



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – PROCESOS Y USO EFICIENTE DE LA ENERGÍA

OPTIMIZACIÓN ENERGÉTICA Y DE SEGURIDAD
DE PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO NUCLEAR

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ALEXANDER MENDOZA ACOSTA

TUTOR PRINCIPAL
DR. JUAN LUIS FRANÇOIS LACOUTURE, FACULTAD DE INGENIERÍA
COMITÉ TUTOR
DRA. CECILIA MARTÍN DEL CAMPO MÁRQUEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA
DR. SERGIO ALBERTO GAMBOA SÁNCHEZ, INSTITUTO DE ENERGÍAS
RENOVABLES
M.I. ISAIAS ALEJANDRO ANAYA DURAND, FACULTAD DE QUÍMICA
M.C. PAMELA FRAN NELSON EDELSTEIN, FACULTAD DE INGENIERÍA

MÉXICO, D. F. ENERO 2015

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda
Secretario: Dra. Cecilia Martín Del Campo Márquez
1 er. Vocal: Dr. Juan Luis Francois Lacouture
2 d o. Vocal: Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez
3 er. Vocal: Dr. Hernando Romero Paredes Rubio

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: México, D.F.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Juan Luis Francois Lacouture



FIRMA

Agradecimientos

Quisiera dedicar la finalización de esta Tesis Doctoral a Dios y a todas aquellas personas que me han acompañado y facilitado su apoyo, consejo y ánimo a lo largo de este proceso, sin las cuales no hubiera sido posible lograr este objetivo.

Agradezco, a mi amada esposa, Jenny Elizabeth Medina, por su incomparable mezcla de paciencia, comprensión, cariño y sentido del humor. Deseo seguir por siempre a tu lado, acompañándote en tus proyectos tal como tú lo has hecho conmigo. Seguimos caminando juntos.

A mis hijos, Fernando y Alejandro Mendoza, quienes siempre me hacen sentir feliz, dándome aliento para continuar con mis proyectos y fuerza para avanzar en la vida.

Un agradecimiento especial a mis padres, Laureano Mendoza y Yolanda Acosta, por su eterna entrega y capacidad para mantener la ilusión por una meta alcanzable y porque han sido una indudable referencia y guía durante estos años.

A ti Anita, por todas esas horas que aún estando cansada me ayudaste con mis hijos para lograr esta meta.

Deseo agradecer a mi director de tesis, Dr. Juan Luis François Lacouture, no sólo por ofrecerme sus valiosos conocimientos y experiencia profesional, sino también por animarme y alentarme en cada una de las fases de la investigación, en especial cuando más lo requería. Siempre le estaré agradecido.

Hago extensivos estos agradecimientos a los miembros de mi comité tutor y a los miembros del jurado por ayudarme y orientarme en el desarrollo de esta investigación.

Agradezco a la Dra. Cecilia Martín del Campo por su apoyo y orientación en el área técnico-económica además de sus palabras de motivación y aliento; al Dr. Enrique Bazúa por fomentar mi interés en la ingeniería y guiarme en el campo de la termodinámica aplicada; al Dr. Sergio Gamboa por sus valiosos consejos y aportes técnicos en los reportes semestrales; a la M.C. Pamela Nelson por su enseñanza y orientación en el campo del análisis probabilístico de seguridad (mismo que me ha dado muchas satisfacciones); al M.I. Alejandro Anaya por sus valiosas contribuciones al campo de la ingeniería, y por enseñarme que es importante ser un excelente ingeniero, pero que es más importante ser una excelente persona; y al Dr. Hernando Romero por sus valiosas aportaciones a esta tesis.

Igualmente, al Ing. Hildeberto Hernández Frías y a la M.C. Claudia Alarcón Valdés del Instituto Tecnológico de los Mochis por el apoyo en la realización de esta tesis. Gracias por su entusiasmo y buena disposición.

Finalmente, agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo otorgado para la realización de esta investigación.

Desde estas páginas, un recuerdo muy especial para todos y todas.

¡Gracias!

A mi esposa y mis hijos

"Se puede vivir dos meses sin comida y dos semanas sin agua, pero sólo se puede vivir unos minutos sin aire. La tierra no es una herencia de nuestros padres, sino un préstamo de nuestros hijos. El amor es la fuerza más grande del universo, y si en el planeta hay un caos medioambiental es también porque falta amor por él. Hay suficiente en el mundo para cubrir las necesidades de todos los hombres, pero no para satisfacer su codicia. "

Mahatma Gandhi

Optimización Energética y de Seguridad De Procesos de Producción de Hidrógeno Nuclear

Índice

Introducción	1
1 Producción de Hidrógeno Nuclear	4
1.1 Concepto de Hidrógeno Nuclear.....	4
1.1.1 Materia prima.....	6
1.1.2 Planta química para producir hidrógeno (Proceso)	8
1.1.3 Sistema de aprovechamiento de energía nuclear.....	9
1.1.4 Sistema de transferencia de calor nuclear a energía de proceso (interconexión nuclear-química)	10
1.2 Tecnologías para la producción de hidrógeno nuclear	11
1.2.1 Electrólisis de Alta Temperatura	12
1.2.2 Ciclo Azufre – Iodo	16
1.2.3 Ciclo híbrido.....	22
1.2.4 Ciclo UT-3	24
1.2.5 Ciclos de la familia del Cloro.....	25
1.3 Acotación de la investigación.....	28
2 Modelado termodinámico	30
2.1 Relaciones fundamentales	30
2.2 Modelado para helio	34
2.2.1 Modelado termodinámico de helio	35
2.2.2 Validación de modelo con datos experimentales.....	37
2.2.3 Validación en proceso GTMHR.....	39
2.3 Modelos para ácido sulfúrico.....	46
2.3.1 Enfoques de modelación de ácido sulfúrico	46
2.3.2 Modelación en simulador de procesos	47
2.3.3 Modelación basada en interpolación de datos experimentales.....	49
2.3.4 Modelación basada en teoría y datos experimentales	55

