analógico de las fotografías que la información es guardada continuamente, el formato digital guarda cada bloque de información diferenciadamente, en una matriz de cuadrados denominados píxeles [9].

Para la obtención de imágenes satelitales se puede hacer uso de plataformas de acceso abierto (ESA Copernicus, EarthExplorer) que proporcionan los datos a través de interfaces graficas interactivas o interfaces de programación de aplicaciones (API, por sus siglas en inglés) [10].

La Agencia Espacial Europea (ESA, por sus siglas en inglés) cuenta con la plataforma ESA Copernicus, como lo indica en su página web Copernicus [10] "es el Programa de Observación de la Tierra de la Unión Europea," (...). "Ofrece servicios de información basados en datos de observación de la Tierra por satélite y en datos in situ (no espaciales*)" (...) "Haciendo uso de enormes cantidades de datos provenientes de satélites artificiales y de sistemas de medición terrestres, aéreos y marítimos, proporcionando, todos estos datos de manera gratuita y abierta".*

Esta plataforma permite el acceso a los datos de los Satélites Sentinel-2 con la posibilidad de establecer parámetros como zona geográfica e intervalo de tiempo para una búsqueda más refinada. Los satélites Sentinel 2 son una flota compuesta por 2 satélites idénticos en la misma órbita, separados por 180 grados (Figura 2) diseñada específicamente para la captura de numerosos datos con los cuales se alimenta el programa ESA Copernicus.

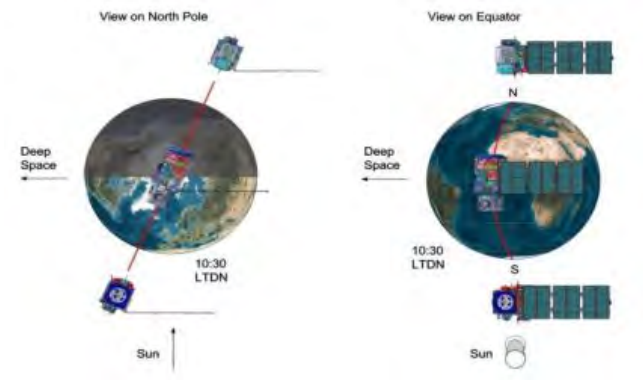


Figura 2. Configuración de la órbita del Sentinel-2 tomada de [11].

Cada satélite cuenta con cámara multiespectral de alta resolución, con 13 bandas espectrales (Tabla 1). Sentinel 2A fue lanzado en junio de 2015 y Sentinel-2B en el primer trimestre de 2017.

En conjunto el par de satélites son capaces de "mapear el estado y los cambios de la superficie terrestre, y observar las selvas. También alertará de la contaminación en lagos y aguas costeras. Las imágenes de inundaciones, erupciones volcánicas y deslizamientos contribuirán a gestionar las consecuencias de estos desastres, y ayudarán en las tareas de ayuda humanitaria" [31].

El índice de vegetación de diferencia normalizada (NDVI, por sus siglas en inglés) es un indicador de la densidad de vegetación que es captada en una imagen satelital, esto es posible gracias a que, en la vegetación sana, la curva de reflectancia espectral es muy característica y es posible calcularlo mediante la diferencia de las bandas del rojo visible y el infrarrojo cercano [13].

TABLA 1. Bandas del satélite Sentinel-2 tomada de [11]

	SENTINEL 2	
	Longitud de onda (µm)	Resolución (m)
Banda 1 - Aerosol	0,43 – 0,45	60
Banda 2 - Blue	0,45 – 0,52	10
Banda 3 - Green	0,54 – 0,57	10
Banda 4 – Red	0,65 – 0,68	10
Banda 5 – Red Edge 1	0,69 – 0,71	20
Banda 6 – Red Edge 2	0,73 – 0,74	20
Banda 7 – Red Edge 3	0,77 – 0,79	20
Banda 8 – Near Infrared (NIR) 1	0,78 – 090	10
Banda 8A – Near Infrared (NIR) 2	0,85 – 0,87	20
Banda 9 – Water vapour	0,93 – 0,95	60
Banda 10 Cirrus	1,36 – 1,39	60
Banda 11 - SWIR 1	1,56 – 1,65	20
Banda 12 – SWIR2	2,10 – 2,28	20

Como se muestra en la Figura 3 la vegetación sana absorbe la mayor parte de la luz visible recibida y refleja gran parte de la luz del infrarrojo cercano, mientras que la vegetación poco saludable o escasa, refleja más luz visible y menos del infrarrojo cercano.

Figura 3. Cantidad de luz visible e infrarroja reflejada por la vegetación obtenida de [13].

Para calcularlo es necesario contar con imágenes satelitales que contengan las bandas mencionadas y se usa la siguiente fórmula:

$$NDVI = \frac{NIR-RED}{NIR+RED} \quad (1)$$

Donde:
NIR = Luz reflejada en el espectro infrarrojo cercano

RED = Luz reflejada en el rango rojo del espectro.

El NDVI se encuentra definido por valores que en el intervalo [-1, 1], en la Tabla 3.2, donde se puede observar la descripción de la cobertura de vegetación según los subintervalos del NDVI [13], [14]:

TABLA 2. Descripción de los intervalos del NDVI para la cobertura de vegetación obtenida de [13] y [14]

Clase	Criterio de Clasificación
Agua, Suelo Desnudo	$NDVI \leq 0$
Áreas con rocas, Nieve, Nubes (Muy Bajo)	$0 < NDVI \leq 0.2$
Arbustos/Praderas (Bajo)	$0.2 < NDVI \leq 0.4$
Arbustos/Praderas (Moderadamente Bajo)	$0.4 < NDVI \leq 0.6$
Bosques Templados/Tropicales (moderadamente alto)	$0.6 < NDVI \leq 0.8$
Bosques Templados/Tropicales (Alto)	$0.8 < NDVI \leq 1.0$

3. DESARROLLO DEL PROYECTO

Para el desarrollo del proyecto se siguió el modelo presentado en la Figura 4.

3.1. Creación del dataset

Para realizar el entrenamiento y prueba del modelo en las arquitecturas pre-entrenadas se creó un dataset donde se descargaron mapas satelitales mediante la plataforma EarhtExplorer, se usaron además para el cálculo de los índices de vegetación.

Primero se seleccionó la zona de interés Figura 5, a través de las coordenadas y la fecha. Una vez seleccionada la zona de interés se eligió el dataset entre las opciones disponibles, en este caso el provisto por Sentinel-2 y como criterio adicional el porcentaje de nubes deseado. Para el propósito del proyecto se escogió un dataset con un porcentaje menor al 10% para así reducir la pérdida de información en el procesamiento de los datos opciones disponibles, en este caso el dataset provisto por Sentinel-2 y como criterio adicional el porcentaje de nubes deseado.

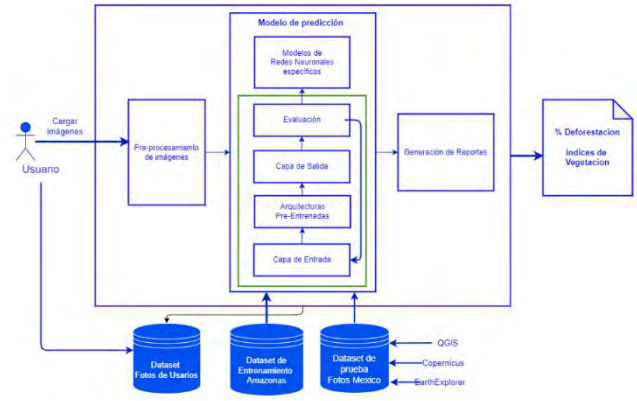


Figura 4. Sistema para el modelo de predicción de tasas de deforestación

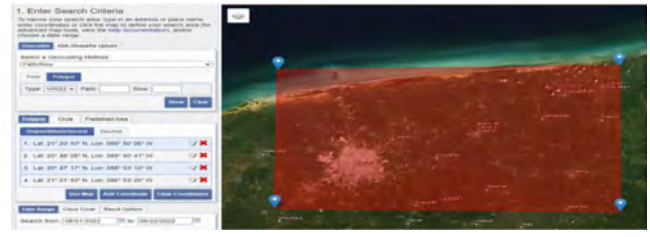


Figura 5. Selección de la zona de interés.

El mapa descargado no cuenta con una corrección atmosférica por lo que al abrir con QGIS se le realizó una corrección atmosférica con el fin de eliminar el efecto de los aerosoles y la radiancia intrínseca que se introduce en el sensor y así evitar que se vea reflejada en la imagen.

Para el cálculo del índice de vegetación se hizo uso del plugin GRASS el cual realiza el cálculo de las bandas RED (Banda 4 en Sentinel-2) y NIR (Banda 8 en Sentinel-2). Una vez utilizada la fórmula para el NDVI se obtiene una nueva imagen satelital con cada píxel representando el índice de vegetación.

Para el cálculo del índice de vegetación se hizo uso del plugin GRASS el cual realiza el cálculo de las bandas RED (Banda 4 en Sentinel-2) y NIR (Banda 8 en Sentinel-2). Una vez utilizada la fórmula para el NDVI se obtiene una nueva imagen satelital con cada píxel representando el índice de vegetación.

Una vez obtenida la nueva imagen, se utilizó el proceso *r.recode* del plugin *GRASS* para recodificar los intervalos del NDVI, para que los rangos coincidan con los intervalos. Esto permitirá identificar la vegetación que interesa, que para el propósito de este trabajo son los árboles lo cual corresponde a las categorías 5 y 6 de la tabla descartando así los arbustos y praderas. Se obtuvo una imagen ya con los rangos establecidos

con solamente 6 intervalos que van de 0 a 1. Se configuró la nueva capa NDVI para representar solamente las 6 clases con un renderizado de pseudocolor monobanda, lográndose distinguir mejor los cuerpos de agua y nubes de las demás clases, esto permitió posteriormente calcular la tasa de deforestación. Con el mapa descargado de EarthExplorer se procedió a convertir el mapa de su formato .tiff a png. Este procedimiento se realizó con el mapa en su versión de color real como en su versión de índices NDVI. Se realizaron recortes de ambos mapas en imágenes de 112*112 pixeles, de esta forma se obtuvo un dataset con más de 6 mil elementos de ambos mapas. Para la construcción del dataset se realizó la clasificación en 10 clases o etiquetas, que corresponden a los intervalos [0,10], (10,20], (20,30], …, (90,100] de taza de deforestación. La clasificación se realizó implementando el obteniendo como resultado el dataset a utilizar para el entrenamiento de las redes neuronales.

3.2. Implementación de las Redes Neuronales

Se realizó la implementación de las arquitecturas pre-entrenadas VGG19, ResNet50 en el lenguaje de programación Python en un entorno local utilizando Keras. Se establecieron los parámetros del entrenamiento, el tamaño del *batch* o lote de imágenes que tomará en cada iteración en 32, el ancho y el alto de las imágenes en 112 x 122 y tres canales que tiene en este caso las imágenes son RGB y se utilizó data aumentation. Se añadieron las capas *Flatten* y *Dense* al modelo, un *Dropout* para reducir el *overfitting* y un *batchnormalization.*

Para la evaluación de los modelos previamente entrenados se implementó un módulo que toma un pequeño lote de 32 imágenes del dataset de prueba, se realiza la predicción y se compara con la etiqueta real (Figura 6).

4. Resultados

Se realizaron predicciones en el modelo, a partir de un lote aleatorio de 32 imágenes, se clasificaron correctamente 23 de ellas y 9 incorrectas al compararlas con sus etiquetas reales, después se realizó la predicción sobre otras 32 imágenes del dataset apartado para las pruebas.

En las predicciones realizadas se observó que las nubes y las sombras que estás mismas proyectan intervienen en la clasificación, por ejemplo, hay imágenes que están cubiertas completamente de nubes lo que arroja una tasa de deforestación superior al 90%.

Figura 6. Ejemplos de predicciones realizadas.

5. CONCLUSIONES

Al termino de este proyecto se logró el objetivo de crear un modelo de predicciones de las tasas de deforestación con una precisión superior al 70%. El modelo que mejor precisión logró es el que tiene como base la arquitectura pre-entrenada VGG19, obteniendo 0.84. El modelo tiene dificultades para predecir en imágenes donde se tiene presencia de nubes, estas son detectadas como zonas sin cobertura forestal, pasa lo mismo con la sombra que proyecta, aunque la predicción no es correcta no se aleja mucho de la etiqueta real, siempre se predice la inmediata inferior o superior (Figura 7).

FIGURA 7. Predicción errónea en imagen con nubes y sus sombras

Uno de los problemas que se encontraron es que en el dataset de entrenamiento hay imágenes con un alto porcentaje de nubes, al momento de etiquetar las clases se toman como si no se tuvieran ninguna cantidad de cobertura forestal lo que las hace tener la etiqueta de 90-100 de taza de deforestación. En imágenes donde la cantidad de nubes es mínima se logra la predicción correctamente (Figura 8).

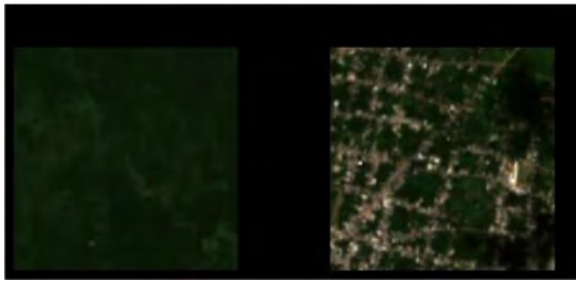


Figura 8. **Predicciones correctas.**

Las imágenes que se probaron fueron tomadas de manera aleatoria por lo que al hacer un uso consiente del modelo se espera que sea alimentado con imágenes que no contengan elementos con grandes cantidades de nubes o cuerpos de agua los cuales arrojan el mismo resultado incorrecto. Este modelo de predicción resultó ser un método eficaz para la estimación de las tasas de deforestación y brinda una mejor comprensión de los modelos pre-entrenados. La predicción dada por el modelo no debe tomarse como un cálculo exacto del índice de deforestación, si no como un indicador del estado de la cobertura forestal. Al final la persona encargada del cuidado y prevención de los bosques es el que tiene la última palabra.

La elección del dataset para el entrenamiento demostró ser un paso fundamental como se vio en el desarrollo el no contar con las bandas necesarias, con elementos no deseados como nubes o cuerpos de agua que entorpezcan el reconocimiento de patrones a la red neuronal son cuestiones que considerar cuando se crean los datasets.

En el futuro se propone refinar el dataset, aumentarlo para que no sea desbalanceado, así como prestar atención a la cantidad de cobertura de nubes que se encuentran en las imágenes. Descartando así también aquellas imágenes en la que la presencia de cuerpos de agua represente más allá del 10% de la imagen.

Considerar mayor número de etiquetas para el dataset, que acerquen más a un cálculo de tasa de deforestación preciso.

Usar como base diferentes modelos pre-entrenados que se puedan adaptar mejor al propósito de este proyecto. Así como el uso de Redes LSTM que cuentan con memoria de largo plazo, haciendo de estas redes más robustas y con la capacidad de discriminar entre información relevante e irrelevante durante cada estado del entrenamiento.

Hacer uso de un equipo con GPU para mejorar el tiempo de entrenamiento y aprovechar las ventajas con las que cuenta Tensorflow para los equipos con este tipo de dispositivos.

REFERENCIAS

[1]. (2019) “Deforestation, National Geographic Society.” [En línea] Disponible: https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/deforestation/ Recuperado: 8 de marzo 2022

[2]. M. Santos Preciado José. “Sistemas de información geográfica”. Editorial UNED,pp 1-2, 2020.

[3]. (2022) S. Derouin, “Deforestation: Facts, causes & effects.” [En línea]. Disponible: https://www.livescience.com/27692-deforestation.html.

[4]. (2021) “Los bosques del patrimonio mundial de la UNESCO absorben 190 millones de toneladas de dióxido de carbono Noticias ONU.” [En línea]. Disponible: https://news.un.org/es/story/2021/10/1499102

[5]. (2020) J. Soto Deforestación, “¿Qué es?, ¿Quién la causa? y ¿Por qué debería importarnos?” Greenpeace México. [En línea]. Disponible: https://www.greenpeace.org/mexico/blog/4074/deforestacion-que-es-quien-la-causa-y-por-que-deberia-importarnos/

[6]. (2021) M. Espadas, C. Reyes-García, G. Carrillo-Niquete, “La expansión urbana de Mérida, la de Yucatán, México y su contribución al cambio climático” [En línea]. Disponible: https://www.cicy.mx/Documentos/CICY/Desde_Herbario/2021/2021-12-02-Espadas-et-al.-La-expansion-urbana-de-Merida.pdf Recuperado: 10 de marzo 2022

[7]. (2022) “Procesos de Deforestación en Quintana Roo” [En línea] Disponible: https://idefor.cnf.gob.mx/cms/multimedia/qroo/menuSect-7-21

[8]. (2022) “Procesos de Deforestación en Quintana Roo” [En línea] Disponible: https://idefor.cnf.gob.mx/cms/multimedia/qroo/menuSect-7-18

[9]. (2022). “La información contenida en una imagen, analógica frente a digital” https://www.esa.int/SPECIALS/Eduspace_ES/SEMCDX3FEXF_0.html

[10]. (2022). “Sobre Copernicus” [En línea] Disponible: https://www.copernicus.eu/es/sobre-copernicus

[11]. R. Matellanes (2019). “Todo lo que deberías saber sobre imágenes Sentinel 2”, [En línea] Disponible: http://www.gisandbeers.com/lo-deberias-saber-imagenes-sentinel-2/

[12]. A. Morales “Aplicaciones GIS opensoruce” [En línea] Disponible: https://mappinggis.com/2022/07/aplicaciones-gis-open-source/
[13]. (2022). “NDVI: Índice de Vegetación de Diferencia Normalizada”, [En línea] Disponible: https://eos.com/es/make-an-analysis/ndvi/
[14]. D. Nascimento, O. Coimbra, E. Maia(2017) “Use of remote sensing to identify areas at risk of degradation in the semi-arid region”, [En línea] Disponible: https://www.redalyc.org/jatsRepo/1953/195358136007/html/index.html

Silvia Beatriz González Brambila. Nacida en México, actualmente se desempeña como profesora con categoría de Titular en el Departamento de Sistemas de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería en la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Doctora en Ciencias de la Computación se ha desempeñado en diversas ramas de conocimiento, participando en proyectos relacionados con seguridad del voto electrónico y temas de gobernabilidad de Tecnologías de Información.

Actualmente se desempeña en temas relacionados con la Ciencia de Datos y la Inteligencia Artificial, entre los que destaca el uso de Minería de Datos y Técnicas de Visualización de Información aplicada a entornos educativos. El proyecto más reciente en el que colabora está relacionado con el uso y análisis del efecto del uso de Inteligencia Artificial Generativa en la educación a un nivel de estudios superior.

Sus publicaciones se enfocan en el área de Inteligencia Artificial, Ciencia de Datos y Aprendizaje profundo así como en la aplicación de estos conceptos a la educación.

Jesús Raymundo Hernández García. Mexicano de nacimiento, egresado de la carrera de Ingeniería en Computación de la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Actualmente se desempeña como arquitecto de software en la Dirección General de Tecnologías de la Información de la Secretaría de la Función Pública participando en proyectos de actualización tecnológica.

Josué Figueroa González. Nacido en México, se desempeña como profesor con categoría de Asociado en el Departamento de Sistemas de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería en la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Maestro en Ciencias de la Computación se ha desempeñado en áreas del conocimiento relacionado con la Computación como la seguridad y auditoría en el voto electrónico.

Actualmente participa en proyectos relacionados con el uso de la Ciencia de Datos en el ámbito educativo a través de la aplicación y desarrollo de conceptos relacionados con la Minería de Datos Educacional. Su proyecto más reciente se relaciona con el uso de Inteligencia Artificial Generativa en el entorno educativo, en especial a nivel superior mediante el análisis del impacto de esta tecnología en el desempeño académico del alumnado.