3	Circuitos de Helio	65
3.1	Modelo de circuito de helio	65
3.1.1	Definición del sistema	65
3.1.2	Requerimientos de Energía no Térmica en Planta Azufre Iodo.	67
3.1.3	Diseño de sistema de circulación de Helio SCH.....	70
3.1.4	Comparación de opciones	81
3.1.5	Conclusiones.....	88
4	Sistemas de ácido sulfúrico	90
4.1	Concentración tipo flash	90
4.1.1	Simulación de costo mínimo para un sistema.....	96
4.1.2	Conclusiones del sistema de concentración isobárico.....	99
4.2	Destilación a vacío de ácido sulfúrico	100
4.3	Modelado de reactores tipo bayoneta	103
4.3.1	Optimización energética	109
5	Análisis Probabilístico de Operatividad: Metodología para mejora económica a través de la paralelización de plantas de proceso	111
5.1	Análisis probabilístico de operatividad	112
5.1.1	Concepto de operatividad.....	112
5.1.2	Necesidad operativa.....	113
5.1.3	Factores para el análisis probabilístico de operatividad	114
5.1.4	Incremento de nivel de operatividad	115
5.2	Paralelización	115
5.2.1	Efectos económicos de la paralelización.....	116
5.3	Metodología para la mejora económica	119
5.3.1	Requerimiento previo a la aplicación de la metodología.....	119
5.3.2	Algoritmo MEP	119
5.4	Caso de estudio en producción de hidrógeno nuclear	122
5.5	Conclusiones.....	125
6	Conclusiones	127
	Trabajos citados	129

Índice de figuras

Figura 1. Producción de Hidrógeno Nuclear	4
Figura 2. Factores que amenazan al medio ambiente	6
Figura 3. Reactor VHTR con turbogenerador y cambiador de calor intermedio	11
Figura 4. Electrólisis alcalina de agua.....	12
Figura 5. Eficiencia de producción de H ₂ Vs Temperatura en electrólisis.....	13
Figura 6. Electrolizador para EAT	14
Figura 7. Fases producidas en reacción Bunsen (57)	17
Figura 8. Reactor Bunsen a contracorriente	18
Figura 9. Reactor de descomposición tipo bayoneta.....	19
Figura 10. Equilibrio ternario HI-I ₂ -H ₂ O a 22 bar.....	19
Figura 11. Electrolizador de dióxido de azufre despolarizado	22
Figura 12. Proceso UT3.....	24
Figura 13. Ciclo Cu-Cl de 5 pasos.....	27
Figura 14 Circuitos de Helio	34
Figura 15 Desviación de la idealidad para helio	36
Figura 16 Planta GT-MHR Tipo (112).....	40
Figura 17 Eficiencia global de un sistema GT-MHR vs relación de compresión.....	42
Figura 18 Comparación de eficiencia calculada por modelo propio Vs curvas reportadas por General Atomics.....	43
Figura 19 Diagrama de Flujo GT-MHR.....	44
Figura 20 Equilibrio líquido vapor de ácido sulfúrico.....	48
Figura 21 Selección del modelo termodinámico en Aspen Plus	48
Figura 22 Comparación de interpolación lineal Vs cuadrática.....	51
Figura 23 Diagrama “Entalpía Concentración”	52
Figura 24 Función de entalpía de soluciones de ácido sulfúrico.....	52
Figura 25 Ejemplo de cálculo de entalpía con funciones programadas en Excel.....	53
Figura 26 Diagrama Presión-Concentración-Temperatura para ácido sulfúrico	54
Figura 27 Energía de disolución de ácido sulfúrico (116).....	59
Figura 28 Parámetros para el modelo de entalpía de ácido sulfúrico	60
Figura 29 Validación del modelo para entalpía de ácido sulfúrico	62
Figura 30 Modelado de presión de equilibrio para ácido sulfúrico	64
Figura 31 Simulación de GT-MHR en Aspen Plus	67
Figura 32 Sistemas de circulación de helio VHTR-SI.....	71
Figura 33 Sistemas de circulación de helio VHTR-Sección Eléctrica (HTE).....	71
Figura 34 Turbo-compresión en circuito primario TCP	72
Figura 35 Turbo-compresión en circuito secundario TCS	76
Figura 36 Turbo-compresión con electricidad externa	79
Figura 37 Eficiencia de calor transferido	82
Figura 38 Incremento en el costo nivelado por kilogramo de hidrógeno.....	86
Figura 39 Composición de costos incrementales TCP.....	87