Thermodynamic analysis for the production of propene using two reactors in series

INGRID J. GONZALEZ RIOS[1], ALAN BAÑUELOS FRÍAS[2], ALEJANDRO LÓPEZ GAONA[3], CLAUDIA Y. VALERO LUNA[2], JORGE MEDINA VALTIERRA[4], LAURA A. ROMERO DE LEÓN[5], LEO ALVARADO PEREA[5]

[1]Universidad Académica de Ingeniería Eléctrica, Maestría en Ciencias de la Ingeniería, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus UAZ Siglo XX1, Carr. a Guadalajara km6, Ejido La Escondida, Zacatecas, Zacatecas, 98160, México

[2]Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma de Zacateacas, Ramón López Velarde 801, Zacatecas, Zacatecas, 98000, México

[3]Departamento de Química de la Unidad Iztapalapa, Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Secc., Iztapalapa, Ciudad de México, 09340, México

[4]Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, TecNM/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. A. López Mateos No. 1301 Ote., Fracc. Bona Gens, Aguascalientes, 20256, México

[5]Unidad Académica de Ciencias Químicas, Maestría en Ciencias de la Ingeniería y Posgrados en Ingeniería y Tecnología Aplicada, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus UAZ Siglo XX1, Carr. a Guadalajara km 6, Ejido La Escondida, Zacatecas, Zacatecas, 98160, México

Corresponding author: Leo Alvarado Perea (e-mail: leoap@uaz.edu.mx)

ABSTRACT The demand for propene (C_3H_6) has increased due to the growing use of polypropene $(C_3H_6)_n$. Propene is mostly obtained as a secondary product of cracking yet demand has escalated to the point where focus has shifted to processes where propene is the primary product. These processes are the so-called "on-purpose technologies". Among them is the ETP *(ethene to propene)* reaction where ethene (C_2H_4) is used to begin a series of catalytic reactions that lead to the production of propene. Nevertheless, the catalyst has been found to deactivate at the temperature at which the propene selectivity is at its maximum point. To avoid deactivation, an alternative model has been proposed where, instead of working with a single reactor, two reactors are placed in series. In this work, the thermodynamic analysis of this alternative model was performed, using temperature, pressure, and composition as parameters. The equilibrium compositions were calculated by solving the system of equations that results from the equilibrium constants and the stoichiometry of the reactions. The thermodynamic analysis indicated that the maximum molar fraction of propene is at the minimum operating temperature, in this case 273 K, with a value of 0.63. Therefore, the proposed model is considered as a viable alternative to the traditional ETP reaction.

KEY WORDS: Thermodynamics, ETP reaction, Propene, Analysis.

1. INTRODUCTION

Ethene and propene are commonly described as the building blocks of the petrochemical industry due to their diverse set of uses [1]. Even so, ethene production has always been in the forefront. Consequently, propene is mostly obtained as a *secondary* product of ethene production. However, the demand of propene has experienced a sharp increase since the mid-1980s [2]. The biggest cause of its rising demand has been the growing popularity of polypropene. Nearly two-thirds of global propene consumption is directed towards polypropene production due to its various properties such as, low density, high chemical and temperature resistance, low cost, and flexibility for molding [3]. As a result, obtaining propene as a secondary product is no longer enough to meet its demand. Instead, the focus has shifted to methods where polypropene is the primary product. These are the so-called "on-purpose technologies". Some of these technologies are the dehydrogenation of propene, olefin metathesis, and the ETP *(ethene to propene)* reaction.

When studying the ETP reaction in 2008, Iwamoto [4] proposed that the ETP reaction consisted of three general steps: first, the dimerization of ethene to 1-butene, then the isomerization of 1-butene to 2-butene, and finally, the metathesis between 2-butene and ethene which produced propene. In 2013, Alvarado *et al*. studied the ETP reaction under different Si/Al ratios of Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 catalysts and detected a severe deactivation at 723 K.

However, the propene selectivity was increasing at that same temperature. Consequently, Alvarado *et al.* suggested that the deactivation was caused by coke formation as a result of a series of secondary reactions that had not been mentioned in the original Iwamoto mechanism [5]. Later studies have even argued that the metathesis stage might be competing against a set of cracking reactions [6]. These studies used a single reactor, as shown in Figure 1.

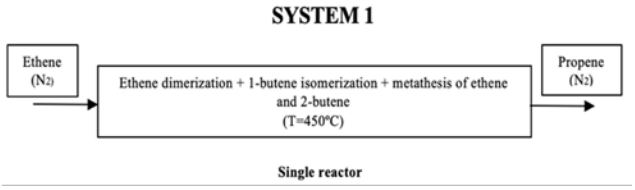


FIGURE 1. Original configuration to study the ETP reaction.

In order to avoid deactivation, an alternative model of two reactors in series was proposed as shown in Figure 2. In the first reactor, the dimerization and isomerization stages occur. In the second reactor, the metathesis stage would take place.

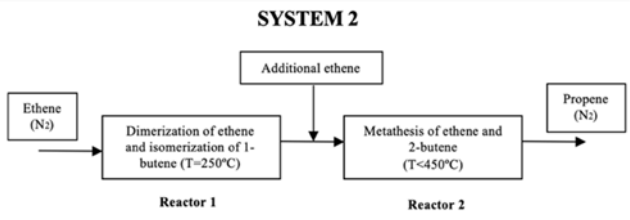


FIGURE 2. Alternative configuration proposed for propene production.

By splitting the process in this way, a suitable catalyst can be chosen for the temperature ranges of each reactor. Thereby, coke formation would be avoided while simultaneously working under the highest propene selectivity conditions. In order to deem the process viable, this proposed configuration was submitted to a thermodynamic analysis.

2. METHODOLOGY

The equilibrium compositions were calculated as part of the thermodynamic analysis since the compositions would show how much propene could be generated from the proposed configuration. Here, the desired products are 2-*cis*butene in the first reactor and propene for the second reactor. 2-*cis*butene is preferred over 2-*trans*butene since it is the more unstable isomer due to its molecular structure. By being more unstable, reactivity will be higher when in presence of ethene. As a result, increased quantities of propene will be obtained in the metathesis stage. By using the results reported in [7] and [8], ideal gas state was assumed. Thus, the effect of the pressure over the obtained results could be considered negligible.

The standard Gibbs energy (G), enthalpy (H), entropy (S), and the specific heat capacity (Cp) were obtained from Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics (1977) and Perry's Chemical Engineering Handbook (1999) [9,10]. Microsoft Excel with the use of Macros were used to solve the whole set of calculations.

Equations (1-4) were used to calculate the thermodynamic properties from 273 K to 1,273 K.

$$Cp = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (1)$$

Where a, b, c, d are constants

T is the temperature (K)

$$H(T) = \sum_i v_i \, \Delta H^{\circ}_{f,i} \, (T = 25°C) + \Delta a T^T_{To} + {}^1/_2 \, \Delta b T^{2T}_{To} + {}^1/_3 \, \Delta c T^{3T}_{To} + {}^1/_4 \, \Delta d T^{4T}_{To} \quad (2)$$

Where:

v_i is the stoichiometric coefficient

$\Delta H^{\circ}_{f,i}$ is the standard enthalpy of formation

T_o is the initial temperature

$$S(T) = \sum_i v_i \, \Delta S^{\circ}_{f,i} \, (T = 25°C) + a \, In T^T_{To} + b \, T^T_{To} + {}^c/_2 \, T^{2T}_{To} + {}^d/_3 \, dT^{3T}_{To} \quad (3)$$

Where:

$\Delta S^{\circ}_{f,i}$ is the standard entropy of formation

$$\Delta G_{rxn} = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

The equilibrium constants (K_{eq}) were calculated at standard temperature (298 K) and for the temperature range (273-1,273 K) by employing the Van't Hoff equations (5-6).

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G°}{RT}} \quad (5)$$

Where:

$\Delta G°$ is the standard Gibbs energy of formation

R is the ideal gas constant

$$In \frac{K_C(T_2)}{K_C(T_1)} = \int_{T1}^{T2} \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad (6)$$

Where:

T_1 is the initial temperature

T_2 is the final temperature

$K_e(T1)$ is the equilibrium constant at the initial temperature

$K_e(T2)$ is the equilibrium constant at the final temperature

Afterward, the system of equations was constructed by developing the stoichiometric table for each of the Iwamoto stages which are:

Dimerization

$$2\,C_2H_4 \Leftrightarrow\ 1-C_4H_8 \qquad \text{(Rxn. 1)}$$

Isomerization

$$1-C_4H_8 \Leftrightarrow\ 2cis-C_4H_8 \qquad \text{(Rxn. 2)}$$

$$1-C_4H_8 \Leftrightarrow\ 2trans-C_4H_8 \qquad \text{(Rxn. 3)}$$

$$2cis-C_4H_8 \Leftrightarrow\ 2trans-C_4H_8 \qquad \text{(Rxn. 4)}$$

Metathesis

$$C_2H_4+2cis-C_4H_8 \Leftrightarrow\ 2\,C_3H_6 \qquad \text{(Rxn. 5)}$$

$$C_2H_4+2trans-C_4H_8 \Leftrightarrow\ 2\,C_3H_6 \qquad \text{(Rxn. 6)}$$

Substituting the equations obtained from the stoichiometric table in the expressions of the equilibrium constants (Eq. (7)), the system of equations is formed. Here, the extent of the reaction (ξ) is the variable to solve in the system. Newton's iterative method was applied to solve the system of equations. Once the values of the extent of the reaction were obtained, the equilibrium constants were calculated by using the equation (8).

$$K_{eq}\left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)^{\nu_i} = \prod_i (y_i\hat{\phi}_i)^{\nu_i} \qquad (7)$$

Where:

P is the pressure

P° is the standard state pressure

y_i is the molar fraction of substance i

$\hat{\phi}_i$ is the fugacity coefficient for the species i

$$n_i = n_{io} \pm \nu_i \varepsilon \qquad (8)$$

Where:

n_i is the number of final moles

n_i is the number of initial moles

It is important to note that after calculating the equilibrium compositions of the first reactor, an external flow of ethene is added that will be fed to the second reactor (metathesis reactor). This flow is to keep the ethene and 2-butene equimolar ratio for the metathesis reaction.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Before the analysis of the proposed configuration began, the reactions (1-6) were analyzed individually. Therefore, this section will be separated in two categories: the study of the individual reactions and the two-reactor configuration.

3.1 Individual Reactions

Equilibrium compositions were calculated for a temperature range of 273 to 1,273 K. Since all six reactions are exothermic, lower temperatures were expected to favor the reactions. A subsection is dedicated to each stage.

a) Dimerization

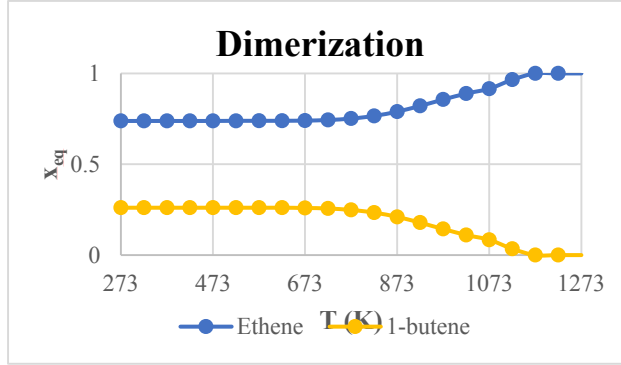


FIGURE 3. Equilibrium compositions for the dimerization stage.

Figure 3 shows that the compositions are approximately 0.26 for 1-butene and 0. 74 for ethene from 273-773 K. From 773-1,273 K, 1-butene production declines heavily and ethene is favored. This coincides with exothermal behavior.

b) Isomerization

For the isomerization stage, five cases were considered:.

1. The isomerization of 1-butene to 2-*cis*butene
2. The isomerization of 1-butene to 2-*trans*butene
3. The equilibrium of 2-*cis*butene and 2-*trans*butene

4. The isomerization of 1-butene to 2-*cis*butene and 2-*trans*butene
5. The isomerization of 1-butene to 2-*cis*butene and 2-*trans*butene and the equilibrium of the two isomers

As seen in Figure 4, the isomerization with 2-*cis*butene (a) is the prominent substance under 673 K. Afterwards, 1-butene becomes the major component. For 2-*trans*butene (b), this temperature range is from 273-973 K. This could be explained by the fact that 2-*trans*butene has better stability due to its molecular structure. Regarding the equilibrium (c), 2-*trans*butene is ahead in composition at every temperature. This can also be explained by the higher stability of 2-*trans*butene. However, as the temperature increases, the preference for 2-*trans*butene decreases slightly.

For the isomerization case (d), the highest molar fraction of 2-*trans*butene is 0.73 at 273 K, while the highest molar fraction of 2-*cis*butene is 0.33 at 423 K. As for the isomerization case (e), the highest molar fraction of 2-*trans*butene remains the same as in case (d) while for 2-*cis*butene, it changes to 473 K with a value of 0.34. One possible cause could be the isomer equilibrium favoring 2-*cis*butene at higher temperatures.

c) Metathesis

For the metathesis stage, three possible cases were considered:

1. The metathesis of ethene and 2-*cis*butene
2. The metathesis of ethene and 2-*trans*butene
3. The metathesis of ethene, 2-*cis*butene, and 2-*trans*butene

Figure 5 shows that in all three possible reactions, propene production is favored by the lowest operating temperature. In case 1, the highest molar propene fraction is 0.79 at 273 K whereas it is 0.68 for case 2 at the same temperature. The results confirm that the metathesis with 2-*cis*butene has greater reactivity compared to the metathesis reaction with 2-*trans*butene.

For the third case, propene is at its highest at 273 K once again with a value of 0.65. Ethene and 2-*trans*butene increase as the temperature rises. Meanwhile, 2-*cis*butene has low concentrations at every temperature, peaking at 473 K with a molar fraction of 0.073.

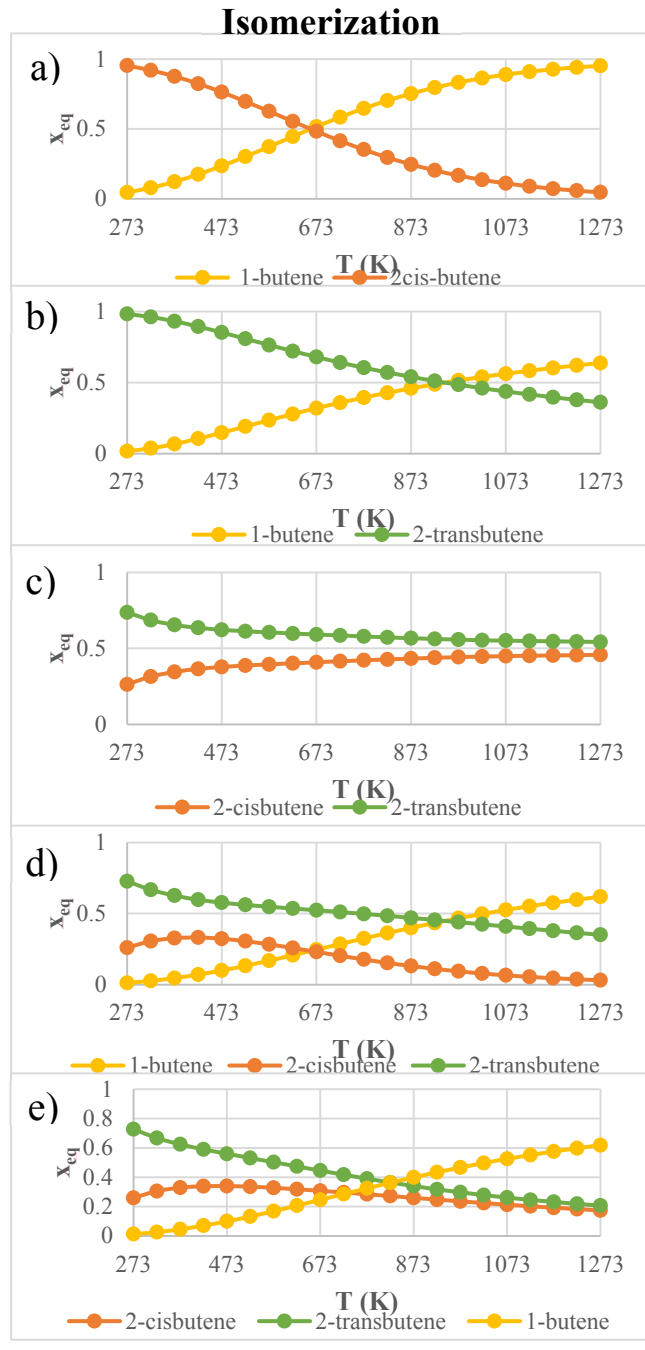


FIGURE 4. Equilibrium compositions for the (a) 2-cisbutene isomerization, (b) 2-transbutene isomerization, (c)2-cisbutene and 2-transbutene equilibrium, (d) 2-cisbutene, and 2-transbutene isomerization, (e) 2-cisbutene and 2-transbutene isomerization and equilibrium.

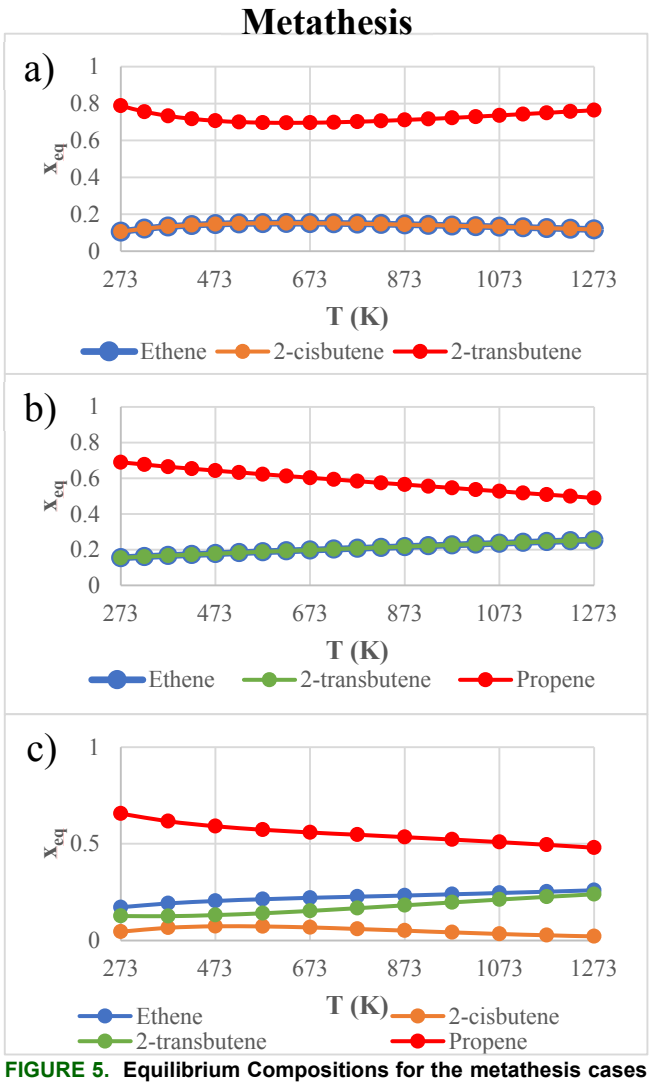


FIGURE 5. Equilibrium Compositions for the metathesis cases (a) ethene and 2-*cis*butene, (b) ethene and 2-*trans*butene, (c) ethene, 2-*cis*butene and 2-*trans*butene.

3.2 Two-Reactor Configuration

The alternative configuration for propene production consists of the first reactor, the additional ethene feed, and the second reactor (Figure 2). Therefore, the results of the analysis of this configuration are separated into three parts.

a) Reactor 1

The reactions that are involved in this section are Rxns. 1-4.

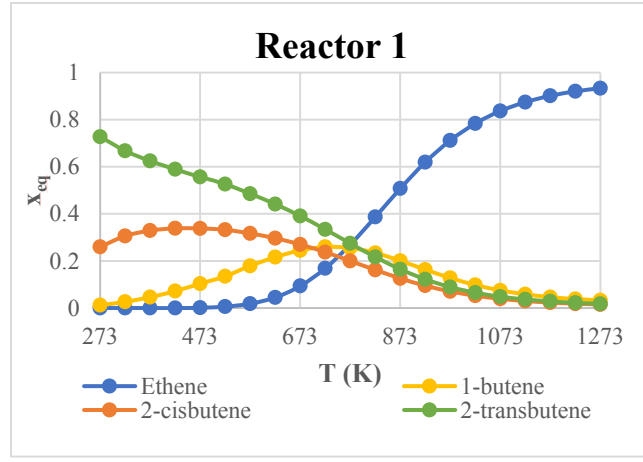


FIGURE 6. Equilibrium compositions for Reactor 1.

An initial ethene feed of 10 moles was chosen. Figure 6 shows that the ethene composition is approximately zero from 273-523 K. This is vastly different from the individual dimerization reaction, where the average molar fraction of ethene was 0.74. The reason for this is unknown.

It has been suggested before that the calculation of dimerization equilibrium constants is more accurate with the use of statistical thermodynamics [11]. Since the values of the ethene dimerization equilibrium constants are extremely high, a precise approach would be beneficial. However, 1-butene and 2-butene isomers act in accordance with the study of the individual reactions. Figure 6 shows that 1-butene reaches its highest composition at 773 K with a value of 0.27. 2-transbutene benefits from the lowest temperature possible. 2-cisbutene reaches its maximum molar fraction of 0.34 at 423 K. As stated previously, 2-cisbutene is the desired product of the first reactor. Therefore, 423 K was chosen as the operating temperature for Reactor 1.

b) Additional ethene feed

The initial ethene feed to Reactor 1 was 10 moles. At 423 K, the outflow consists of zero mol of ethene, 0.36 mol of 1-butene, 1.69 mol of 2-*cis*butene and 2.95 mol of 2-*trans*butene. The sum of the total moles is 5. To balance the quantity of 2-butene isomers, 4.64 moles of ethene are added to the stream. Therefore, 9.64 total moles should be fed into the second reactor.

c) Reactor 2

The reactions that are involved in this section are Rxns. 5-6.

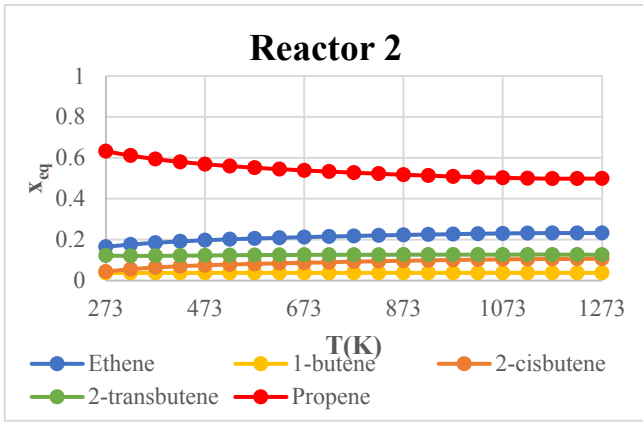


FIGURE 7. Equilibrium compositions for Reactor 2.

The highest molar fraction is found at the lowest operating temperature, in this case 273 K, with a value of 0.63. It decreased steadily as the temperature rises. On the other hand, the molar fraction of ethene, 2-*cis*butene and 2-*trans*butene increased. Since 1-butene is not involved in the reactions of the second reactor, it remains constant. Thus, after an initial ethene feed of 10 moles to Reactor 1 and an additional ethene feed of 4.64 moles, 6.3 moles of propene are theoretically obtained under ideal conditions.

4. CONCLUSION

In this work, a two-reactor configuration thermodynamic study was carried out. This configuration had the goal of avoiding the deactivation that occurs during the typical ETP reaction conditions. For the thermodynamic study, the equilibrium compositions were calculated. This suggested that the first reactor should be operated at 423 K in order to maximize the quantity of 2-*cis*butene production, while the second reactor should operate at the lowest operating temperature possible to maximize the quantity of propene production. With an initial feed of 10 moles of ethene to Reactor 1 and an addition of 4.64 moles of the same compound in the feed stream of Reactor 2, it is possible to obtain 6.3 moles of propene at a fixed temperature of 273 K. These results suggest that the two-reactor configuration, from the thermodynamic point of view, is a viable alternative to the standard ETP reaction. Since the thermodynamics state that the reactions involved benefit from low temperatures, further investigations on catalysts that would allow the process to operate under these reaction conditions are left pending.

REFERENCES

[1]. Lavrenov AV, Saifulina LF, Bulyckevskii A, Bogdanets EN, *Propylene production technology: Today and tomorrow*. Catalysis in Industry 7(3): 175-187 (2015). DOI: 10.1134/S2070050415030083

[2]. Plotkin JS, *The changing dynamics of olefin supply/demand*. Catalyst Today 106(1):10-14 (2005). DOI: 10.1016/j.cattod.2005.07.174

[3]. Maddah HA, *Polypropylene as a Promising Plastic: A Review.* American Journal of Polymer Science 6(1):1-11 (2016). DOI: 10.5923/j.ajps.20160601.01

[4]. Iwamoto M, *Conversion of Ethene to Propene on Nickel Ion-loaded Mesoporous Silica Prepared by the Template Ion Exchange Method*. Catalysis Surveys from Asia 12: 28-37 (2008). DOI: 10.1007/s10563-007-9036-y

[5]. Alvarado Perea L, Wolff T, Veit P, Edelmann FT, Hamel C, Seidel-Morgenstern A, *Alumino-mesostructured Ni catalysts for the direct conversion of ethene to propene*. Journal of Catalysis 305: 154-168 (2013). DOI: 10.1016/j.jcat.2013.05.007

[6]. Felischak M, Wolff T, Alvarado Perea L, Seidel-Morgenstern A, Hamel C, *Detailed Kinetic Model for the Reaction of Ethene to Propene on Ni/AlMCM 41*. Chem. Ing. Tech. 92: 564-574 (2020). DOI: 10.1002/cite.201900139

[7]. Castro Barrios S, *Estudio termodinámico de la dimerización de eteno a 1-buteno y de la isomerización de 1-buteno a 2-buteno*. Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas. Licenciatura. (2020)

[8]. Ornelas Robles N, *Termodinámica de metátesis de eteno y 2-buteno para la producción de propeno*. Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas. Licenciatura.

[9]. Sandler S.I., *Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics*. John Wiley and Sons. 5th edition (2017). ISBN-13: 978-0471661740

[10]. Perry R.H., *Perry's Chemical Engineering Handbook*, McGraw Hill. 7th Edition (1999). ISBN-13: 9780071355407

[11]. De Jong DH, *Determining Equilibrium Constants for Dimerization Reactions from Molecular Dynamics Simulation*. Journal of Computational Chemistry. 32(9):1920-1928 (2011). DOI: 10.1002/jcc.21776

Septiembre, 2023 ID:

CIE2023-239

Simulación matemática del combustor de un proceso de combustión en ciclos químicos

FAVIO A. OCAMPO VACA[1]*, CONSTANTIN A. HERNÁNDEZ BOCANEGRA[2], GLADYS JIMÉNEZ GARCÍA[3], MA. DEL CARMEN CHÁVEZ PARGA[1], RAFAEL HUIRACHE ACUÑA[1], RAFAEL MAYA YESCAS[1]

[1]Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Química, Morelia, Michoacán de Ocampo, 58030, México
[2]Instituto Tecnológico de Morelia, División de Estudios de Posgrado, Morelia, Michoacán de Ocampo, 58120, México
[3]Tecnológico Nacional de México, campus Pátzcuaro, Academia de Ingeniería Biomédica, Pátzcuaro, Michoacán de Ocampo, 58660, México

*Autor de Correspondencia: Favio A. Ocampo Vaca (e-mail: ocampo.ing90@gmail.com).

RESUMEN. En el presente trabajo se desarrolló la simulación numérica del combustor de un proceso de combustión en ciclos químicos (CLC), que utiliza syngas ($CO+H_2$) como combustible, e ilmenita natural (óxidos de hierro y de titanio) con diámetro de 150 µm como el material "acarreador" de oxígeno. El proceso CLC consta de dos reactores de lecho fluidizado interconectados: el "regenerador", que es donde suceden reacciones de oxidación del acarreador de oxígeno, en presencia de aire; y el "combustor", donde se lleva a cabo la combustión del combustible usando oxígeno proveniente del acarreador, y en ausencia de aire. El resultado teórico global es que se lleva a cabo la combustión completa del combustible, pero en dos reactores independientes que solo se comunican mediante los tubos de interconexión que transportan al acarreador de oxígeno. El interés de conocer y modelar este proceso se basa en que representa una alternativa factible para evitar la emisión de CO_2 mezclado con N_2 a la atmósfera, como sucede en la combustión convencional; ya que ambos gases son emitidos en reactores diferentes; es decir, el CO_2 se recibe mezclado solo con agua, la cual fácilmente se condensa, evitando así los elevados costos adicionales que se proponen al querer separarlo del N_2. Se empleó dinámica de fluidos computacional (CFD), usando el modelo multifásico euleriano se simuló el comportamiento de las partículas del acarreador de oxígeno y la reacción de combustión de syngas dentro del combustor, con la finalidad de analizar el funcionamiento y el desempeño del reactor, así como la conversión del CO y del H_2; estos resultados se validaron con datos publicados previamente. Los detalles del movimiento de los sólidos, muestran que las partículas permanecen en un régimen de fluidización suave a medida que se llevan a cabo las reacciones químicas.

PALABRAS CLAVE: Combustión en ciclos químicos, emisión de CO_2, flujo de gases y partículas, simulación numérica CFD.

1. INTRODUCCIÓN

Desde hace varias décadas se ha tenido conocimiento del cambio climático en el planeta, así como del impacto negativo que provoca sobre la biodiversidad en la tierra [1]. Entre las causas identificadas de este fenómeno en los últimos 50 años, se encuentran la emisión de gases de combustión y de otras actividades, que han sido descargados sin cuidado a la atmósfera [2]. En 2017 el calentamiento global inducido por el hombre alcanzó aproximadamente 1° C por encima de los niveles de los años preindustriales (1850-1900), habiendo aumentado la temperatura del planeta 0.2° C por década [3]. Se han identificado a los principales gases de efecto invernadero: H_2O, CO_2, CH_4, NO_2, CFC y

SF_6 [3], así mismo la contribución al efecto invernadero de los diferentes gases está relacionada a su potencial Figura 2a, su longevidad Figura 1b, y su concentración en la atmósfera en un momento dado.

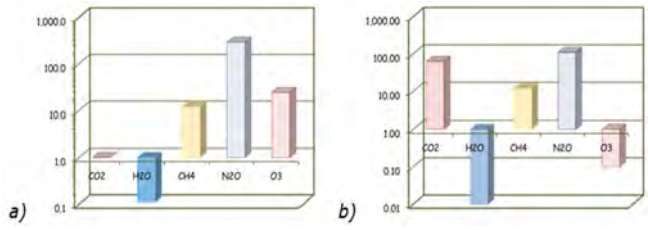


FIGURA 1. Gases de efecto invernadero más abundantes en la atmósfera. a) Potencial y b) longevidad, tomando como referencia al CO_2.

El CO_2 es considerado el gas que produce la mayor contribución al efecto invernadero, como consecuencia de dos factores: El primero es que, exceptuando al vapor de agua, el CO_2 representa las mayores emisiones de todas las emisiones antropogénicas a nivel mundial (Figura 2). El segundo es su longevidad en la atmósfera, estimada en alrededor de 12 años; no obstante se estima que las consecuencias del incremento de la concentración del CO_2 en la atmósfera pueden durar más tiempo [4]. Por lo tanto, se reconoce que es necesario reducir las emisiones de gases de efecto invernadero lo antes posible. En 1997, las naciones que participan en la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático redactaron el acuerdo histórico conocido como el Protocolo de Kyoto [5]; el cual fue ratificado en 2005, en él se incluye la reducción media del 5.2% de las emisiones de gases de efecto invernadero de los 39 países más desarrollados, para el periodo 2008-2012, tomando como comparación los niveles de 1990.

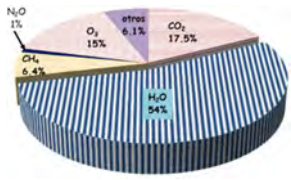


FIGURA 2. Gases de efecto invernadero más abundantes en la atmósfera. a) Potencial y b) longevidad, tomando como referencia al CO_2.

Una alternativa que conjuga la necesidad de utilizar combustibles fósiles y la urgencia por disminuir las descargas de CO_2 a la atmosfera son los sistemas de combustión en ciclos químicos "Chemical Looping Combustion" que no implican costo económico de captura de CO_2, de hecho en el informe especial del IPCC (2005) sobre captura y almacenamiento de dióxido de carbono, se identificó a la combustión en ciclos químicos como una de las tecnologías más baratas para la captura de CO_2, sobre todo complementando a plantas de generación eléctrica [6] [7]. Actualmente, el principal inconveniente atribuido a la CLC es el bajo nivel de confianza, a consecuencia de la falta de madurez de la tecnología; lo cual deja un gran campo de oportunidad para estudiar la combustión en ciclos químicos (Figura 3).

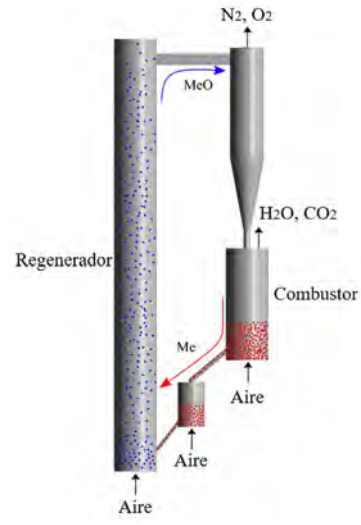


FIGURA 3. Esquema del proceso de combustión en ciclos químicos.

El interés de conocer y modelar este proceso se basa en que representa una alternativa factible para la separación inherente del CO_2 (que se produce durante la quema de combustibles) sin costos adicionales; evitando descargarlo a la atmósfera, como ocurre en la combustión convencional y con esto contribuir a la disminuir las emisiones de CO_2.

En este trabajo se realizó una simulación numérica usando dinámica de fluidos computacional, primero para estudiar la

fluidodinámica y posteriormente para analizar las reacciones que suceden dentro del combustor.

2. METODOLOGÍA

2.1. Dimensiones del dominio, condiciones de frontera y suposiciones

La simulación se llevó a cabo considerando la geometría de un proceso de combustión en ciclos químicos a escala, dicha geometría se encontró reportada en el trabajo de **[8]**, las dimensiones del modelo y la malla del dominio computacional constó de 629,584 elementos (ver Figura 4a), las fases y las condiciones de frontera se pueden apreciar en la Figura 4b.

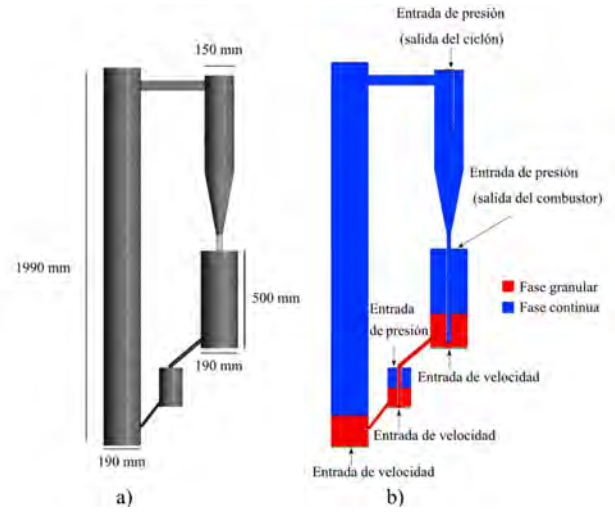


FIGURA 4. a) Malla y dimensiones del modelo, b) condiciones de frontera.

Las propiedades termo-físicas de los materiales empleados en la simulación matemática del sistema multifásico son mostrados en la Tabla 1, y los parámetros de operación del sistema y los valores numéricos de las condiciones de frontera son mostrados en la Tabla 2. Los modelos numéricos se resolvieron con la ayuda de un código CFD. Se utilizó el algoritmo Phase Coupled SIMPLE para problemas en estado transitorio. El criterio de convergencia se estableció para los residuales de todas las variables de 1 x 10^{-4}.

TABLA 1. Propiedades termo-físicas de los materiales.

Propiedad	Valor	Unidades
Densidad fase fluida	1.225	$kg \cdot m^{-3}$
Densidad fase granular	2600	$kg \cdot m^{-3}$
Viscosidad fase fluida	1.7894×10^{-5}	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$
Viscosidad fase granular	Teoría cinética	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$
Calos específico fase fluida	1006.43	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
Capacidad térmica fase granular	Teoría cinética	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
Conductividad térmica fase fluida	0.0242	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
Conductividad térmica fase granular	Teoría cinética	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

TABLA 2. Parámetros y condiciones de frontera.

Parámetros	Valor	Unidades
Inventario de sólidos en el sistema	17.5	kg
Velocidad de entrada al regenerador	0.9	$m \cdot s^{-1}$
Velocidad de entrada al combustor	0.08	$m \cdot s^{-1}$
Velocidad de entrada al lecho sellador	0.002	$m \cdot s^{-1}$
Presión de operación	1	atm
Temperatura inicial de fase granular	1273	K
Temperatura inicial de fase fluida	800	K

2.2. Modelos matemáticos

El modelo de Euler es el modelo más robusto de los modelos multifásicos, en él se resuelven directamente las ecuaciones gobernantes en cada fase, incluidas las ecuaciones de continuidad, momentum, energía, turbulencia y transporte de especias químicas. Las interacciones de fuerza entre las fases y las transferencias interfásicas de momento, masa, especies y calor se modelan mediante submodelos físicos. En el modelo multifásico euleriano, las fracciones de volumen representan el espacio ocupado por cada fase. A continuación se describen los modelos gobernantes.

Ecuaciones de continuidad para la fase gas (subíndice g) y para las partículas (subíndice p):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \bar{v}_g) = 0 \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_p \rho_p) + \nabla \cdot (\alpha_p \rho_p \bar{v}_p) = 0 \quad (2.2)$$

Ecuaciones de conservación de cantidad de movimiento para ambas fases:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g \bar{v}_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \bar{v}_g \bar{v}_g) = -\alpha_g \nabla p + \nabla \cdot \bar{\bar{\tau}}_g - \beta(\bar{v}_g - \bar{v}_p) + \alpha_g \rho_g \bar{g} \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_p \rho_p \bar{v}_p) + \nabla \cdot (\alpha_p \rho_p \bar{v}_p \bar{v}_p) = -\alpha_p \nabla p + \nabla \cdot \bar{\bar{\tau}}_p - \beta(\bar{v}_p - \bar{v}_g) + \alpha_p \rho_p \bar{g} - \nabla p_p \quad (2.2)$$

Donde α es la fracción de volumen ($\alpha_g + \alpha_p = 1$), ρ es la densidad, $\bar{v}$ es el vector velocidad, β es el coeficiente de intercambio de momentum en la interfase gas-partícula, $\bar{g}$ es la aceleración de la gravedad, ∇p_p es la presión de sólidos y $\bar{\bar{\tau}}$ es el tensor de tensiones. Aquí, ∇p_s es la presión de la fase sólida. Además, $\bar{\bar{\tau}}_q$ es el tensor de tensión de la fase q y se define como:

$$\bar{\bar{\tau}}_g = \alpha_g \mu_g \left(\nabla \bar{v}_g + (\nabla \bar{v}_g)^T\right) - \frac{2}{3}\alpha_g \mu_g \nabla \cdot \bar{v}_g \bar{\bar{I}} \quad (2.3)$$

$$\bar{\bar{\tau}}_p = \alpha_p \mu_p \left(\nabla \bar{v}_p + (\nabla \bar{v}_p)^T\right) - \frac{2}{3}\alpha_p \mu_p \nabla \cdot \bar{v}_p \bar{\bar{I}} \quad (2.3)$$

Aquí, μ es la viscosidad de la fase.