Figura 40 Costos incrementales de equipo y operativos para TCP	88
Figura 41 Sección de concentración descomposición de ácido sulfúrico	90
Figura 42 Demanda energética e inversión anualizada Vs No. de etapas de separación.....	96
Figura 43 Costo total anualizado Vs No. de etapas de separación	97
Figura 44 Destilación de ácido sulfúrico a partir de interpolación de datos experimentales.....	100
Figura 45 Simulación de destilación en 4 etapas de destilación de ácido sulfúrico	101
Figura 46 Reporte de simulación de destilación a vacío de ácido sulfúrico en Aspen Plus	101
Figura 47 Resultados de flujo por componente en fondos de destilación de ácido sulfúrico	102
Figura 48 Sistema genérico Líquido-Vapor	103
Figura 49 Comportamiento térmico reportado del reactor bayoneta	106
Figura 50 Comportamiento calculado del reactor bayoneta	106
Figura 51 Reactor tipo bayoneta analizado	107
Figura 52 Pantalla de simulación del reactor tipo bayoneta.....	108
Figura 53 Perfil de concentración Vs T, fase líquida	108
Figura 54 Perfil de concentración H_2SO_4 y SO_3 en fase gas Vs T	109
Figura 55 Demanda neta de energía térmica por mol de SO_2 producido	109
Figura 56 Impacto de la confiabilidad sobre la producción (134).....	114
Figura 57 Sistema no paralelizado	116
Figura 58 Sistema paralelizado simple	116
Figura 59 Sistema paralelizado compuesto	116
Figura 60 Límite económico para el aumento de operatividad	120
Figura 61 Algoritmo MEP	121
Figura 62 Sistema preliminar de descomposición de ácido sulfúrico	123
Figura 63 Reconfiguraciones propuestas al sistema preliminar	124

Índice de tablas

Tabla 1 Entalpía del Helio, Reportada Vs Calculada.....	38
Tabla 2 Entropía del Helio, Reportada Vs Calculada.....	38
Tabla 3 Eficiencia del sistema GTMHR con 95% de efectividad del recuperador de calor	42
Tabla 4 Balance de energía GT-MHR.....	44
Tabla 5 Ejemplo de tabulación de funciones de 2 parámetros.....	49
Tabla 6 Uso de funciones de interpolación.....	49
Tabla 7 Fuentes de información experimental en sistemas de ácido sulfúrico	50
Tabla 8 Parámetros calculados para soluciones de ácido sulfúrico	55
Tabla 9 Parámetros para cálculo de presión total sobre soluciones de ácido sulfúrico	56
Tabla 10 Parámetros para cálculo de presión parcial de agua sobre soluciones de ácido sulfúrico	56
Tabla 11 Parámetros para cálculo de presión parcial de H ₂ SO ₄ sobre soluciones de ácido sulfúrico	57
Tabla 12 Parámetros para cálculo de presión parcial de SO ₃ sobre soluciones de ácido sulfúrico ..	57
Tabla 13 Comparación de entalpía en exceso del sistema de ácido sulfúrico – Calculada Vs Reportada.....	61
Tabla 14 Parámetros de planta VHTR-SI	66
Tabla 15 Requerimientos de potencia mecánica para equipos en planta VHTR-SI tipo	69
Tabla 16 Resultados de Simulación de sistema TCP	75
Tabla 17 Resultados de simulación de sistema TCS.....	78
Tabla 18 Resultados de simulación sistema EE	80
Tabla 19 Eficiencias de calor transferido por los sistemas de circulación de helio.....	81
Tabla 20 Costo base de equipos en sistemas de circulación de helio.....	84
Tabla 21 Factores de escala para costo de equipos de proceso	84
Tabla 22 Costos del sistema Vs número de etapas de concentración isobárica.....	95
Tabla 23 Selección del número óptimo de etapas para concentración flash	98
Tabla 24 Análisis MEP del sistema	125

Lista de acrónimos

A/P	Anualización de valor presente
APO	Análisis probabilístico de operatividad
CC	Costo combinado
CD	Costo diferencial
CE	Costo de energía eléctrica
CEq	Costo del equipo
CET	Costo de energía térmica
CFN	Costo fijo nivelado
CP	Circuito primario
CPr	Capacidad de producción
CS	Circuito secundario
DAS	Descomposición de ácido sulfúrico
DFP	Diagrama de flujo de proceso
DOE	Departamento de energía de Estados Unidos de América
DTI	Diagrama de tuberías e instrumentación
EAT	Electrólisis de alta temperatura
EE	Energía eléctrica externa
F	Flujo volumétrico
GA	General Atomics
GEI's	Gases efecto invernadero
GT-MHR	Turbina de gas - Reactor modular de helio
IHX	Cambiador de calor intermedio
INERI	International Nuclear Energy Research Initiative
L	Factor de disponibilidad de planta

LMTD	Diferencia media logarítmica de temperatura
MEP	Mejora económica de proceso
MMUSD	Millones de dólares de Estados Unidos de América
MP	Materia prima
NP	Potencia mecánica neta requerida
NRTL	Non random two liquid
PET	Precio unitario de energía térmica
PEE	Precio unitario de energía eléctrica
RN	Reactor nuclear
SDE	Electrolizador de dióxido de azufre despolarizado
SEAS	Simulador, basado en datos experimentales, de ácido sulfúrico
S-I	Azufre - Iodo
SRH	Sistema de circulación de helio
SRNL	Savannah River National Laboratory
TCP	Turbo-compresión en circuito primario
TCS	Turbo-compresión en circuito secundario
USC	Universidad de Carolina del Sur
USD	Dólares de Estados Unidos de América
VHTR	Very High Temperature Reactor
WR	Potencia requerida en planta

Introducción

Desde principios del siglo XX y hasta la actualidad, la mayor parte de la demanda energética mundial ha sido cubierta con el consumo de combustibles fósiles, provocando un incremento gradual, pero sostenido, del contenido de dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero en la atmósfera.