Ecuación de Energía

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_q \rho_q \bar{h}_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \bar{u}_q h_q) = \alpha_q \frac{\partial p_q}{\partial t} + \bar{\bar{\tau}}_q + \nabla \bar{u}_q - \nabla \cdot \bar{q}_q + S_q + \sum_{p=1}^{n} (Q_{pq} + \dot{m}_{pq} h_{pq} - \dot{m}_{qp} h_{qp}) \quad (2.4)$$

Aquí, h_q es la entalpia específica de la fase q, $\bar{q}_q$ es el flux de calor, S_q es el término fuente, Q_{pq} representa la intensidad del intercambio de calor entre las fases y h_{pq} es la entalpia de la interfase.

Modelo de turbulencia k-ε estándar

La robustez, economía y la precisión razonable para muchos flujos turbulentos, explica la popularidad de este modelo en las simulaciones de flujos de fluidos (2.5) (2.6).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j}\left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k}\right)\frac{\partial k}{\partial x_j}\right] + G_k + G_b - \rho\varepsilon - Y_M + S_k \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \varepsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j}\left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon}\right)\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}\right] + C_{1\varepsilon}\frac{\varepsilon}{k}(G_k + C_{3\varepsilon}G_b) - C_{2\varepsilon}\rho\frac{\varepsilon^2}{k} + S_\varepsilon \quad (2.6)$$

Aquí:

G_k= generación de energía cinética de turbulencia debido a la velocidad media de gradientes.

G_b = generación de energía cinética de turbulencia debido a la flotabilidad.

Y_M= contribución de la dilatación fluctuante en la turbulencia compresible a la tasa de disipación total.

$C_{1\epsilon}$, $C_{2\epsilon}$, y $C_{3\epsilon}$, = constantes.

σ_k y σ_ε = números de Prandtl turbulentos para k y para ε, respectivamente.

S_k y S_ε= términos fuente.

Modelo de transporte de especies químicas

El software CFD modela la fracción de masa local de cada especie, Y_i, mediante la solución de una ecuación de convección-difusión para esa i-ésima especie, de forma general (2.7).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho v Y_i) = -\nabla \cdot J_i + R_i + S_i \qquad (2.7)$$

Aquí:

R_i = tasa neta de producción de especies por reacción química.

S_i = la tasa de creación por adición de la fase dispersa más cualquier fuente definida por el usuario.

J_i = Flujo de difusión de la especie i.

2.3. Reacciones químicas y parámetros cinéticos

Las reacciones que se consideran en la combustión en ciclos químicos de gas de síntesis, usando ilmenita como acarreador de oxígeno, se clasifican para su manejo en dos grupos de combustión, que se llevan a cabo en el combustor, y un grupo de oxidación del acarreador, en el regenerador:

- Combustión de monóxido de carbono (2.1, 2.2), usando oxígeno del acarreador.

$$Fe_2TiO_5 + TiO_2 + CO \rightarrow 2FeTiO_3 + CO_2 \qquad (2.1)$$
$$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2F_3O_4 + CO_2 \qquad (2.2)$$

Combustión de hidrógeno (3.3, 3.4), usando oxígeno del acarreador.

$$Fe_2TiO_5 + TiO_2 + H_2 \rightarrow 2FeTiO_3 + H_2O \qquad (2.3)$$
$$3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O \qquad (2.4)$$

Reacciones de regeneración del acarreador (3.4, 3.6), usando oxígeno del aire.

$$4FeTiO_3 + O_2 \rightarrow 2Fe_2TiO_5 + 2TiO_2 \qquad (2.5)$$
$$4Fe_3O_4 + 0_2 \rightarrow 6Fe_2O_3 \qquad (2.6)$$

Los parámetros cinéticos de las reacciones Tabla 3 se tomaron de la literatura [9].

TABLA 3. Parámetros cinéticos.

	H_2	CO	O_2
Energía de activación E_A (kJ / mol)	65	80.7	25.5
Orden de reacción n	1	0.8	1
Factor de frecuencia de la ecuación de Arrhenius k_0 ($mol^{1-n}\ m^{3n-2}\ s^{-1}$)	$6.2x10^{-2}$	$1.1x10^{-1}$	$1.9x10^{-3}$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resultados de la simulación de la fluidodinámica en el proceso CLC

En los resultados correspondiente a la simulación 3D del sistema CLC sin reacción química, el arrastre de la fase granular a través del regenerador, se puede apreciar en los contornos de fracción de volumen de la ilmenita, en el plano central vertical, para 1 s, 5 s, 10 s, 20 s, 40 s, y 70 s (Figura 6). Hasta el momento se puede observar, a partir de la Figura 4.10, que las partículas están siendo arrastradas por el aire en el regenerador hacia el ciclón, después de 10 s es posible apreciar una ligera concentración de la fase granular en la pierna del ciclón, para después incorporase al lecho fluidizado del combustor. En los contornos de fracción de volumen de la ilmenita, entre 1 s y 60 s, en un plano horizontal a 10 cm del fondo del regenerador (Figura 7), se

aprecia que la fracción de volumen de la fase granular en la región cercana al piso del regenerador, va disminuyendo conforme avanzan los segundos; sin embargo, en todo momento hay presencia de ilmenita en esta región y esto es debido a que a través del tubo que conecta al regenerador con el lecho sellador está fluyendo la fase granular, esto se observa en los contornos con mayor concentración de ilmenita.

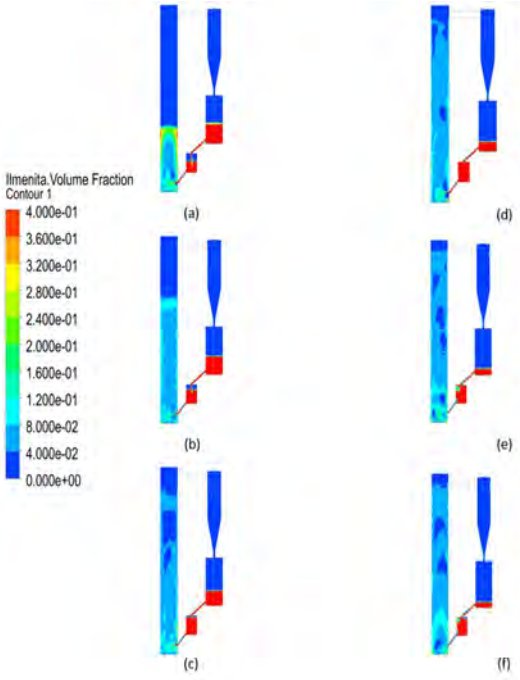


FIGURA 5. Contorno de fracción de volumen de ilmenita en el plano vertical central. a) 1 s, b) 5 s, c) 10 s, d) 20 s, e) 40 s y f) 60 s.

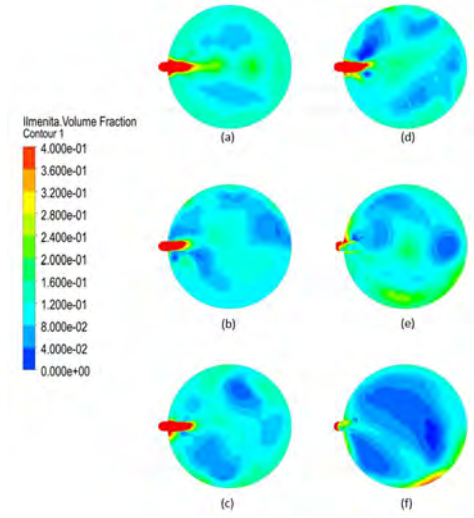


FIGURA 6. Contorno de fracción de volumen de ilmenita en el horizontal a 10 cm del fondo del regenerador. a) 1 s, b) 5 s, c) 10 s, d) 20 s, e) 40 s y f) 60 s.

La Figura 7 compara la distribución de las partículas en el regenerador del presente trabajo y los resultados obtenidos por [8]. Aunque los flujos de entrada al regenerador no son iguales, la comparativa sirve para dar una idea de la confiabilidad de los resultados obtenidos. En el gráfico es posible observar buena correspondencia de los resultados obtenidos en el Caso 1, en la región central del regenerador, y discrepan en las cercanías de las paredes.

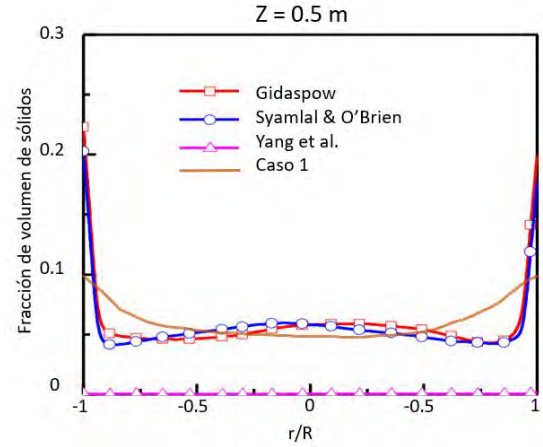


FIGURA 7. Comparación de los datos obtenidos *versus* los resultados de Guan y cols. *[8].*

3.2 Resultados de la simulación de las reacciones químicas en el combustor

Para esta simulación se usaron los parámetros cinéticos reales de las reacciones proporcionados en el trabajo de Abad y col. **[9]**. Se simularon 60 s. En la Figura 8 se muestran los contornos de fracción de volumen de la fase granular, en él es posible observar un régimen de fluidización suave que permite la interacción adecuada entre la fase gaseosa y la fase granular, de manera que las reacciones se puedan llevar a cabo. Las reacciones simuladas fueron las mencionadas previamente en el apartado 2.3, únicamente para el combustor, es decir, las reacciones 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4.

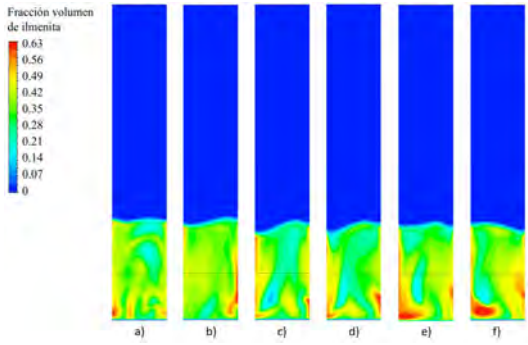


FIGURA 8. Contornos de fracción de volumen para la fase granular. a) 10 s, b) 20 s, c) 30 s, d) 40 s, e) 50 s y f) 60 s.

En la Figura 9 se muestran los contornos de fracción mol de la fase gaseosa, tanto los gases combustibles (H_2 y CO) como lo productos de las reacciones, es decir, los gases de combustión (CO_2 y H_2O) a 30 segundos de simulación. Se puede observar en los contornos para el CO y H_2 son iguales, sin embargo, el valor de las fracciones mol es considerablemente diferente ya que la cinética para cada una de las reacciones es diferente.

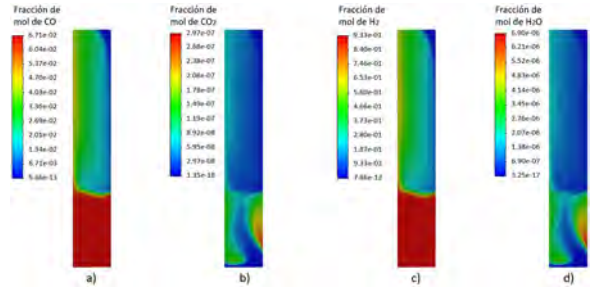


FIGURA 9. Contornos de fracción mol. a) CO, b) CO_2, c) H_2, y d) H_2O.

4. CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo 3D de un sistema de combustión en ciclos químicos utilizando CFD e incorporando la teoría cinética del flujo granular, con la intención de estudiar la fluido dinámica de las partículas y la distribución de las mismas dentro del sistema, así como modelar las reacciones químicas que suceden dentro del combustor. Los resultados del presente estudio mostraron lo siguiente:

- Los resultados de la simulación de la fluidodinámica de las partículas muestran dos regímenes de fluidización distintos en el sistema: en el regenerador se aprecia un régimen de arrastre mientras que en el combustor se observa un régimen de fluidización suave.

- El gráfico de la distribución de las partículas dentro del regenerador revela mayor concentración de partículas en las regiones cercanas a las paredes, este comportamiento también se observa en trabajos previos realizados.

- Los contornos de fracción mol de las especies químicas gaseosas en el combustor verifican que la reacción de combustión está sucediendo, sin embargo, el gas combustible (CO e H_2) no se está consumiendo totalmente, ya que el contorno muestra una gran cantidad de estos gases que no han reaccionado.

Se suguiere para trabajos futuros incorporar las reacciones que suceden en el regenerador y realizar una simulación integral del proceso, esto puede dar mayor información sobre

los fenómenos que suceden dentro del sistema y con ello proponer mejoras que ayudan a eficientar el proceso, de manera que pueda ser factible su utilización a gran escala.

REFERENCIAS

[1] H. Gitay, «Biodiversity IPCC Technical Paper,» *Change Climate,* 2002.

[2] P. Smithson, «Climate change 2001,» de *ContributioThird Assessment Report of Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University, UK, 2001.

[3] V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan y R. Pidcock, «Global Warming of 1.5 OC: An IPCC Special Report on the Impacts of Global Warming of 1.5° C Above Pre-industrial Levels and Related Global Greenhouse Gas Emission Pathways, in the Context of Strengthening the Global Response to the Threat of Climate Chang,» World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2018.

[4] C. Archer y M. Jacobson, «Evaluation of global wind power,» *Journal of Geophysical Research: Atmospheres,* p. 110(D12), 2005.

[5] C. Breidenich, D. Magraw, A. Rowley y J. W. Rubin, «The Kyoto protocol to the United Nations framework convention on climate change,» *The American Journal of International Law,* pp. 315-331, 1998.

[6] H. R. Kerr, «Capture and separation technologies gaps and priority research needs,» *Elsevier Ltd. Oxford, UK,* p. 38(1), 2005.

[7] Z. G. Deng, R. Xiao, B. S. Jin, Q. L. Song y H. Huang, «Multiphase CFD modeling for a chemical looping combustion process (fuel reactor),» *Chemical Engineering & Technology,* vol. 31, nº 12, pp. 1754-1766, 2008.

[8] Y. Guan, J. Chang, K. Zhang, B. Wang y Q. Sun, «Three dimensional CFD simulation of hydrodynamics in an interconnected fluidized bed for chemical looping combustion,» *Powder technology 268 ,* pp. 316-328, 2014.

[9] A. Abad, J. Adanez, A. Cuadrat, F. Gracía-Labiano, P. Gayan y F. Luis, «Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical looping combustion,» *Chemical Engineering Science 66(4),* pp. 689-702, 2011.

Congreso Internacional de Energía

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-240

Producción de hidrógeno por reformado de etanol en una planta piloto evaluando el catalizador Ni-Co/HDT WOx

M. D. ROSAS LARA [1]*, J. L. CONTRERAS LARIOS [1], I. PALA ROSAS [2], B. ZEIFERT [3], R. LÓPEZ [1], D. ANGELES [4], M. E. HERNÁNDEZ [1], G. A. FUENTES [5], J. SALMONES [2], N. GONZÁLEZ [1].

[1] Laboratorio de Catálisis, Departamento de energía, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Av. San Pablo Xalpa 180, Reynosa Tamaulipas, 02200. Ciudad de México, México.;

[2] Sección de Graduados, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, U.P. López Mateos Zacatenco, México City C.P. 07738, México;

[3] Departamento de ingeniería en Metalurgia y Materiales, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Av. Luis Enrique Erro S/N, Zacatenco, México City 07738, México;

[4] Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa, Ciudad de México, 02200, México;

[5] Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, CBI-IPH, México City C.P. 09340, México.

Autor de Correspondencia: Mayra Daniela Rosas Lara (al2172005660@azc.uam.mx).

"Este trabajo fue financiado por, Síntesis y Aplicaciones Industriales S.A."

RESUMEN En una planta piloto diseñada y construida por los autores, se estudió el reformado de etanol en un reactor tubular de lecho fijo usando un catalizador Ni-Co/Hidrotalcita-WOx. El catalizador se sintetizó por el método de coprecipitación de precursores de Ni, Co, Mg, Al y W y se sometió a tratamientos térmicos convencionales. El catalizador se caracterizó mediante DRX y fisisorción de N_2, y se evaluó a temperaturas entre 450 y 650 °C. Los productos obtenidos fueron H_2, CH_4 y CO_2 obteniéndose conversión completa. La selectividad de H_2 fue del 70% con una baja selectividad de CO_2 (3%). Por último, se realizó un balance energético para la producción de H_2 a partir de etanol.

PALABRAS CLAVE: Hidrógeno, Etanol, Balance energético, Ni-Co/HDT-WOx.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años el hidrógeno se ha posicionado como una fuente de energía limpia y renovable. Una de las alternativas viables que se ha encontrado es el reformado de metano (MSR) y etanol (ESR) con vapor. Para la producción de H_2, el etanol tiene varias ventajas sobre otras materias primas no fósiles, ya que, se puede almacenar más fácilmente que otros combustibles debido a su baja toxicidad y volatilidad [1,2]. También existen estudios termodinámicos que demuestran la viabilidad de la producción de H_2 mediante la reacción ESR debido a su eficiencia y mayor rendimiento de H_2 [3–5].

Los catalizadores para producir H_2 por reformado con vapor de etanol, deben demostrar un alto rendimiento o selectividad a H_2, alta estabilidad térmica, baja producción de coque, baja producción de CO_2 y ser económicos [6].

Varios estudios han demostrado que los catalizadores con metales nobles como Rh, Ir, Pd, Pt y Ru [7,8], son activos en la reacción de ESR. Sin embargo, dichos metales no son viables económicamente y existen catalizadores metálicos de menor costo como Co, Ni y Co-Ni [6].

El uso de hidrotalcitas como soporte se debe a su alta área superficial, una buena distribución de sitios básicos por su contenido en MgO y al efecto memoria [9,10]. En nuestro estudio se empleó hidrotalcita calcinada (ex-hidrotalcita) ya que proporciona un excelente soporte de Mg y Al resistente a la temperatura, como también altas conversiones de etanol y selectividad a H_2 [11].

Para la evaluación catalítica se realizó el diseño y armado de una planta piloto para convertir etanol y vapor de agua en hidrógeno con el catalizador bimetálico Ni-Co/HDT-WOx.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis del catalizador

Estudios previos han demostrado que la síntesis por coprecipitación da mejores resultados que el método por impregnación sucesiva [6], teniendo esto en cuenta, la síntesis del catalizador bimetálico Ni-Co/HDT-WOx se realizó por el método de coprecipitación.