La emisión de gases nocivos para el medio ambiente, ha estado históricamente relacionada con el aumento en el consumo energético mundial, el cual a su vez ha sido impulsado por los grandes descubrimientos científicos y tecnológicos, por medio de dos efectos actuando en sinergia; por un lado, dichos descubrimientos han permitido incrementar la expectativa de vida, acelerando el crecimiento poblacional, y por otro han intensificado el uso de energía per cápita en las actividades cotidianas.

Adicionalmente, la falta de planeación funcional de las grandes ciudades y la poca o nula preocupación de millones de personas por el medio ambiente, han incrementado en las últimas décadas la concentración de componentes contaminantes en la atmósfera, tanto en el panorama local como en el global. Produciendo un aumento comprobado en la temperatura global, relocalización de microclimas, mayor incidencia de enfermedades pulmonares y aumento en la fuerza de fenómenos meteorológicos, como tormentas y huracanes.

Los efectos anteriores implican la reducción en la calidad de vida de las personas que habitan en las regiones afectadas y en las que consumen o comercian productos desde o hacia dichas regiones.

Ante lo negativo del actual panorama climatológico-energético, es necesario reducir el consumo de combustibles fósiles en el corto y mediano plazo, ya sea fomentando las acciones de ahorro de energía o sustituyendo parcialmente a los combustibles fósiles por otros más limpios.

La energía solar, la eólica y la hidráulica han sido implementadas con gran aceptación en la última década, logrando, de manera efectiva, la disminución de emisiones contaminantes en plantas de generación de energía eléctrica. Sin embargo, la aplicación del principio de Liebig, conocido también como la "Ley del Mínimo", a los sistemas energéticos, impone una restricción a la reducción en el consumo mundial de productos derivados del carbón y del petróleo, toda vez que la mayoría de los vehículos en el mundo están diseñados para utilizar diesel o gasolina y no pueden utilizar otros combustibles sin modificaciones mayores.

Para superar la "Ley del mínimo", es necesario desarrollar nuevas opciones que sean capaces de proporcionar energía a los procesos cotidianos, como la necesidad de movilización personal, reduciendo la contaminación al medio ambiente. Una forma de lograrlo es impulsar la producción de combustibles alternativos y el crecimiento de un mercado automotor que utilice estos nuevos portadores energéticos.

Con la finalidad de colaborar en la reducción de la contaminación atmosférica, en la presente investigación doctoral, desarrollo técnicas, herramientas de cálculo y metodologías de bajo costo, que incrementan la factibilidad energética y económica de los procesos de producción de un portador energético prácticamente libre de emisiones de gases de efecto invernadero: “el hidrógeno nuclear”.

Estas metodologías están orientadas a la optimización energética, económica y de seguridad de los procesos acoplados a reactores nucleares de alta temperatura, que emplean agua como materia prima en ciclos termoquímicos. Debe mencionarse que no sólo se efectúa el estudio de optimización a distintas secciones y tecnologías, también se genera, como se ha mencionado antes, un conjunto de ecuaciones, parámetros, herramientas y software que tienen como objetivo facilitar a otros investigadores el análisis de este tipo de procesos, sin la necesidad de emplear programas especializados de alto costo económico.

De hecho, una de las premisas en la presente investigación, es la de emplear algoritmos propios para todas y cada una de las secciones desarrolladas, obteniendo con ello la capacidad de prescindir de programas de computo con elevados costos de adquisición y licencia en los análisis posteriores. Todos los datos, análisis, tablas y gráficos presentados en esta tesis fueron generados usando como plataforma Microsoft Excel®.

El uso de programas especializados se limitó únicamente a la generación de datos para comparación, con los datos generados por programas y modelos propios del autor y el comité tutor.

De los distintos tipos de procesos, se realizó un mayor estudio en aquellos que llevan a cabo la descomposición térmica de la molécula de agua, debido a su alta eficiencia teórica, producto de la transferencia directa, a altas temperaturas, de energía térmica a procesos.

La oportunidad de realizar optimización energética deriva de el estudio real de estos procesos, pues al considerar todos los factores involucrados, se puede anticipar la reducción de eficiencia (comparada a la teórica) por la incompatibilidad entre secciones para la integración térmica, al igual que por la dificultad de concentrar y descomponer las sustancias involucradas.

Adicional a la reducción de eficiencia en procesos reales, también se presenta la oportunidad de mejora en la parte de seguridad al anticipar posibles problemas y accidentes, ya que estos procesos involucran altas temperaturas y materiales sumamente corrosivos, tóxicos e incluso explosivos.

Los motivos principales por los que elegí estudiar este tipo de procesos químicos acoplados a reactores nucleares (nucleo-químicos), son: desde el punto de vista energético, porque es posible aprovechar directamente la energía térmica de reactores nucleares, sin la necesidad de transformarla a electricidad; y desde el enfoque ambiental, debido a que se reducen en gran medida las emisiones de gases de efecto invernadero, comparando con procesos acoplados a combustibles fósiles.

En lo relativo a la integración de los dos tipos de plantas, la nuclear y la química, el análisis de interconexiones y operatividad es complejo, tomando en cuenta que no existen diseños propuestos para la operatividad eficiente y segura de estos complejos tipo nucleo-químico. Llamados así en esta tesis, debido a la aplicación conjunta de procesos de origen nuclear y químico.

En el primer capítulo se definen los conceptos principales de la producción de hidrógeno nuclear, definiendo las secciones genéricas de los complejos nucleo-químicos orientados a producir este combustible. Se describen cinco de los principales procesos de producción, elegidos por la abundante cantidad de datos técnicos de cada uno de ellos y por la presencia frecuente de sus representantes en los congresos internacionales de producción de hidrógeno nuclear. Al final del primer capítulo se realiza el acotamiento del alcance de esta investigación doctoral definiendo las secciones que fueron estudiadas con mayor detalle.

El segundo capítulo constituye la base para la modelación termodinámica de los sistemas seleccionados, sistemas de transferencia de calor nuclear-proceso y sistemas de concentración y descomposición de ácido sulfúrico. En este capítulo describo los modelos empleados en los análisis de energía y entropía, así como las principales fuentes de información y los enfoques que se toman en cuenta para resolver distintos tipos de problemas termodinámicos.

A lo largo del tercer capítulo, realizó una descripción detallada de los circuitos de transferencia de calor, proponiendo ecuaciones específicas para el análisis de sistemas de turbo-compresión de helio. La parte medular de este capítulo es el diseño optimizado de los sistemas de circulación de helio, en función de la configuración de los circuitos de enfriamiento y la temperatura de retorno de helio al reactor nuclear.

En el cuarto capítulo describo los modelos desarrollados para el cálculo de propiedades, consumo de energía y equilibrio físico-químico del ácido sulfúrico. Presento una configuración con reducción de consumo energético y optimizada económicamente, para la sección de concentración isobárica de ácido sulfúrico, común a 2 procesos de producción e hidrógeno nuclear. Expongo distintos enfoques de modelación de ácido sulfúrico, comparando los resultados de una simulación de destilación al vacío elaborada con el software desarrollado en esta tesis, con los datos obtenidos por simulación en el simulador Aspen Plus 11.1. Al final del capítulo desarrollo una metodología para el análisis energético del reactor integrado de concentración-descomposición de ácido sulfúrico, comúnmente conocido como reactor bayoneta, y realizo una optimización energética del mismo.

El capítulo quinto está dedicado al análisis de operatividad-seguridad de procesos, aunque se plantea de forma genérica, también se presenta un caso de estudio para producción de hidrógeno nuclear, específicamente la sección de concentración/descomposición de ácido sulfúrico.

1 Producción de Hidrógeno Nuclear

En el presente capítulo se definen los conceptos básicos de la producción de hidrógeno nuclear, se presentan las tecnologías consideradas como mejores opciones para ser implementadas en gran escala, se identifican los retos a superar para su inclusión en el mercado tecnológico y por último se realiza una selección de tecnologías para el presente estudio con base en su representatividad y ventajas previsibles, tanto técnicas como económicas.

1.1 Concepto de Hidrógeno Nuclear

Como resultado del evento acontecido en marzo de 2011 en la central nucleoelectrónica de Fukushima (1; 2; 3), Japón, la relación entre los términos “hidrógeno” y “nuclear” suele ser asociada con accidentes en plantas nucleares y consecuencias negativas en los complejos químicos (4; 5; 6), por ello es conveniente aclarar el término en el sentido que se usa en la presente tesis.

Por *producción de hidrógeno nuclear* se debe entender todo proceso destinado a obtener hidrógeno mediante transformaciones físico-químicas a partir de una o varias materias primas, utilizando para ello energía proveniente de un reactor nuclear, en forma de calor, electricidad o ambas.

La Figura 1 muestra la producción de hidrógeno nuclear en su entorno técnico-comercial, debido a la importancia de vincular los factores que presentan mayor influencia en su desarrollo.