Para la síntesis de hidrotalcita se utilizaron dos soluciones salinas como precursores. Primero, en un reactor agitado se preparó una solución de $Mg(NO_3)_2$ y $Al_2(NO_2)_3$ con una relación molar Mg^{2+}/Al^{3+} de 1.6:1. Se preparó una segunda solución con Na_2CO_3 (5%) y NaOH (pH = 10). Estas dos soluciones se añadieron simultáneamente, gota a gota, a un tercer reactor agitado usando agua como disolvente (60 gotas/min) a 60°C manteniendo constante esta temperatura. En este paso se realizó la co-impregnación de los metales, añadiendo una tercera solución compuesta por $Ni(NO_3)_2$ y $Co(NO_3)_2$ para obtener una relación en peso de 10%Ni y 4%Co con agua como disolvente (60 gotas/min) a 60°. Por último, se agregó una solución compuesta por $(NH_4)_{12}$-$W_{12}O_{41}$-5 H_2O para obtener 0.5% en peso de W en el catalizador final. La suspensión final en el reactor se mantuvo en 60° C y un pH=10, con agitación durante 18 horas. El precipitado sólido se lavó, y se secó a 120°C por 110 horas para luego calcinar a 400°C durante 4.5 h.

2.2. Caracterización del catalizador

La difracción de rayos X (XRD) de las muestras calcinadas a 450° C se obtuvo en un difractómetro Rigaku (Philis X'pert) equipado con un tubo de ánodo de Cu (30 kV, 20mA) usando radiación CuKα. Los patrones XRD se realizaron utilizando ángulos 2θ de 10 a 70°, con un tamaño de paso de 0.02 y un tiempo de conteo de 2s, el error absoluto fue ±0.1. La identificación de las diferentes fases cristalinas (después y antes de la calcinación) se realizó por comparación con las correspondientes tarjetas de datos de difracción JCPDS.

Las medidas de adsorción-desorción de N_2 a -196° C (77 K) se realizaron en un equipo ASAP-2000 (Micrometrics). Las muestras fueron previamente desgasificadas a 300°C durante 3 h bajo vacío de $1x10^{-3}$ Torr. Los valores de área superficial se obtuvieron mediante la aplicación de la ecuación BET (error absoluto ± 1.5 m^2/g).

2.3. Evaluación catalítica

Para la evaluación catalítica, se diseñó y construyó una planta piloto (Figura 1) que se conforma de las siguientes partes: (1) tanque de alimentación, (2) válvula de aguja, (3) evaporador, (4) manómetro, (5) válvula de paso, (6) rotámetro, (7) reactor de lecho fijo, (8) condensador, (9) extractor de gases, (10) tablero de control, (11) tanque de H_2, (12) cromatógrafo de gases (14) computadora.

Las evaluaciones catalíticas se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable cargado con 0.25 g

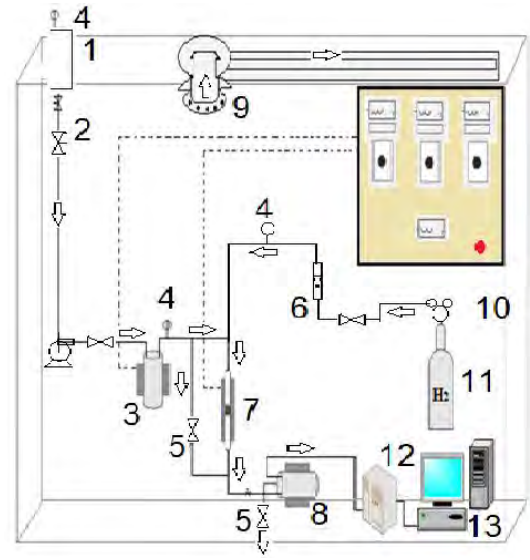


FIGURA 1. Instalación de evaluación catalítica

de catalizador, con tratamiento térmico previo, que consta de una activación a 500° con un flujo de 30 ml/min de H_2 por 3 h.

Para prevenir la presencia de efectos difusionales durante la evaluación se utilizó un caudal de N_2 a 60 ml/min. La alimentación de los reactivos consistió en agua y etanol en fase líquida con una relación molar 4:1 respectivamente inyectado con una bomba peristáltica para posteriormente pasar a un evaporador.

Las temperaturas de reacción estudiadas fueron 450, 500, 550, 600 y 650° C. Cada temperatura se evaluó en un periodo de tiempo de 30 minutos. Los análisis de reactivos y productos de la reacción se realizaron en línea por cromatografía gaseosa. Las muestras se dividieron en dos porciones, usando una válvula de inyección electrónica para obtener una completa cuantificación de los productos de reacción. H_2, CO, CO_2 y CH_4 fueron identificados utilizando un detector de conductividad térmica (TCD) con una columna de gel de sílice grado 12 malla 60/80 (18'x1/8") en un cromatógrafo Gow-Mac Modelo 550. Etanol, acetaldehído, y etileno se analizaron en un cromatógrafo (Varian modelo 3400) utilizando una

columna capilar (Varian, VF-1ms, 15 m.,0,25 mm, 0,25 mm) y un detector de ionización de flama (FID).

Por último, se realizó un balance energético de la producción de H_2 a partir de etanol, tomando en cuenta la energía producida y la energía consumida en el sistema.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización del catalizador

En la Figura 2 se observan los patrones de difracción de la muestra de la hidrotalcita (HT). La presencia de las reflexiones de hidrotalcita (HT), también conocidos como hidróxidos dobles laminares (LDHs) se pueden observar. En específico en 2θ=11.7, 23.6, 34.9, 39.57, 47.1, 60.87, 62.21 y 66.26, representado por picos agudos, indicando una elevada estructura cristalina típica de la hidrotalcita mediante un arreglo hexagonal en su estructura (HT, JCPDS file 70-2151).

La estructura de hidrotalcita como precursora de óxidos (ex-LDH) fue analizada posterior a su calcinación a 500°C. La Figura 3 muestra las reflexiones después de su restructuración mediante la destrucción laminar, formando una serie de materiales amorfos, tal como Espinela de cobalto (Co_3O_4), oxido de magnesio (periclasa MgO), Espinela de magnesio y níquel ($MgAl_2O_4$), ($MgNiO_2$), bunsenita (NiO) y alúmina (κ-Al_2O_3). Donde la formación de óxidos metálicos promueve la basicidad de catalizador y la baja actividad en la reacción de deshidratación de etanol promotora de la formación de coque en los sitios activos y desactivación del material catalítico.

El área BET de estos catalizadores fue de 144.5165 como aparece en la Tabla 2. El fenómeno de histéresis se presentó a partir de una presión relativa aproximada a 0.5. De acuerdo con la clasificación IUPAC el ciclo de histéresis más adecuado en el catalizador de Ni-Co-HT-WOx es del tipo IV, observado

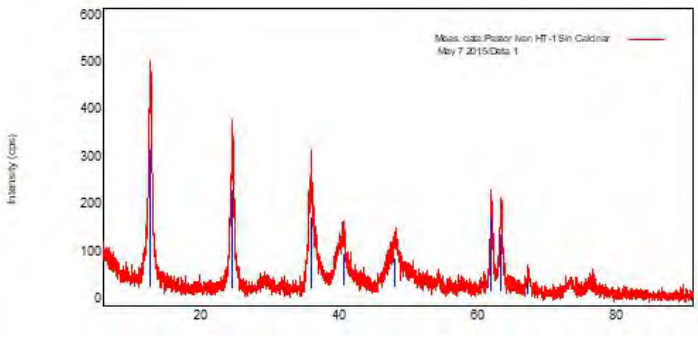


FIGURA 2. Patrón de difracción de rayos X de la hidrotalcita CoNiMgAl.

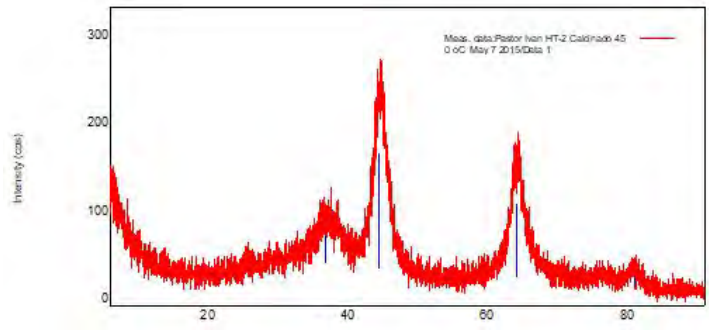


FIGURA 3. Patrón de difracción del catalizador de Ni-Co ex hidrotalcita Ni-Co-(HT) calcinado a 450°C. No se observan reflexiones del WOx.

en materiales sólidos porosos, por presentar un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, mediante un mecanismo de llenado de multicapas, Se hicieron dos análisis de los catalizadores preparados.

TABLA 1. Características específicas del catalizador

Catalizador	Área superficial BET	Diámetro medio de poro, 2α	Volumen medio de poro, V_g
HBT-1	133.2097	111.7550	0.372171
HBT-2	144.5165	151.3149	0.546688

3.2. Evaluación Catalítica

El catalizador Ni-Co/HDT-WOx fue activo en la ESR en las diferentes temperaturas de evaluación (450, 500, 550, 600 y 650° C) teniendo como productos CO_2, H_2 y CH_4. La presencia de productos como etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6), acetaldehído (CH_3CHO) y éter etílico ($C_4H_{10}O$) no se encontraron a ninguna temperatura, ya que se alcanzó una conversión completa a 600°. La ex-hidrotalcita (ex-HT) mostró actividad catalítica hacia la producción de H_2 y los demás productos (Figura 4). Sin embargo, a una baja temperatura (450°) se tuvo mayor presencia de CH_4, y disminuyó conforme se aumenta la temperatura.

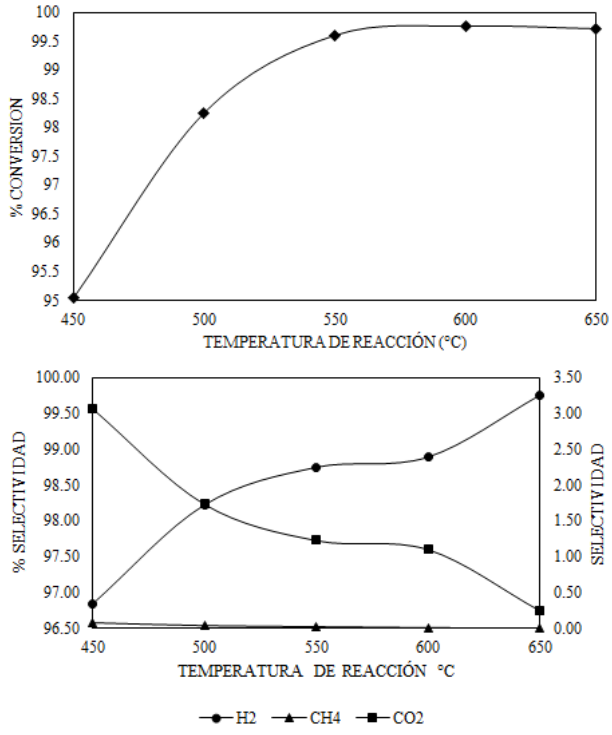


FIGURA 4. Resultados de selectividad y conversión en la evaluación del catalizador Ni-Co/HDT-WOx.

Las selectividades obtenidas se compararon con un estudio termodinámico realizado previamente siendo menores al equilibrio termodinámico.

Las reacciones que se están llevando a cabo son:

$$CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2\,CO_2 \quad (1)$$

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO \quad (2)$$

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2 \quad (3)$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad (4)$$

La presencia de CO_2 y CH_4 fue aumentando conforme aumentó la temperatura, como se muestra en la Figura 4, no se obtiene CO en el análisis realizado.

3.3. Balance energético

El balance energético se realizó con el cálculo de la energía consumida en el sistema de reacción, tomando en cuenta los reactivos (etanol, agua y nitrógeno). Como se muestra en el diagrama de la Figura 5, el cálculo se hizo en base molar (J/mol) y se tomó en cuenta todas las fuentes de energía del sistema.

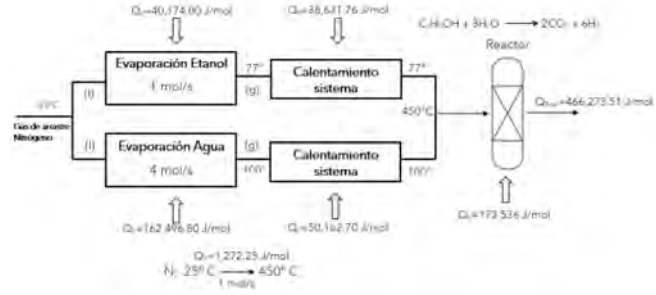


FIGURA 5. Balance energético para el proceso de reformado de etanol con vapor

La energía producida en la combustión del H_2 total producido por 1 mol de etanol.

$$6H_2 + 3O_2 \rightarrow 6H_2O \quad (5)$$

La cual tiene una energía de producción = 1,450,908 J/mol

TABLA 2. Resultados de balance de energía

Tipo de energía	Valor [J/mol]
Energía producida Ec. 5	1,450,908.00
Energía consumida de la reacción	466,273.51
Energía neta producida	984,634.49
Energía aprovechable en (%)	67.86%

Como se muestra en la Tabla 2, el porcentaje de energía aprovechable es del 67.86%, dicho porcentaje nos indica que el proceso de reformado de etanol con vapor es rentable.

6. CONCLUSIONES

En las pruebas realizadas, la conversión de etanol fue del 100%, lo que indica una alta actividad del catalizador. No se detectaron compuestos como: etileno, acetileno y formaldehido. Se pudo observar una cantidad significativa de reacción de reformado, basada en la fracción molar de descomposición de CO_2 y etanol, indicado por la presencia de CH_4 y H_2 a temperaturas superiores a 530 °C. A 450 y 500 ° C, el tercer producto predominante es el CH_4, lo que indica que las principales reacciones incluyen el reformado de metano. Se demostró que la instalación de planta piloto opero adecuadamente y fue capaz de operar a condiciones de reacción de reformado de etanol para producir H_2. Con el balance energético se demostró que el proceso de reformación cíclica de etanol es rentable.

REFERENCIAS

[1] L. Hernández and V. Kafarov, "Hydrogen production by catalytic reforming of ethanol for use in solid oxide fuel cells SOFC," 2006.

[2] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, and P. Ramírez de la Piscina, "Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming," *J. Catal.*, vol. 209, no. 2, pp. 306–317, Jul. 2002, doi: 10.1006/jcat.2002.3643.

[3] I. Fishtik and R. Datta, "A thermodynamic approach to the systematic elucidation of unique reaction routes in catalytic reactions," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 55, no. 19, pp. 4029–4043, 2000, doi: https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00050-6.

[4] S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, and F. Frusteri, "Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts," *Catal. Commun.*, vol. 4, no. 6, pp. 259–268, 2003, doi: https://doi.org/10.1016/S1566-7367(03)00051-7.

[5] T. Ioannides, "Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications," *J. Power Sources*, vol. 92, no. 1–2, pp. 17–25, 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(00)00498-5.

[6] J. L. Contreras *et al.*, "Catalysts for H2 production using the ethanol steam reforming (a review)," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 33, pp. 18835–18853, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.08.072.

[7] J. L. Contreras *et al.*, "Effect of WOx over Ni/hydrotalcite catalysts to produce hydrogen from ethanol," *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, vol. 15, no. 3, pp. 157–163, 2012, doi: 10.14447/jnmes.v15i3.60.

[8] M. N. Barroso, M. F. Gomez, L. A. Arrúa, and M. C. Abello, "Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 304, pp. 116–123, 2006, doi: https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.033.

[9] J. Salmones *et al.*, "Synthesis and characterization of hydrotalcites by mechanical milling and conventional method," *Catal. Today*, vol. 133–135, pp. 886–890, 2008, doi: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.072.

[10] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.," *Catal. Today*, vol. 11, no. 2, pp. 173–301, 1991, doi: https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K.

[11] J. L. Contreras *et al.*, "Production of hydrogen by ethanol steam reforming using Ni–Co-ex-hydrotalcite catalysts stabilized with tungsten oxides," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 9, pp. 6474–6493, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.143.

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-402

Diseño de una turbina eólica vertical de proporciones aueras y su evaluación por simulación CFD

Jesús Ramírez-Castillo [1], ***Hugo J. Ávila-Paredes*** [1], ***Valaur E. Márquez-Baños*** [2], ***Jorge Ramírez-Muñoz*** [3*]

[1] Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Av. San Rafael Atlixco 186, 09340 Ciudad de México, MÉXICO;

[2] Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Cuajimalpa, División de Ciencias Naturales e Ingeniería, Departamento de Procesos y Tecnología, Av. Vasco de Quiroga 4871, Contadero, Cuajimalpa de Morelos, 05348, Ciudad de México, MÉXICO;

[3] Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Energía, Av. San Pablo Xalpa 180, San Martin Xochinahuac, Azcapotzalco, 02128 Ciudad de México, MÉXICO.

Autor de Correspondencia: J. Ramírez-Muñoz (e-mail: jrm@azc.uam.mx).

RESUMEN Las turbinas eólicas vértices son un alternativa para la generación de energía eléctrica con requerimientos de baja potencia. Presentan la ventaja de poder operar a bajas velocidades de aire, no requiere alinearse la dirección de las corrientes de aire y pueden instalarse nivel de piso, sin embargo su capacidad de producción de energía suele ser baja, lo que las convierte en una opción para zonas rurales ya que su instalación es relativamente simple. En presente trajo se presenta el diseño de una turbina tipo Savonius de 3 paletas con una curvatura basada en la relación aurea. El diseño de turbina fue realizado en SolidsWorks, mientras que su desempeño fue evaluado mediante simulación por dinámica de fluidos computacional (CFD) bajo un esquema Large Eddy Simulation (LES) usando el método de Lattice Boltzmann. El giro de la turbina fue modelado mediante una dinámica de cuerpo rígido con una restricción de rotación sobre el eje de la flecha. Se analizó un modelo a escala de 15 cm de altura en un túnel de viento virtual de sección transversal cuadrada de 45x45 cm a varias velocidades de aire. El diseño propuesto presenta una mayor facilidad de captar aire desde distintas direcciones, además de que presenta una velocidad de giro mayor a la presentada por la turbina Savonius convencional.

PALABRAS CLAVE: Energía eólica, Turbina Savonius, Simulación CFD.

1. INTRODUCCIÓN

El panorama energético mundial ha sido testigo de un cambio de paradigma hacia fuentes de generación de energía sostenibles y renovables. Entre estas, la energía eólica se destaca como una de las opciones más prometedoras y respetuosas con el medio ambiente [1]. Las turbinas eólicas tradicionales de eje horizontal han dominado el mercado durante años, pero recientemente, las turbinas eólicas de eje vertical (VAWT, por sus siglas en inglés) han llamado la atención debido a sus ventajas.

Los aerogeneradores verticales poseen varias ventajas que los hacen relevantes en la búsqueda de una generación de energía eficiente [2]. Su diseño les permite capturar el viento desde cualquier dirección, eliminando la necesidad de mecanismos de seguimiento sofisticados que se ven en las turbinas de eje horizontal. Además, los VAWT pueden operar de manera efectiva en áreas urbanas y densamente pobladas donde las turbinas horizontales enfrentan restricciones espaciales y limitaciones de zonificación. Esta adaptabilidad brinda la oportunidad de aprovechar los recursos eólicos previamente sin explotar y generar energía limpia en ubicaciones descentralizadas [3, 4].

En comparación con las centrales eléctricas tradicionales de combustibles fósiles, las turbinas eólicas verticales contribuyen significativamente menos a la contaminación del aire y del agua, reduciendo las emisiones de gases de

efecto invernadero y mitigando el cambio climático [4, 5]. Las turbinas eólicas verticales están diseñadas para ser más robustas y duraderas que las turbinas horizontales tradicionales. El diseño VAWT inherentemente reduce el estrés en las palas y la torre, lo que reduce los costos de mantenimiento y aumenta la longevidad. Además, la facilidad de acceso para el mantenimiento contribuye a reducir el tiempo de inactividad, lo que garantiza un suministro de energía más consistente y confiable. La ausencia de contaminación acústica y el impacto mínimo sobre la vida silvestre aumentan aún más el atractivo de las VAWT, lo que las convierte en opciones ecológicas en comparación con sus contrapartes horizontales [5].