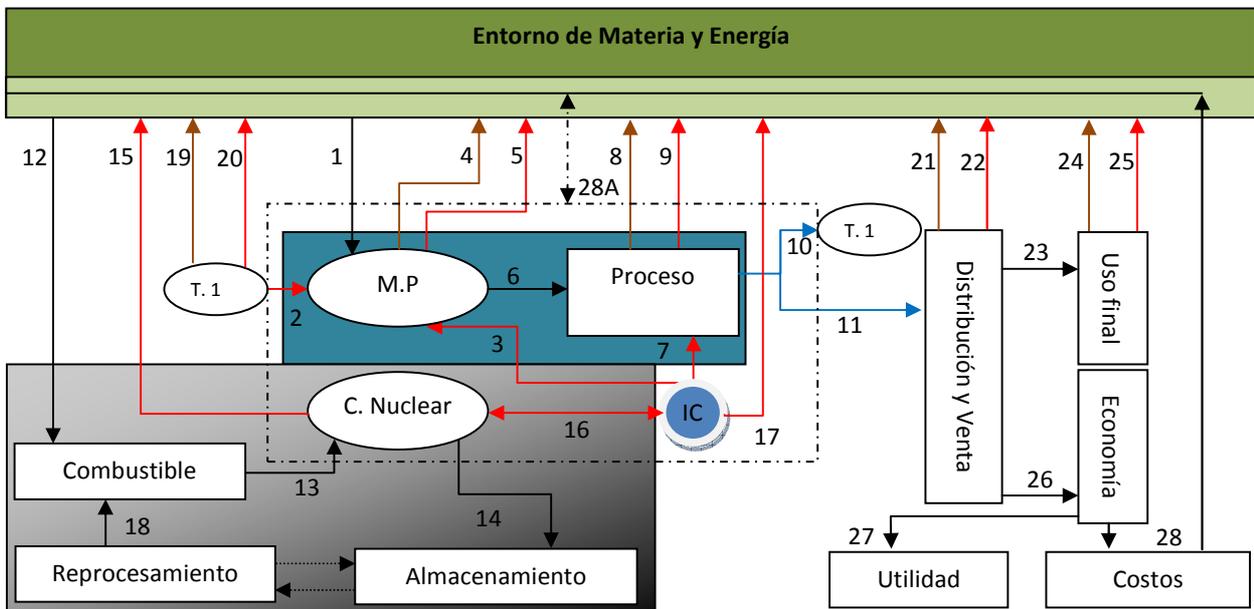


Figura 1. Producción de Hidrógeno Nuclear

Los numerales en la figura 1 indican el flujo de corrientes de materia, energía y capital que pueden existir en el proceso, bajo condiciones normales de operación:

- 1 Fuente de materia prima (M.P.).
- 2 Energía de aprovechamiento de hidrógeno para acondicionamiento de M.P.
- 3 Energía de central nuclear para acondicionamiento de M.P.
- 4 Subproductos de procesamiento de M.P.
- 5 Energía emitida al medio ambiente en procesos de transformación de M.P.
- 6 Materia prima a proceso químico.
- 7 Energía de central nuclear a planta de hidrógeno.
- 8 Subproductos emitidos al entorno por planta química.
- 9 Energía emitida al ambiente por producción de hidrógeno en planta química.
- 10 Hidrógeno a celdas de combustión para electricidad de autoconsumo.
- 11 Hidrógeno a red de venta y distribución.
- 12 Material para combustible nuclear procedente del entorno.
- 13 Combustible nuclear a central nuclear.
- 14 Combustible nuclear gastado.
- 15 Energía emitida al ambiente en proceso de conversión de nuclear a térmica o eléctrica.
- 16 Energía neta a interconexión con planta química.
- 17 Energía emitida al ambiente por procesos en interconexión.
- 18 Combustible nuclear de reprocesamiento.
- 23 Hidrógeno a consumidor final.
- 19, 21, 24 Emisiones de materia en los procesos señalados.
- 20, 22, 25 Emisiones de energía en los procesos señalados.
- 26, 27, 28 Flujos simplificados de capital.
- 28A Flujo de capital específico de la sección de producción (Complejo nucleo-químico).

La o las materias primas, pueden ser cualquier sustancia que presente alto contenido de hidrógeno en su estructura molecular, sean de origen orgánico o inorgánico, destacándose el gas natural (principalmente metano) entre las orgánicas y el agua como principal representante de las inorgánicas. Aunque existen opciones como la biomasa y el gas de síntesis, el gas natural y el agua son las materias primas más ampliamente estudiadas, debido a su relativa abundancia y a que son las que ofrecen, al tiempo de escritura de esta tesis, mayores beneficios bajo dos enfoques distintos: economía del proceso y compatibilidad con el medio ambiente, respectivamente (7; 8).

La naturaleza y magnitud de las corrientes descritas es una función de la selección de equipos y sistemas en cada una de las etapas de diseño. La manipulación adecuada de tales corrientes en el proceso garantizará su compatibilidad con las actuales políticas energéticas, ambientales y sociales, observando que: se eviten o disminuyan las emisiones contaminantes, se aprovechen al máximo los recursos tanto materiales como energéticos y se minimicen los costos combinados, ofreciendo un combustible alternativo a un precio competitivo.

Los subproductos de procesamiento de materia prima en aquellas tecnologías que empleen agua dulce serán sensiblemente distintos a aquellos que empleen hidrocarburos o incluso agua de mar. También debe notarse, que la magnitud de cada corriente puede presentar una fuerte correlación con la de otras en el mismo sistema, como puede ser la corriente de producto y la de utilidad con la de costos totales.

A partir de la definición y esquema anteriores, se puede realizar una descomposición en secciones y etapas genéricas para su mejor estudio y comprensión; esta división no implica que cada una de las etapas deba ajustarse a un tipo de proceso específico, muy por el contrario, reconoce la variabilidad de las diferentes fases y perspectivas tecnológicas a la vez que simplifica el estudio de los subprocesos involucrados.

1.1.1 Materia prima

En estricto sentido, la materia prima, al igual que la energía, es componente fundamental del proceso, por esta razón se requiere que su suministro sea confiable tanto en cantidad y calidad como en costo (9; 10). Además, se debe considerar que el extraer las sustancias del medio ambiente es un proceso que conlleva la alteración del mismo (11), mediante la posible emisión de calor y efluentes contaminantes que dañan el equilibrio existente.

La figura 2 muestra los factores humanos y de la industria que amenazan el equilibrio del medio ambiente (11), de estos factores, al menos la disminución de recursos y el incremento en la contaminación ambiental pueden incrementarse por la producción de hidrógeno nuclear, si esta no se da de forma sustentable.