Por otro lado, el impacto visual de la infraestructura energética puede influir en la aceptación pública y el apoyo a los proyectos renovables. Las turbinas eólicas verticales suelen tener una huella visual más pequeña y un diseño más elegante en comparación con sus contrapartes horizontales. Esta ventaja estética puede jugar un papel fundamental para asegurar la aprobación de la comunidad para proyectos de energía eólica en áreas escénicas o residenciales, promoviendo aún más su relevancia en la transición a la energía sostenible [6]. La rápida tendencia de urbanización exige soluciones innovadoras para la generación de energía sostenible dentro de los paisajes urbanos. Las turbinas eólicas verticales brindan una opción ideal para la recolección de energía urbana debido a su pequeña huella, adaptabilidad a entornos urbanos complejos y operación silenciosa. Al integrar los VAWT en edificios, farolas y otras estructuras urbanas, las ciudades pueden aprovechar la energía eólica localmente, contribuyendo a las necesidades energéticas generales y reduciendo la dependencia de las redes eléctricas centralizadas.

El diseño de los aerogeneradores verticales es muy variado y se evaluación suele requerir de un gran cantidad de instrumentación, así como de una inversión considerable para tu construcción. Por ello el uso de herramientas computaciones en el diseño de las VAWT ha sido de gran relevancia, mediante simulación basada en dinámica de fluidos computacional (CFD, por sus siglas en inglés) se han explorado una gran variedad de configuraciones y escalas para mejorar el desempeño del diseño de turbinas verticales [7, 8]. Otros autores han explorado el efecto del inclinación [9], relaciones de aspecto [10], reducción del ruido [11] por mencionar algunos. En el presente trabajo se propone un diseño de turbina eólica vertical tipo Sanovius con las paletas modificadas basadas en la proporción aurea, el cual es evaluado mediante simulación CFD.

2. METODOLOGÍA

La turbina Savonius es una de las turbinas más simples. Aerodinámicamente, es un dispositivo de tipo arrastre, que consta de dos o tres paletas [12] Mirando el rotor desde arriba, una máquina de dos palas podría parecerse a la letra "S" en la sección transversal. Debido a la curvatura, las paletas experimentan menos arrastre cuando se mueven contra el viento que cuando se mueven con el viento [13]. El arrastre diferencial hace que la turbina Savonius gire. La turbina propuesta se presenta en la Figura 1.

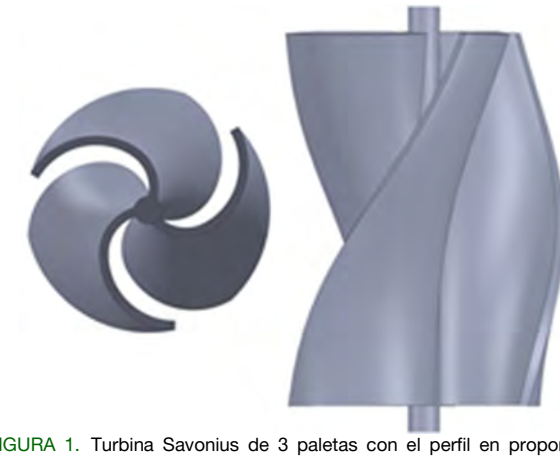


FIGURA 1. Turbina Savonius de 3 paletas con el perfil en proporción aurea.

La turbina analizada posee 15 cm de altura y 15 cm de diámetro y cada paleta une dos perfiles áureos con giro de 90 grados, el diseño CAD fue realizado en SolidsWorks. La turbina fue analiza mediante simulación CFD en un túnel de viendo virtual de sección transversal cuadrada de 45 cm y 4 metros de largo, en el cual la turbina es colocada a un 1 metro de la entrada del túnel.

FIGURA 2. Túnel de viento virtual.

Se realizaron simulaciones transitorias considerando el giro de la turbina fue modelado mediante una dinámica de cuerpo rígido con una restricción de rotación sobre el eje de la flecha. Para esto se consideró que la turbina estaba construida de ácido poliláctico, con una densidad de 1.24 g/cm^3. Como fluido de trabajo en el túnel de viendo se consideró aire a 20°C. Para las simulaciones de aplicó un esquema Large Eddy Simulation (LES) tipo Smagorinsky usando como técnica de solución el método de Lattice Boltzmann resolviendo una escala de remolino de 1 mm. De las simulaciones fue extraída la velocidad de angular de la turbina y el torque generado a velocidades de aire de 5, 10, 15, 20, 25 m/s. Las simulaciones fueron realizadas en un servidor con dos procesadores Intel Xeon a 2.3 GHz y 48 GB de RAM.

3. RESULTADOS

Con la solución del modelo computacional de la turbina se logra obtener una descripción del campo de flujo turbulento en el interior del túnel de viendo que permite calcular diversas variables.

En la Figura 3 se presentan los valores de la velocidad de giro de la turbina en función de la velocidad del aire, se puede notar que existe una relación lineal entre la velocidad de entrada del aire y la velocidad de giro de la turbina.

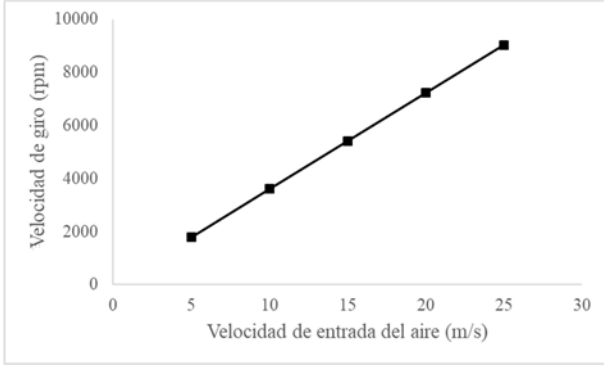


FIGURA 3. Velocidad de giro de la turbina vs. velocidad de entrada del aire

Bajo estas condiciones se calculó el torque generado (T), tal como se muestra en la Figura 4 en donde podemos notar que este caso la relación no es lineal. Con estos datos es posible calcular la relación entre la velocidad de la punta de la turbina y la velocidad de entrada del aire que se denomina relación de velocidad de la punta (λ). De este modo:

$$\lambda = \frac{\Omega R}{V} = \frac{2\pi NR}{V} \qquad (1)$$

donde Ω es la velocidad angular y N es la velocidad de rotación del rotor en rad s^{-1} y V es la velocidad del viendo, entre caso la velocidad de entrada del aire. Para este caso se ha obtenido λ=2.6, siendo superior a los valores típicos de las turbinas Savonius (0.1 a 1.9), por lo que la turbina propuesta tiene la capacidad de girar una mayor velocidad a la misma velocidad de aire dada.

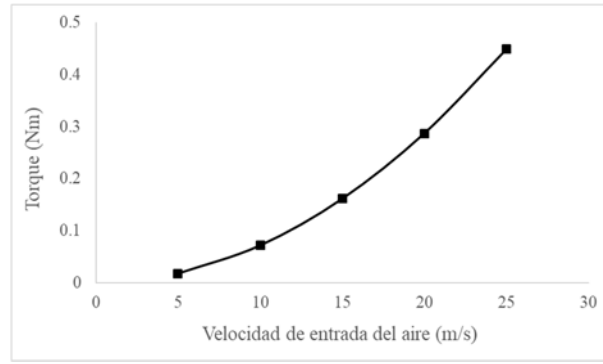


FIGURA 4. Túnel de viento virtual.

La eficiencia con la que una turbina puede extraer la energía cinética de la corriente de viento depende de muchos factores, como el perfil de las paletas de la turbina, la disposición y ajuste de las paletas y las variaciones en la velocidad. Esta eficiencia se conoce comúnmente como el coeficiente de potencia (CP), que se puede definir como la relación entre la potencia real desarrollada por el rotor y la potencia teórica disponible en la corriente de viento:

$$CP = \frac{2P}{\rho A V^3} = \frac{2T\Omega}{\rho A V^3} \qquad (2)$$

Donde A es el área de barrido de la turbina expuesta a la corriente de viento de velocidad V normal al plano del rotor. Para los datos de la Figura 4, se obtiene un valor de CP de 0.26, un valor típico para las turbinas verticales [12].

Sin embargo os coeficientes de potencia varían significativamente con λ, lo que aún es necesario evaluar más condiciones para caracterizar completamente la curva característica de esta turbina.

4. CONCLUSIONES

Las turbinas eólicas verticales están ganando protagonismo como una solución viable y relevante en la búsqueda de una generación de energía sostenible. Su diseño único, eficiencia, adaptabilidad y ventajas estéticas los convierten en una opción convincente para aprovechar la energía eólica en diversos entornos, incluidas las áreas urbanas. La turbina propuesta muestra tener potencial para ser aplicada a una escala mayor ya que no solo presenta una estética mejorada, sino que también puede girar más rápido que una turbina Sanovius convencional, por lo que se seguirán explorando las capacidades de este diseño.

REFERENCIAS

[1]. Kumar R, Raahemifar K, and Fung A S, *A critical review of vertical axis wind turbines for urban applications.* Renewable and Sustainable Energy Reviews 89 281-291 (2018). 10.1016/j.rser.2018.03.033.

[2]. Hamdan A, Mustapha F, Ahmad KA, and Rafie AM. *A review on the micro energy harvester in Structural Health Monitoring (SHM) of biocomposite material for Vertical Axis Wind Turbine (VAWT) system: A Malaysia perspective.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 35 23-30 (2014). 10.1016/j.rser.2014.03.050

[3]. Ferdoues MS, Ebrahimi S, and Vijayaraghavan K, *Multi-objective optimization of the design and operating point of a new external axis wind turbine.* Energy, 125 643-653 (2017). 10.1016/j.energy.2017.01.070

[4]. Chen J, Yang H, Yang M, Xu H, and Hu Z, *A comprehensive review of the theoretical approaches for the airfoil design of lift-type vertical axis wind turbine.* Renewable and Sustainable Energy Reviews 51 1709-1720, (2015).10.1016/j.rser.2015.07.065

[5]. Stankovic, S., Campbell, N., & Harries, A. (2009). Urban wind energy. Routledge.

[6]. Casini M, *Small vertical axis wind turbines for energy efficiency of buildings*. Journal of Clean Energy Technologies 4(1) 56-65 (2016).

[7]. Zhang TT, Elsakka M, Huang W, Wang ZG, Ingham D B, Ma L, and Pourkashanian M, *Winglet design for vertical axis wind turbines based on a design of experiment and CFD approach.* Energy Conversion and Management, 195, 712-726 (2019). 10.1016/j.enconman.2019.05.055

[8]. Elsakka MM, Ingham DB, Ma L, and Pourkashanian M, *CFD analysis of the angle of attack for a vertical axis wind turbine blade* Energy Conversion and Management, 182 154-165, (2019). 10.1016/j.enconman.2018.12.054.

[9]. Chowdhury A M, Akimoto H, and Hara Y, *Comparative CFD analysis of Vertical Axis Wind Turbine in upright and tilted configuration.* Renewable Energy, 85 327-337 (2016). 10.1016/j.renene.2015.06.037

[10]. Subramanian A, Yogesh SA, Sivanandan H, Giri A, Vasudevan M, Mugundhan V, and Velamati RK, *Effect of airfoil and solidity on performance of small scale vertical axis wind turbine using three dimensional CFD model*. Energy, 133, (2017). 179-190. 10.1016/j.energy.2017.05.118

[11]. Kim S, and Cheong C. *Development of low-noise drag-type vertical wind turbines*. Renewable energy, 79 199-208. (2015). 10.1016/j.renene.2014.09.047

[12]. Mathew S, and Philip GS, *Wind turbines: evolution, basic principles, and classifications*. Comprehensive Renewable Energy, Volume 2. (2012) 10.1016/B978-0-08-087872-0.00205-5

[13]. Kang C, Liu H, and Yang X, *Review of fluid dynamics aspects of Savonius-rotor-based vertical-axis wind rotors.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 33 499-508 (2014). 10.1016/j.rser.2014.02.011

Septiembre, 2023

ID: CIE2023-403

REMOCIÓN DE CO_2 DE UN GAS DE COMBUSTIÓN MEDIANTE LA TECNOLOGÍA DE ABSORCIÓN POR SECADO POR ASPERSIÓN

ARTURO PALLARES GARCÍA [1], CITLALLI A. ARROYO GÓMEZ [1], JOSÉ LUIS CONTRERAS LARIOS [1], BEATRIZ ZEIFERT [2]

1 CBI-Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana–Azc., Av. San Pablo 180, Col. Reynosa, CDMX, C.P. 02200, México.
2 ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Av. Inst. Politécnico Nacional s/n col. Zacatenco, CDMX, C.P. 07738 México.
Autor de Correspondencia: Arturo Pallares García (e-mail: rotuar20@hotmail.com

RESUMEN Muchas tecnologías se han utilizado para la eliminación del dióxido de carbono (CO_2) que se emiten por centrales eléctricas o fuentes que generan calor a partir de la combustión de carbón. Una tecnología que ha mostrado altas remociones de CO_2 es la absorción por secado por aspersión (SDA). En este trabajo se evaluó experimentalmente la remoción de CO_2 proveniente de un gas de combustión y utilizando una solución alcalina absorbente con 10% de NaOH y 5% de $Ca(OH)_2$ en peso, la cual se atomizó en un secador por aspersión de escala piloto. Para la atomización de la solución se utilizó un atomizador de disco rotatorio y una boquilla de dos fluidos. Se estudió el efecto de los parámetros de operación como la temperatura del gas de combustión y el tipo de atomizador utilizado en la remoción de CO_2. Con respecto a los resultados, la remoción de CO_2 con la boquilla de dos fluidos fue de 13.9% vol.; mientras que con el atomizador de disco rotatorio fue de 7% vol. Los análisis de difracción de rayos−X mostraron la presencia de los productos de la reacción, tales como el $Na_2(CO_3)$ y el $CaCO_3$. Tanto la temperatura del gas de combustión y el tipo atomizador utilizado afectaron la remoción de CO_2.

PALABRAS CLAVE: absorción por secado por aspersión, remoción de CO_2, atomizador rotatorio, boquilla de dos fluidos.

1. INTRODUCCIÓN

Existe una creciente preocupación por la contaminación atmosférica, especialmente en la reducción de las emisiones de CO_2, que desempeña un papel dominante en los gases de efecto invernadero. Esto ha provocado un gran interés en el desarrollo de nuevas tecnologías ya sea para la remoción y/o captura, de los gases como el CO_2, CO, NO_x, SO_x, H_2S [1–4], que los dos últimos son los son responsables de la lluvia ácida. Muchos procesos alternativos se han propuesto para reducir las emisiones de CO_2, tales como la adsorción física, la absorción reactiva con solventes químicos, la adsorción por membrana, el secuestro con minerales y la separación criogénica. También otros procesos se han empleado, incluyendo la foto-catalítica, procesos biológicos y químicos [3–5] y las torres de aspersión [6–8].

Con el propósito anterior, también fue creada la tecnología de absorción de secado por aspersión (SDA) para la remoción de CO_2 y para la desulfuración de gases de combustión [3,5,9,10], patentado por GEA Niro en 1980. El proceso SDA se utiliza para la eliminación de gases ácidos que son productos de la combustión de centrales eléctricas de carbón, combustión industrial e incineradores de desechos, en países de Europa, Estados Unidos y Asia. La SDA puede lograr altas tasas de eficiencia de remoción de CO_2 y otros gases ácidos [1,3,5,11–13]. Este proceso el gas de combustión caliente, sin tratar, ingresa a una cámara de secado del secador, que entra en contacto con una aspersión de gotas de una solución alcalina, donde la aspersión se crea mediante un dispositivo de atomización. Los gases ácidos no deseados de la corriente del gas de combustión caliente, se absorbe y reacciona con las micro-gotas, mientras simultáneamente el agua se evapora de las gotas y ocurre un secado tal que finalmente se producen partículas secas [1,3,5,14].

El producto generado (partículas secas) se separa del gas de combustión en la parte baja del secador y por medio de un separador de polvo. El producto obtenido se puede secuestrar geológicamente como relleno sanitario o se puede utilizar en otros campos como la agricultura, el cemento, en la minería y la estabilización de sólidos [9]. Entre los absorbentes alcalinos utilizados en el proceso SDA, son el amoníaco, la etanolamina e hidróxido de sodio [4], aunque existe una gran cantidad de absorbentes, donde en la Ref. [9] se hace una extensa revisión. En este proceso, la reacción de neutralización ácido-base entre el CO_2 y el NaOH es un proceso continuo, que ocurren con distintos pasos [5]:

1. La difusión del CO_2 a la superficie de la gota.
2. La absorción de CO_2 en la superficie de la gota, la disolución del CO_2 en la gota y la transferencia de los iones ácidos de la capa de agua a la interfaz de reacción:

$$CO_{2(g)} \rightarrow CO_{2(aq)} \qquad (1)$$

$$CO_{2(aq)} + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \qquad (2)$$

$$H_2CO_{3(l)} \rightarrow HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_3^{2-} + 2H^+ \qquad (3)$$

3. La reacción química entre los iones disociados en la capa de agua entre el CO_3^{2-} y el absorbente Na^+ en la interfaz de reacción con la formación del $Na_2(CO_3)_{(aq)}$.
4. Finalmente, la evaporación del agua de la gota.

La reacción química general se puede expresar de forma simple:

$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2(CO_3) + H_2O \qquad (4)$$

Por otro lado, los parámetros de operación que afectan la eficiencia de remoción de CO_2 en el proceso SDA, son la temperatura de operación, la concentración y el flujo de CO_2, los tipos y la concentración de los absorbentes, la relación de líquido a gas (L/G) y la presencia de otros gases ácidos por la absorción competitiva [1,3–5]. La SDA tiene varias ventajas al ser un método económicamente viable, con bajo costo de capital, bajo consumo de energía, bajos costos de operación y mantenimiento, y alta disponibilidad de la planta [5,10,15].

La poca de literatura existente sobre la tecnología SDA ha motivado a los investigadores a estudiar como afectan los diversos parámetros de operación (temperatura), la geometría de la cámara de secado, los distribuidores de gas (para aumentar el tiempo de residencia del gas dentro de la cámara de secado), y la selección de un atomizador adecuado, sobre la remoción de gases conaminantes. En este sentido, en el presente trabajo se estudia experimentalmente la eficiencia de remoción de CO_2 en un secador por aspersión de escala piloto, utilizando dos atomizadores para la aspersión de gotas de una solución alcalina de 10%p de NaOH + 5%p de $Ca(OH)_2$ y un gas de combustión. La concentración de la solución se eligió por las Ref. [3,5], donde reportaron una mayor eficiencia de remoción de CO_2. Cabe destacar que los experimentos se realizaron con la presencia otros gases contenidos en el gas de combustión (CO, CH_4, HC y vapor de agua), lo que su presencia puede afectar en los resultados experimentales.

2. METODOLOGÍA

2.1. Parte experimental

El trabajo experimental se llevó a cabo en un secador por aspersión de escala piloto (Figura 1a) de flujo paralelo, de la UAM–Azcapotzalco, CDMX, México. En la Figura 1b se muestra el esquema del secador por aspersión. Las variables de operación y las dimensiones del secador por aspersión se enlistan en la Tabla 1. El secador emplea un extractor, que hace que el gas de combustión pase a través de la cámara de secado hasta los separadores de polvo. El producto de la reacción se separa del gas mediante un separador de partículas tipo ciclón y un filtro bolsa. El equipo consta de una bomba peristáltica para la alimentación de la solución y un panel de control.

TABLA 1. Algunas dimensiones y variables de operación del secador por aspersión utilizado.