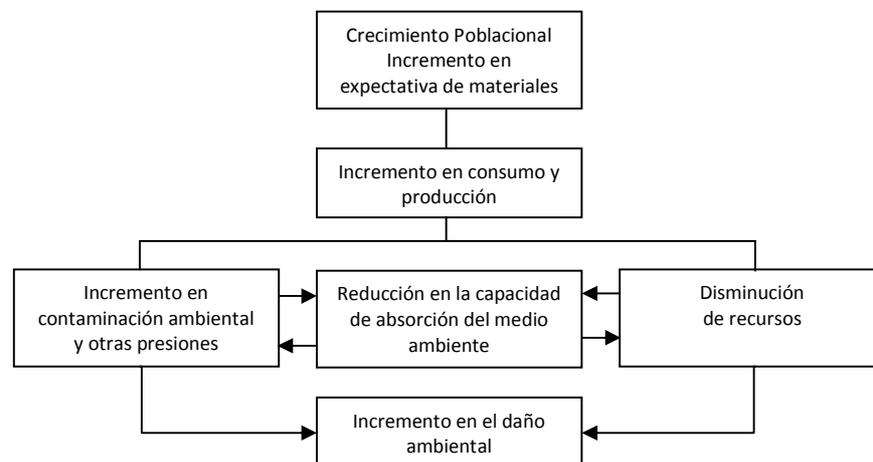


Figura 2. Factores que amenazan al medio ambiente

En la producción de hidrógeno con enfoque sustentable, tanto las materias primas como las fuentes de energía deben emplearse adecuadamente para maximizar la eficiencia de uso de recursos y minimizar la emisión de gases de efecto invernadero y otros contaminantes, de hecho para Dimian y Sorin estas premisas se deben extender a todo proceso que aspire a implementarse en una economía sustentable (10).

La mayoría de los procesos de producción de hidrógeno propuestos en la literatura (8; 12; 7), emplean una de las siguientes opciones: desintegración de la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno, o reformado de compuestos orgánicos (13; 14; 15).

De acuerdo con lo antes expuesto, las materias primas y procesos de acondicionamiento son:

- a. Orgánicas (gas natural, hidrocarburos, biomasa, etc.)
 - i. Extracción de yacimientos
 - ii. Proceso de endulzamiento
 - iii. Desulfuración profunda
- b. Inorgánicas (agua)
 - i. Extracción de pozos y cuerpos de agua
 - ii. Tratamiento, desmineralización
 - iii. Desalación en caso de agua de mar

Para estas sustancias, las reacciones simplificadas de producción de hidrógeno son:



Cada una de las dos opciones anteriores presenta implicaciones de carácter técnico, económico y ambiental, cuyas magnitudes son difíciles de evaluar y en cierto sentido resultan objeto de controversia, como la generación de dióxido de carbono a partir de los compuestos orgánicos por un lado, y el uso de un recurso vital, que escasea en muchas poblaciones (16), como lo es el agua, por el otro.

Es importante mencionar que para cada tipo de materia prima, dependiendo de la ruta química (ecuaciones 1 y 2), el enfoque que se da a la protección ambiental es distinto, siendo para el grupo de agua y orgánicos respectivamente:

Protección ambiental integrada al proceso: es el tipo de diseño en el que se logra la protección intrínseca a través de la eliminación de fuentes de riesgo contaminante, o en la que se reciclan por completo los residuos y subproductos para reducir el consumo de materias primas a un valor cercano al requerimiento estequiométrico (10; 11).

Medidas anticontaminantes al final de cabezal: es el tipo de diseño en el que se producen residuos pero éstos son transformados o tratados para reducir sus efectos nocivos sobre el medio ambiente. El problema con este enfoque radica en que no se elimina la contaminación de raíz, sino que se transfiere a otra etapa en el ciclo de vida del proceso (10; 11).

Con la finalidad de obtener mayor orientación preliminar, suele emplearse el método de eficiencia de uso de materia prima (11) y la evaluación básica de parámetros de sustentabilidad (17).

Sin embargo, para los fines de la presente investigación, dado que uno de los principales objetivos es la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, se descartan las tecnologías que emplean compuestos orgánicos, dando con esta medida prioridad a los procesos con protección ambiental intrínseca.

1.1.2 Planta química para producir hidrógeno (Proceso)

La planta química es el conjunto de instalaciones, equipos, sistemas periféricos y conexiones que tiene por objetivo procesar materias primas para generar un producto en gran escala (18; 19). En el caso de la producción de hidrógeno nuclear, tomando en cuenta la selección realizada en la sección previa, la materia prima será agua desmineralizada.

En general este tipo de plantas presentan los siguientes componentes principales:

- a. **Reactores químicos:** donde se llevan a cabo las reacciones de síntesis/descomposición; son considerados como el núcleo del proceso y en la mayoría de los casos definen la eficiencia energética del sistema.

Teniendo en cuenta la naturaleza del proceso seleccionado, pueden ser del tipo: lecho fluidizado, tubular, cama catalítica, continuos, o incluso pueden integrar sistemas de recuperación de calor y reducción de puntos calientes como los reactores tipo bayoneta (20; 21).

- b. **Sistemas de separación y purificación:** Equipos necesarios para concentrar y/o purificar los efluentes de reactores químicos y otros sistemas, en ellos se incluyen los sistemas de separación de fases, decantadores, concentradores flash, columnas de extracción, columnas de absorción, torres de destilación en sus distintas variantes, membranas de separación y sistemas no convencionales.