Diámetro de la cámara de secado: parte cilíndrica: parte cónica. 90 cm : 140 cm : 50 cm	Diámetro del ciclón separador de partículas, 15 CM	Carga calorífica del quemador de gas L.P. 45 kW	Volumen de la cámara de secado, 1.2 m^3
Humedad del gas de combustión caliente, 0.02 $kg_{agua}/kg_{aire\ seco}$	Temperatura de la solución alimentada, 21 °C	Filtro bolsa, Tela de algodón 0.24 m^2	Material de construcción, Acero inoxidable

Se utilizó un gas de combustión (aire y CO_2) caliente proveniente de un quemador de gas L.P (Riello 40®) acoplado al secador por aspersión. Se ignoró el efecto de otros gases contenidos en el gas de combustión. La concentración de CO_2 a la entrada del secador fue de 7.2 ± 0.2 % v/v, con un flujo de 470 l/min, que se midió con un anemómetro (UNI-T). Los porcentajes en volumen de entrada y salida de CO_2 en el secador se midieron con un analizador Bacharach Plus-D600. Las temperaturas del gas de combustión de entrada y a la salida del secador fueron de

250 °C y 110 °C, respectivamente. Para lograr toda la evaporación de la solución alcalina, se ajustó un flujo de 120 ml/min (20 °C), cuya relación líquido/gas fue de 0.26 ml/l, para todas las pruebas experimentales. El tiempo de operación para cada experimento fue de 20 min. La eficiencia de remoción de CO_2 se determinó por la ecuación:

$$\eta = (C_{CO2entrada} - C_{CO2salida}) / C_{CO2entrada} \quad (1)$$

donde $C_{CO2entrada}$ y $C_{CO2salida}$ es la concentración de CO_2 a la entrada y salida de la cámara de secado.

En cuanto a la solución alcalina, está consistió de 1 Kg de NaOH y 0.5 Kg de $Ca(OH)_2$ (J.T. Baker, México), que se disolvieron en 8.5 l de agua desmineralizada, en agitación por 20 min, hasta obtener una solución con un pH de 12. La solución se dejó en reposo por 5 h.

El producto de la reacción se caracterizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de alta resolución (Joel, JFM–6701–F); y mediante difracción de rayos-X utilizando un difractómetro Rigaku (Phillips Xpert), equipado con un tubo de ánodo de Cu (30 kV, 20 mA), utilizando radiación CuKα.

2.2. Atomizadores y Parámetros de atomización

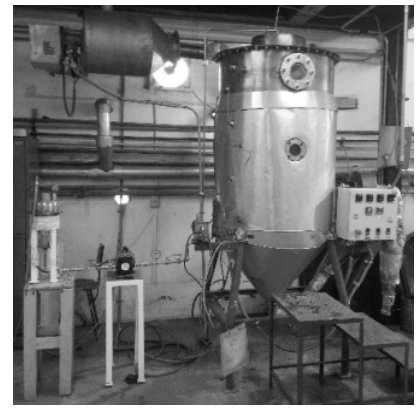
Atomizador de disco rotatorio

Se utilizó un atomizador de disco rotatorio (Figura 1c), el cual se compone de un impulsor que hace girar a alta velocidad un disco de atomización. La solución alcalina se inyecta en el centro del disco, que se desplaza en la superficie del disco, para confinarse por los alabes situados en la periferia del disco y atomizar la solución. El diseño del disco de atomización que se utilizó en los experimentos fue un disco de alabes rectangulares curvos. La velocidad de rotación del disco fue de 14,000 rpm, expulsando gotas de la solución con un diámetro entre 20 a 120 µm. En esta prueba, el flujo del gas de combustión ingresó por medio del dispersor de gas situado en el techo de la cámara de secado.

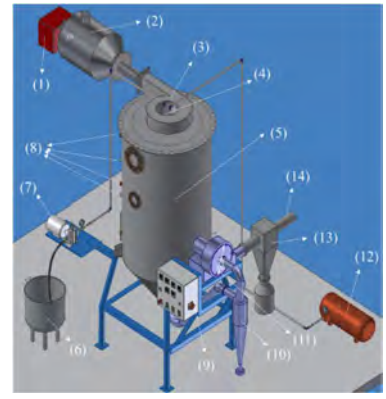
Boquilla de dos fluidos

También se utilizó una boquilla de dos fluidos con mezclado externo (Figura 1d) en la remoción de CO_2. Esta operó con la alta velocidad del gas de combustión que sale de la boquilla, creando un campo de corte, atomizando el líquido fuera de la boquilla. En la boquilla ingresó tanto la solución alcalina y una parte del flujo del gas de combustión (67 l/min); esta parte se extrajo con un compresor, para después inyectarlo en la boquilla (150 °C), con una presión de atomización de 1.1 Kg/cm^2. La segunda parte del gas de combustión (403 l/min) se suministró en la cámara de secado mediante un dispersor de gas, que genera un flujo rotacional alrededor de la boquilla.

(a)



(b)



(c) **(d)**

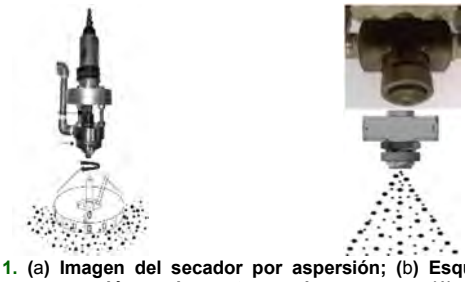


Figura 1. (a) **Imagen del secador por aspersión;** (b) **Esquema del secador por aspersión con las partes que lo componen: (1) quemador de gas L.P., (2) cámara de combustión, (3) distribuidor del gas de combustión, (4) Atomizador, (5) cámara de secado, (6) tanque de la alimentación, (7) bomba peristáltica, (8) termopares, (9) panel de control, (10) separador ciclón de partículas, (11) extractor, (12) compresor para el gas de combustión, (13) filtro bolsa y (14) salida de gases sin reaccionar;** (c) **atomizador de disco rotatorio;** (d) **boquilla de dos fluidos.**

3. RESULTADOS

3.1. Efecto del atomizador sobre la eficiencia de remoción de CO_2

La Tabla 2 se muestra las eficiencias de remoción de CO_2 alcanzadas en el secador por aspersión con los dos atomizadores utilizados. En la configuración del secador por aspersión con el atomizador de disco rotatorio, la solución absorbente de 10% NaOH + 5% $Ca(OH)_2$ y una concentración de entrada de CO_2 de 7.3 ± 0.2 %v/v, se alcanzó una eficiencia de remoción del CO_2 de 7 %. En esta prueba, se presentó un ligero escurrimiento de la solución y poco depósito de material en la parte superior de la cámara de secado, debido a la proyección de las gotas en forma horizontal por el disco de atomización. A las mismas condiciones de operación, pero utilizando la boquilla de dos fluidos, se logró un incremento en la eficiencia de remoción de CO_2 del 13.9 %. Esta diferencia de resultados se atribuye a mayor grado de atomización de la solución por la boquilla de dos fluidos.

El diámetro de las gotas de la solución generadas por el atomizador es un factor clave en la evaporación y las reacciones químicas. Cuando el diámetro de la gota es muy pequeño, la gota se evaporará rápidamente, por lo que el CO_2 no se transfiere por completo a la superficie de la gota, generando partículas sólidas que no reaccionarán con el CO_2; lo que reducirá la remoción del CO_2. Si el diámetro de la gota es muy grande, la evaporación se prolongará (existiendo escurrimientos de la solución en el secador) y existirá una menor superficie húmeda de las gotas para el contacto con el gas de combustión.

TABLA 2. Eficiencia de remoción de CO_2 en el secador por aspersión utilizando dos tipos de atomizadores.

	Composición del gas de entrada			Composición del gas de Salida			Eficiencia de remoción de CO_2
	O_2 (%v/v)	CO (ppm)	CO_2 (%v/v)	O_2 (%v/v)	CO (ppm)	CO_2 (%v/v)	
Atomizador de disco rotatorio	10.7	209	7.3	11.5	187	6.8	7 %
Boquilla de dos fluidos	11.2	263	7.2	11.6	225	6.2	13.9 %

3.2. Efecto de la temperatura de operación sobre la eficiencia de remoción de CO_2

Las temperaturas dentro de la cámara de secado se estabilizaron a los 25 min (Figura 2) sin la aspersión de la solución, después de este tiempo se llevaron a cabo las pruebas experimentales. La Figura 3 muestra los perfiles de la remoción de CO_2, donde se graficó la temperatura promedio contra el tiempo de operación con ambos atomizadores. En la operación con el atomizador de disco rotatorio (Figura 3), se puede observar que la eficiencia de remoción mínima y máxima de CO_2 fue de 5.5 y 7 %, a las temperaturas de 183 °C y 145 °C, respectivamente. Por otra parte, con la boquilla de dos fluidos, la eficiencia de remoción de CO_2 mínima fue de 10% a 182 °C y la máxima fue de 13.9% a 160 °C. Se observó que a una temperatura mayor de 160 °C, disminuyó la eficiencia de remoción de CO_2. La temperatura de operación debe controlarse, para evitar el rápido secado de las gotas de solución alcalina, ya que la absorción ocurre durante la etapa de la gota húmeda y la formación de una capa de producto sobre la superficie de la gota, debilita fuertemente la absorción y difusión del CO_2 en la gota.

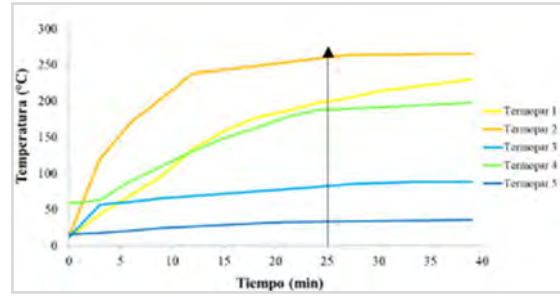


Figura 2. Perfiles de temperaturas contra el tiempo, sin la aspersión de la solución en el secador.

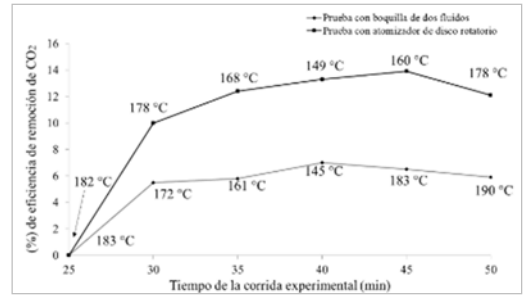


Figura 3. Eficiencia de remoción de CO_2 contra la temperatura de operación con los dos atomizadores.

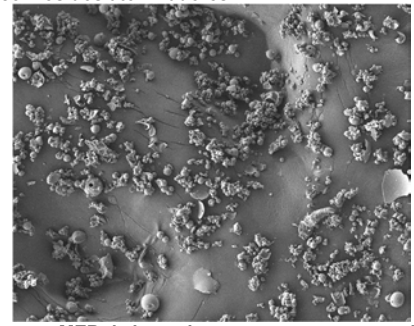


Figura 4. Imagen MEB de los polvos que se generan con la reacción

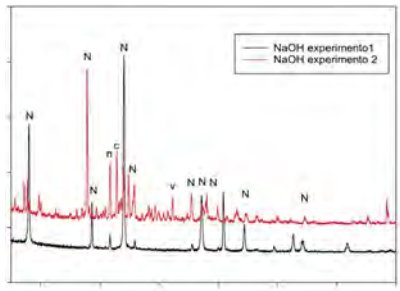


Figura 5. Análisis de DRX de los polvos generados. Experimento 1: disco de atomización. Experimento 2: boquilla. (N:$NaHCO_3$, n:Na_2CO_3, c:calcite, v:vaterite)

3.3. Análisis MEB y DRX del producto generado

Con la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), se puede observar la formación de partículas irregulares de diversos tamaños y microesferas en el polvo recolectado (Figura 4). En cambio, en la Figura 5 se muestran las reflexiones características de los carbonatos: $NaHCO_3$ y el Na_2CO_3, lo cual confirman su generación y la presencia del NaOH que no reaccionó.

Por último, en la Tabla 3 se comparan los resultados de este trabajo obtenidos con la boquilla de dos fluidos contra los resultados obtenidos por la Referencia no. 5, los cuales tienen mucha similitud; a pesar de tratarse de equipos de diferente tamaño y concentración de CO_2. También, puede notarse en la Tabla 3 que existe una relación de líquido/gas casi del doble, pero la baja eficiencia de remoción de CO_2 se debió a la absorción competitiva con los demás gases ácidos del gas de combustión.

TABLA 3. Comparación de los resultados experimentales de este trabajo v/s otros autores.

Parámetros de operación	Kavoshi *et* al., 2011, Ref. [5]	Este trabajo
Tipo de secador por aspersión.	Escala–laboratorio	Escala planta–piloto
Flujo del gas de combustión.	27 m^3/h	532 m^3/h
Flujo de la solución.	300 ml/h	9600 ml/h
Tipo de solución absorbente.	10% NaOH	10% NaOH + 5% $Ca(OH)_2$
Relación Líquido/Gas.	0.01 ml/l	0.019 ml/l
Temperatura de operación.	150 °C	160 °C
Concentración de CO_2 de entrada.	10 %v/v	7.2 %v/v
Eficiencia de remoción de CO_2.	**69 %**	**13.9 %**
Inyección del gas de combustión.	Por dentro de la boquilla	Por dentro y fuera de la boquilla
Diámetro de orificio de la boquilla.	0.5 mm	0.4 mm

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió la eficiencia de remoción de CO_2 de un gas de combustión utilizando la absorción por secado por aspersión (SDA), atomizando una solución de 10%NaOH+5%$Ca(OH)_2$ en peso, mediante un atomizador de disco rotatorio y una boquilla de dos fluidos. Con el atomizador de disco rotatorio se alcanzó una máxima remoción de CO_2 del 7 % a 145 °C; mientras que con la boquilla de dos fluidos se logró una eficiencia de remoción del 13.8% a 160 °C. Se encontró que el grado de atomización de la solución afecto significativamente la eficiencia de remoción de CO_2. Con el aumento del diámetro de gota se mejora la remoción de CO_2; sin embargo, si el diámetro de la gota es muy pequeño, la gota se evaporará rápidamente, generando partículas sólidas que no reaccionarán con el CO_2. Se notó que a una temperatura mayor de 160 °C, disminuyó la eficiencia de remoción de CO_2. El análisis de DRX mostró la formación del Na_2CO_3 producto de reacción. Finalmente, la distribución del gas de combustión dentro de la cámara de secado también podría afectar la remoción de CO_2.

REFERENCIAS

1. Hill, F.F., Zank, J., "Flue gas desulphurization by spray dry absorption", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 39 (2000), pp. 45–52.
2. Scala, F., D'Ascenzo, M., Lancia, A., "Modeling flue gas desulfurization by spray-dry absorption", *Separation and Purification Technology*, 34 (2004), pp. 143–153.
3. Tavan, Y., Hosseini, H. S., "A novel rate of the reaction between NaOH with CO2 at low temperature in spray dryer", *Petroleum*, 3 (2017), pp. 51–55.
4. Chen, J., Fang, G., Tang, J., & Liu, L., "Removal of carbon dioxide by a spray dryer", *Chemosphere*, 59 (2005), pp. 99–105.
5. Kavoshi, L., Hatamipour, M., Rahimiz, A., "Experimental Study of Reactive Absorption of Carbon Dioxide in a Lab Scale Spray Dryer", *International journal of Chemical Reactor Engineering*, 9 (2011), pp. 1–11.
6. Davis, W.T., "Air Pollution Engineering Manual", *Air and Waste Management*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000.
7. Barbosa-Cánovas, G., Ortega-Rivas, E., Juliano, P., Yan, H., "Food Powders: Physical Properties, Processing, and Functionality", *Food Engineering Series*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2005.
8. Wu, X., Yu, Y., Qin, Z., Zhang Z., "Performance of CO_2 absorption in a diameter-varying spray tower", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25 (2017), pp. 1109–1114.
9. Heebink, L.V., Buckley, T.D., Pflughoeft-Hassett, D.F., Hassett, D.J., "A Review of literature related to the use of spray dryer absorber material: Production, characterization, utilization applications, barriers, and recommendations", *Electric Power Research Institute*. University of North Dakota, Technical Report, September 2007. Website: http://www.dairynet.com/energy_resources/epri_9_07.pdf
10. Wey, M.Y., Wu, H.Y., Tseng, H.H., Chen, J.C., "Experimental testing of spray dryer for control of incineration emissions", *Journal of Environmental Science and Health*, Part A, 38 (2003), pp. 975–989.

11. Ho, C.S., Shih, S.M., Lee, C.D., "Influence of CO_2 and O_2 on the reaction of $Ca(OH)_2$ under spray-drying flue gas desulfurization conditions", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35 (1996), pp. 3915–3919.
12. Reinhold, M., Horst, C., Hoffmann, U., "Experimental and theoretical investigations of a spray dryer with simultaneous chemical reaction", *Chemical Engineering Science*, 56 (2001), pp. 1657–1665.
13. Kavoshi, L., Hatamipour, M. S., Rahimiz, A., "Kinetic modeling of reactive absorption of carbon dioxide in a spray dryer", *Chemical Engineering Technology*, 36 (2013), pp. 500–506.
14. GEA Niro brochures, Spray Drying Absorption: The easy way to clean the flue gas from waste incinerators, from GEA Niro website, 2011.
15. Guo, L., Shu, Y., Gao, J., "Present and future development of the flue gas control technology of the DeNOx in the world", *Energy procedia* 17 (2012), pp. 397–403.

September, 2023

ID: CIE2023-501

Optical design of secondary mirrors for homogenizing the concentrated solar flux on tubular solar receivers

LEOPOLDO MARTÍNEZ MANUEL, JAEL CÓRDOVA GALLEGOS, CAMILO A. ARANCIBIA BULNES

Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Priv. Xochicalco S/N, Temixco, Morelos, 62580, México

Autor de Correspondencia: Leopoldo Martínez Manuel (e-mail: leomar@ier.unam.mx).

ABSTRACT Hydrothermal processing is a widely used technique for producing bio-crude by heating an aqueous solution mixed with organic matter, subject to pressures above saturation. As an alternative to obtaining the heat input in a renewable manner, parabolic trough collectors have been proposed because they can provide the target temperature range in hydrothermal processing (200-300ºC). However, significant thermal stress can be generated over the tubular reactor walls due to the non-uniformity of concentrated flux that these technologies typically produce, which is added to the stress of high internal pressure. The present study focuses on developing secondary concentrators that can improve the flux uniformity level on the receiver tube of a parabolic trough collector. To do this, a V-shaped secondary concentrator and an elliptical concentrator are considered, whose dimensions are optimized by parametric analysis. In the optical analysis, the tube and secondary concentrator are moved near the main focus through the Monte Carlo ray-tracing method to distribute the concentrated flux properly and thus improve uniformity. Results of the optical modeling show a reduction in peak flux onto the receiver tube when V-shaped and elliptical concentrators are implemented. Furthermore, the flux uniformity over the tube walls is improved with both concentrators, presenting reduced energy losses due to shadowing and double reflections. The proposed numerical analysis provides the development of secondary concentrators with low design complexity that can reduce the thermal stress in tubular receivers for hydrothermal applications.

kEYWORDS: Secondary concentrator, flux uniformity, Monte Carlo ray tracing, Parabolic trough collector.

1. INTRODUCTION

The hydrothermal (HT) process is one of the most important methods of producing biofuel by means of biomass transformation. This process is reacted in an aqueous environment under subcritical or supercritical conditions at high temperatures and pressures in the absence of oxygen [1]. For instance, in subcritical HT liquefaction, biomass is suspended in pressurized hot water, compressed with temperatures between 200−350 ºC, and pressures up to 250 bar [2]. These operating conditions facilitate biomass decomposition and depolymerization reactions, resulting in biocrude formation [3]. However, one of the greatest challenges faced by HT technology is the high heat demand required for the aqueous suspension to reach critical operating conditions [4].

Based on the preceding, the integration of solar technologies, such as concentrating solar power (CSP) systems, has been highlighted to meet the thermal demand in HT processing sustainably [5]. Currently, the integration of CSP systems can be conducted in direct form by heating the reactor wall (tubular receiver) through concentrated irradiation or in indirect form using heat exchangers installed between the solar concentrator and the hydrothermal reactor [6]. Despite its benefits, CSP systems typically produce thermal stress on the receiver walls due to the temperature gradients induced by the non-uniform concentrated irradiance [7]. Additionally, the reactor's high-internal

pressure produces stress on its walls, subjecting them to very demanding operating conditions, and demand increased thickness. This increases thermal inertia, slowing heat transfer and reducing the reactor efficiency.

Considering that the solar reactor (tubular receiver) is the key component of photothermal conversion for HT processing, this work aims to improve the flux homogenization over the receiver tube wall. To do this, a simple secondary concentrator (SC) design is proposed to redirect the reflected solar radiation toward the side not illuminated by the primary concentrator of a PTC. This study reports the optical optimization of SCs using the Monte Carlo ray-tracing technique. A flat V-shaped concentrator and an elliptical concentrator are considered as SCs, reporting the flux uniformity level and optical efficiency achieved. Integrating CSP technology into liquefaction processes can greatly contribute to reducing heat production costs and increasing the efficiency and competitiveness of hydrothermal technology suitably and sustainably.

2. METODHOLOGY

2.1. Optical design of PTCs

Figure 1 depicts the design of a parabolic trough collector (PTC) that concentrates direct solar irradiance onto a tubular receiver installed at its focal line. Equations (1) and (2) describe the PTC geometric parameters, with focus at the origin of a coordinate system [8]; where f is the focal length, φ_{rim} is the rim angle, W_{pc} is the aperture width, and r is the maximum radius of the parabola. The present study considers two PTCs with rim angles of 80º and 45º to analyze the optical flux distribution over the tube wall. The solar receiver and glass envelope have outer diameters of 70 mm and 125 mm, respectively [9]. Table 1 describes the global parameters and optical properties of the proposed PTCs [10].

$$r = \frac{2f}{1+\cos(\varphi_{\text{rim}})} \quad (1)$$

$$W_{PC} = 4f\tan\left(\frac{\varphi_{\text{rim}}}{2}\right) \quad (2)$$

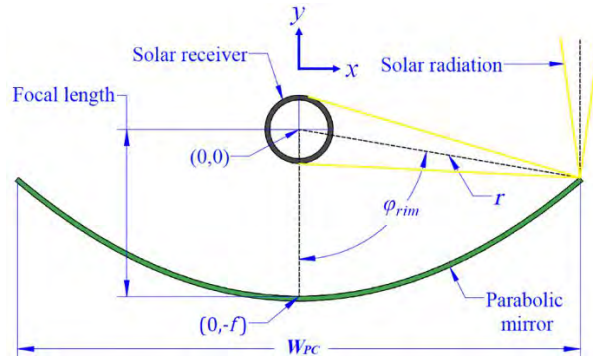


FIGURE 1. 2D scheme with the main design parameters of a PTC having a tubular receiver on its focus.

TABLE 1. Global parameters of PTCs utilized as the primary concentrator.

Parameter	PTC-80	PTC-45
PTC aperture width W_{pc} (mm)	5739.4	2833.22
PTC length L (mm)	6	6
Focal point f (mm)	1710	1710
Half rim angle (º)	80	45
Receiver diameter D (mm)	70	70
Specular reflectance	0.96	0.96
Glass cover transmittance	0.97	0.97
Receiver absorptance	1	1

2.2. Elliptical concentrator design

The design of an elliptical secondary concentrator (ESC) is considered to increase the flux uniformity level over the tubular receiver. An ellipse is a closed curve whose focal points, F_{e1} and F_{e2}, are equidistant from its center along its major semiaxis a, see Figure 2a. To define the geometry of an ellipse, its semiaxes a and b must be considered, which are related to the distance c by means of Equation (3). The distance c is defined symmetrically over the optical axis from the center of the ellipse to one of its foci, as shown in Figure 2a, while the focal length of the ellipse, f, is defined as the distance that separates its foci, that is, twice the distance c.

$$c = \sqrt{a^2 - b^2} = f/2 \quad (3)$$

To optimize the ESC, A parametric analysis is carried out, modifying the geometrical parameters of the ellipse, such as the focal length f, which depends on the semi-axes a and b. Another important parameter varied is the truncation height of the ellipse h, see Figure 2a.

2.3. V-shaped concentrator design

In addition to the ESC, a V-shaped concentrator (VSC) is considered to improve flux uniformity. As can be seen from Figure 2b, the VSC consists of two symmetrical facets. W_v is the width of a single facet, θ_v is the facet tilt angle, d_1 is the vertical distance between the origin (PTC focus) and the

nearest point to the VSC, and d_2 is the distance from the origin to the center of the receiver; the same applies for the ESC. In the parametric study d_2 is also modified to assess its effect on flux uniformity. This downwards displacement of the receiver allows some rays to spill, reach the SC, and be redirected toward the upper part of the receiver. Hence, out-of-focus receiver positions are selected according to the percentage of energy the receiver intercepts before reflection on the secondary mirror, where 50% is the minimum energy allowed over the receiver's lower zone.

To perform the optimization of the SCs, different configurations are evaluated in the parametric analysis, verifying in each design the best result in terms of efficiency and flux uniformity through Equations (4) and (5), respectively; where Q_{in} is the incident power on the PTC aperture, Q_{abs} is the absorbed power on the receiver, σ_q is the standard deviation of the flux distribution and $\bar{q}$ is the mean flux intercepted by the receiver tube [11].

$$\eta = \frac{Q_{abs}}{Q_{in}} \tag{4}$$

$$U = 1 - \frac{\sigma_q}{\bar{q}} \tag{5}$$

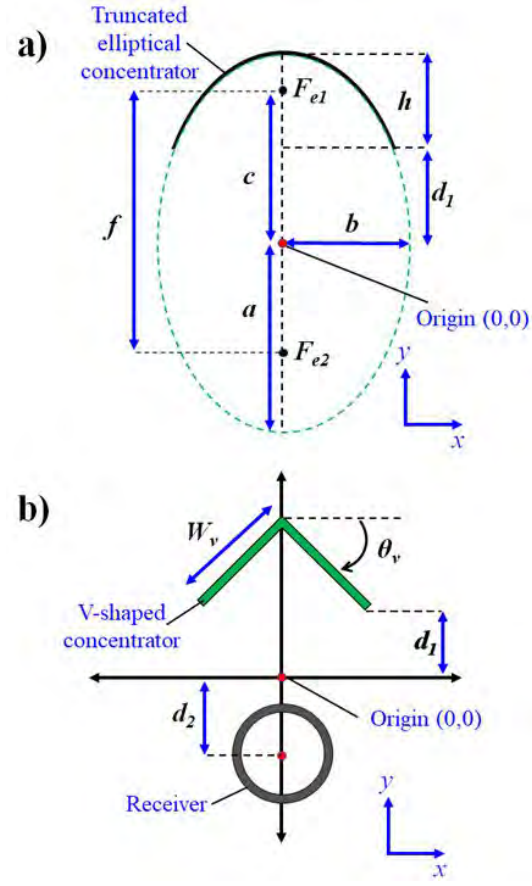


FIGURE 2. 2D cross section of the proposed secondary concentrators: a) elliptical; b) V-shaped.

2.4. Ray tracing analysis

In the present study, the free license Software, Tonatiuh, is implemented as the main tool to perform the optical analysis of the elliptical and V-shaped concentrator designs. The Tonatiuh Software uses the Monte Carlo ray tracing technique, a statistical method that generates solar rays over the optical system under study, emulating the behavior of solar concentration systems [12].

To perform the ray-tracing analysis, 1000 W/m^2 direct normal irradiance was considered on the PTC surface. The CSR 0.2 sun shape was considered, with 15×10^5 rays per simulation run. Regarding the optical properties, a specular reflectance of 0.96 was used for the primary and secondary mirrors, giving a global reflectance coefficient of 0.92. Furthermore, the transmittance of the glass envelope is set to 0.97, and the receiver tube absorptance is set to 100%. Besides, the slope error is configured at 2.5 mrad and 0.5 mrad

for the concentrator reflectance and glass cover transmittance, respectively.

3. RESULTS

Table 2 shows the best elliptical mirror designs found on the parametric analysis. From Table 2, it must be taken into account that the PTC focal point is in the origin of the coordinate system (0,0); i.e., values of d are positive above the origin and negative below it, see Figure 2b. In designs 1, 2, and 3, the height h is truncated at 45, 40, and 55 mm, respectively, to allow a larger number of rays to reach the upper part of the SC without obstructing the truncation zone. As a result of the analysis, when the 70 mm diameter receiver tube is moved 50 mm below the focus of the PTC-80, the efficiency drops 50% (without SC); the same percentage of efficiency is reached at 80 mm below the focus with the PTC-45. Then, the best results of flux homogenization are obtained for ESCs with focal lengths between 100 mm and 140 mm for both PTC cases, owing to the fact that the receiver upper zone slightly coincides with the PTC focus, while the F_{e2} of the ellipse can coincide with the receiver lower zone.

TABLE 2. Global parameters of the best candidates of ESC for flux homogenization for PTC-80 and PTC-45.

Parameter	Design 1	Design 2	Design 3
a (mm)	106.3	100	100
b (mm)	80	86.6	80
c (mm)	70	50	60
f (mm)	140	100	120
h (mm)	45	40	55
$d_1$80 (mm)	31.5	30.8	22
$d_2$80 (mm)	-40	-41	-38.5
$d_1$45 (mm)	31.5	40	22
$d_2$45 (mm)	-65	-75	-64.7

Table 3 shows the VSC designs obtained from the parametric analysis for the PTC-80 and PTC-45. In this case, only a single design was obtained for each PTC, since the parameters W_v and θ_v are directly related to each other and together provide a single maximum value of efficiency and uniformity for a PTC; in the case of ESCs, they can provide different efficiencies and uniformities for the same width b and length a.

TABLE 3. Global parameters of the best candidates of VSC for flux homogenization for PTC-80 and PTC-45.

Parameter	VSC-80	VSC-45
W_v (mm)	85	60
θ_v (º)	39	24.63
d_1 (mm)	5	53
d_2 (mm)	-49	-70

3.1. Analysis with the PTC of 80º rim angle

Figure 3a compares the theoretical flux distribution with the conventional PTC-80 and the proposed ESC and VSC designs. In all the analyzed cases, the peak flux is reduced by up to 51.8%, from 55.05 kW/m^2 to 26.49 kW/m^2, and the concentrated irradiance is distributed more evenly over the receiver tube. Figure 3b compares flux uniformity and efficiency, showing a substantial improvement in uniformity with values up to 89%. Out of the four proposed SC designs, the most balanced in efficiency and uniformity is ESC Design 3, which dimensions are described in Table 2. This design provides only 1.6% less efficiency than the normal PTC-80 but improves uniformity up to 90.6%. The VSC provides 1.3% more flux uniformity compared with the ESC design 3 but offers 11.2% lower efficiency compared to the conventional PTC.

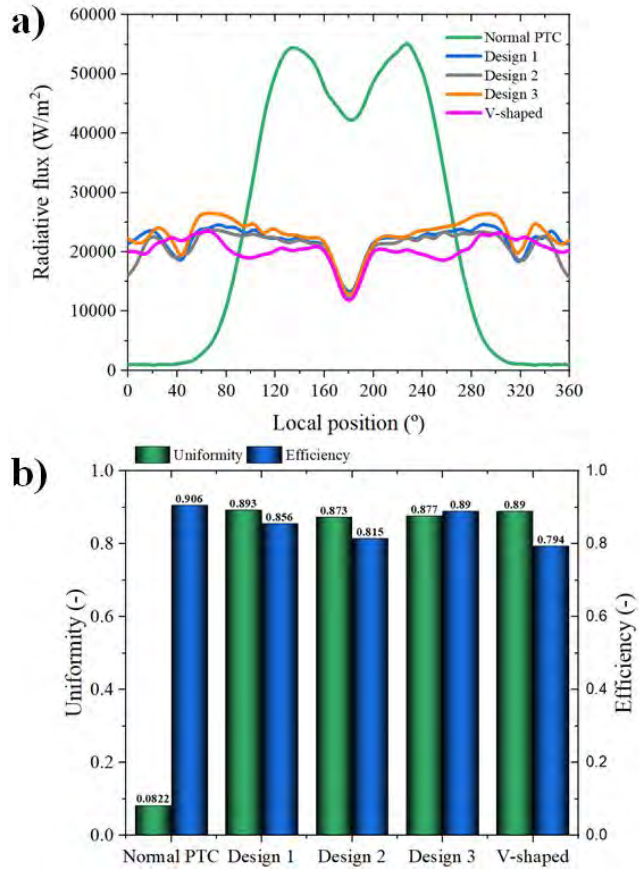


FIGURE 3. a) Comparison of the estimated flux distribution using the designs of ESC and VSC, in addition to the conventional PTC-80; b) comparison of uniformity and efficiency.

3.2. Analysis with the PTC of 45º rim angle

Figure 4a shows the theoretical flux distributions over the receiver tube obtained with the three different ESCs and VSC designs, compared with the PTC-45 without SC. A decrease in peak flux and its distribution is found over most of the areas of the receiver. However, in addition to the flux valley caused by the shadow of the tube and SCs at 180º, two symmetrical valleys can be seen in the 50º and 300º zones on the receiver that both the PTC and the SCs are unable to cover. Figure 4b shows the comparison of flux uniformity and efficiency, showing slightly different results for the SCs. In this case, the highest flux uniformity is provided by the ESC design 2 with 70.6%, only 0.5% more uniformity than the VSC. However, this design presents the lowest estimated efficiency of the 4 SCs with 83.1%. In this case, the VSC provides a good balance between efficiency and uniformity, with uniformity of 70.1% and efficiency of 86%, only 4.1% less efficiency than the PTC-45 without SC.

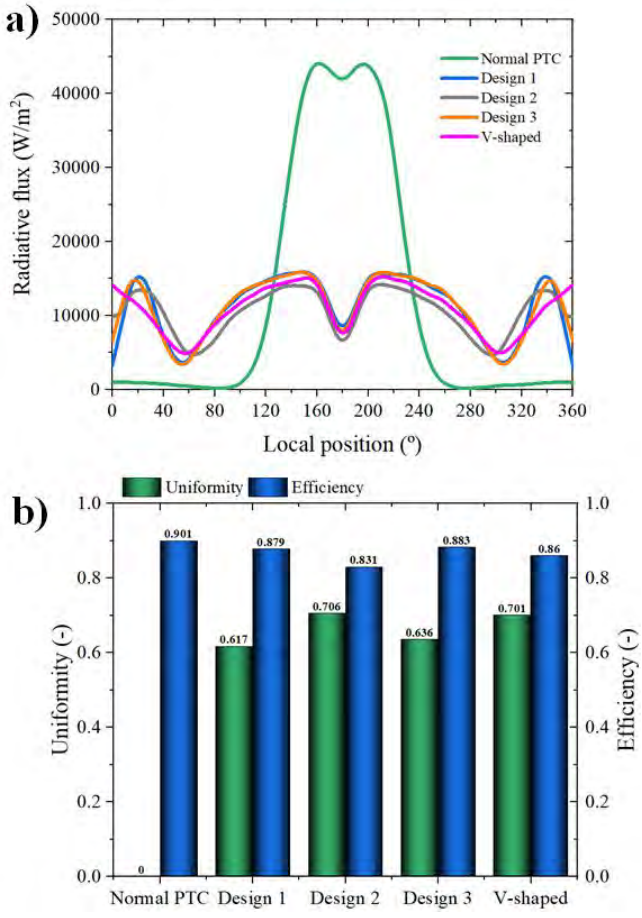


FIGURE 4. a) Comparison of the estimated flux distribution using the designs of ESC and VSC, in addition to the conventional PTC-45; b) comparison of uniformity and efficiency.

4. CONCLUSIONS

In the present study, the solar flux homogenization over the tubular receiver of different PTCs was theoretically demonstrated by employing different geometries of SCs, potentially implying a reduction of thermal gradients and deceleration in material failure. In the case of the PTC-80, the best result was obtained with the ESC design 3, achieving an efficiency of 89% and uniformity of 87.7%. On the other hand, the best result for the PTC-45 was obtained with the V-shaped concentrator, providing efficiency of 86% and uniformity of 70.1%. Based on the outcomes, a PTC with an 80º rim angle and an elliptical mirror is estimated to be a potential candidate for integrating hydrothermal processes due to the higher input power and flux uniformity. However, manufacturing the design of two flat, symmetrical facets can be more convenient than an elliptical surface. In this sense, in future works, the optical analysis will be carried out with different PTCs and faceted ESCs designs that can be adapted to the input power conditions required for hydrothermal processes.

REFERENCES

[1]. T. Kan and V. Strezov, *Hydrothermal Processing of Biomass. In Biomass Processing Technologies* (pp. 168-189). 1st edition (2014). ISBN: 9780429153662.

[2]. D. Xu, G. Lin, S. Guo, S. Wang, Y. Guo, and Z. Jing, *Catalytic hydrothermal liquefaction of algae and upgrading of biocrude: A critical review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 97, 103-118 (2018). 10.1016/j.rser.2018.08.042.

[3]. D. Castello, M.S. Haider, and L.A. Rosendahl, *Catalytic upgrading of hydrothermal liquefaction biocrudes: Different challenges for different feedstocks*. Renewable Energy, Vol. 141, pp. 420–430 (2019). 10.1016/j.renene.2019.04.003.

[4]. J. Córdova-Gallegos, *Análisis de un concentrador solar secundario para un canal parabólico con receptor circular*. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México. (2022).

[5]. A. Giaconia, G. Caputo, A. Ienna, D. Mazzei, B. Schiavo, O. Scialdone, and A. Galia, *Biorefinery bprocess for hydrothermal liquefaction of microalgae powered by a concentrating solar plant: A conceptual study*. Applied Energy, 208, 1139-1149 (2017). 10.1016/j.apenergy.2017.09.038.

[6]. A. Ayala-Cortés, P. Arcelus-Arrillaga, M. Millan, C. C. Arancibia-Bulnes, P. J. Valadés-Pelayo, and H. I. Villafán-Vidales, *Solar integrated hydrothermal processes: A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 139, art. 110575 (2021). 10.1016/j.rser.2020.110575.

[7]. M. B. Venkataraman, C. A. Asselineau, A. Rahbari, and J. Pye, *Modelling of a 50 MWth on-sun reactor for SCWG of algae: Understanding the design constraints.* In AIP Conference Proceedings (Vol. 2126, No. 1, p. 180017). AIP Publishing LLC (2019). 10.1063/1.5117697.

[8]. Kalogirou, S. A., *Solar energy engineering: processes and systems*. Academic press (2013).

[9]. SCHOTT Solar CSP GmbH, *Data sheet PTR®70 Receivers*, Mainz: s.n (2013).

[10]. D. Canavarro, J. Chaves, and M. Collares-Pereira, *A novel Compound Elliptical-type Concentrator for parabolic primaries with tubular receiver*. Solar Energy, 134, 383-391 (2016). 10.1016/j.solener.2016.05.027.

[11]. X. Y. Tang, W. W. Yang, Y. Yang, Y. H. Jiao, and T. Zhang, *A design method for optimizing the secondary reflector of a parabolic trough solar concentrator to achieve uniform heat flux distribution*. Energy, 229, 120749 (2021). 10.1016/j.energy.2021.120749.

[12]. D. Jafrancesco, J. P. Cardoso, A. Mutuberria, E. Leonardi, I. Les, P. Sansoni, F. Francini, and D. Fontani, *Optical simulation of a central receiver system: Comparison of different software tools*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 94, 792-803 (2018). 10.1016/j.rser.2018.06.028.