En algunas condiciones, tanto la reacción química como la separación se llevan en el mismo equipo, como es el caso de las torres de destilación reactiva en las que se pueden superar barreras técnicas como la presencia de puntos azeotrópicos en las mezclas a purificar (22).

- c. **Sistemas mecánicos:** son equipos para la modificación de presión o movilización de sustancias en el proceso incluyendo bombas, compresores, turbinas válvulas, etc.

Normalmente no son incluidos en la evaluación de la eficiencia energética, pero en procesos con altas tasas de recirculación y con configuraciones que requieren elevadas caídas de presión, pueden presentar un efecto significativo en la eficiencia global. En plantas de potencia convencionales el porcentaje de consumo energético en sistemas auxiliares puede representar de un 5 a un 8% de la electricidad neta producida (23; 24), en los procesos de producción de hidrógeno nuclear dicho porcentaje también suele ser importante (25).

- d. **Sistemas eléctricos:** incluyen alimentación eléctrica, señalización, control e instrumentación. Son de suma importancia para el correcto funcionamiento y seguridad de la planta y de acuerdo con su configuración y tecnología seleccionada pueden influir ampliamente en el costo de inversión. Por las características de este tipo de planta, se requieren sistemas de control distribuido con adquisición y gestión de datos en tiempo real (26).
- e. **Sistemas de integración térmica:** son aquellos destinados a la recuperación y administración de recursos térmicos en el proceso, e incluyen: hornos, calentadores, enfriadores y cambiadores de calor de proceso.

Su diseño y configuración varían dependiendo del nivel de integración térmica deseado en la planta (27; 28), siendo este último factor fuertemente dependiente de la economía del proceso y la disponibilidad de materiales y tecnologías para cada situación.

- f. **Sistemas de seguridad:** son todos los sistemas dedicados a proporcionar integridad al proceso, así como a combatir los efectos negativos de los posibles accidentes o eventualidades que pudieran ocurrir en la planta (29; 30; 31).

Estos sistemas son responsables de reducir los riesgos asociados a la planta química mediante reducción en la frecuencia esperada de eventualidades y mitigación de consecuencias de las mismas. El enfoque de seguridad pasiva debe preferirse sobre la seguridad activa y se debe gestionar desde el diseño de proceso (29).

En el caso particular de producción de hidrógeno nuclear, los sistemas de seguridad y flexibilidad operativa deben garantizar la integridad de la planta química, de la planta nuclear y de los correspondientes sistemas de interconexión entre ambas. La posibilidad de fugas, derrames y/o explosiones, así como el modelado de eventos transitorios deben ser tomados en cuenta para un diseño que cumpla con un adecuado nivel de seguridad, sin sacrificar por ello la economía del proceso (32; 33).

1.1.3 Sistema de aprovechamiento de energía nuclear

El sistema de aprovechamiento se refiere a la tecnología empleada para transferir la energía contenida en el combustible nuclear al fluido térmico; las opciones de análisis principales son:

- a. Tipo de reactor
- b. Ciclo de combustible nuclear
 - i. Ciclo directo
 - ii. Ciclo con reciclado
- c. Sistemas de seguridad

La selección del tipo de reactor es función de los parámetros de proceso y seguridad, con restricciones económicas. Dependiendo de la tecnología de producción a analizarse se requiere un tipo específico de reactor, por ejemplo, la producción de hidrógeno por el método Azufre-Iodo requiere altas temperaturas que no pueden ser proporcionadas por un reactor convencional como el de agua en ebullición (BWR) (34).

En la gran mayoría de las tecnologías líderes se requiere el uso de reactores de alta temperatura enfriados por helio por las siguientes razones:

- 1) Operan a temperaturas superiores a los 900°C
- 2) Su diseño se encuentra orientado a la seguridad pasiva
- 3) Poseen muy bajo nivel de transferencia radioactiva a proceso

1.1.4 Sistema de transferencia de calor nuclear a energía de proceso (interconexión nuclear-química)

Los equipos requeridos para transferir energía y/o calor a proceso dependen del tipo de reactor seleccionado y del proceso en sí. Por ejemplo, la energía requerida para electrólisis es de tipo eléctrica mientras que para los ciclos químicos es esencialmente térmica.

A continuación se citan algunos de los sistemas de transferencia:

- a. *Turbogeneradores de vapor de agua en circuito primario de enfriamiento*: son los sistemas de producción de energía eléctrica en plantas convencionales del tipo BWR.
- b. *Turbogeneradores de vapor de agua en circuito secundario de enfriamiento*: estos sistemas son para generar energía eléctrica en plantas con agua presurizada.
- c. *Turbogeneradores de gas, intercambiador intermedio de calor o combinación de ambos*: la ventaja principal y la razón por la que se emplean en la presente tesis es su alta temperatura de operación, misma que permite eficiencias termodinámicas más altas comparadas con las dos opciones anteriores.
- d. Sistemas de circulación y cambiadores de calor intermedios.
- e. Sistemas de seguridad en interconexión.

La figura 3 muestra un esquema de aprovechamiento mediante turbogenerador y cambiador de calor intermedio, aplicado al Reactor de Muy Alta Temperatura (VHTR). En este esquema, el helio caliente y a alta presión proveniente del reactor nuclear se envía a una turbina donde genera trabajo de flecha y posteriormente es recomprimido y enviado de nuevo al reactor nuclear, no sin antes recalentarse en el recuperador de calor.

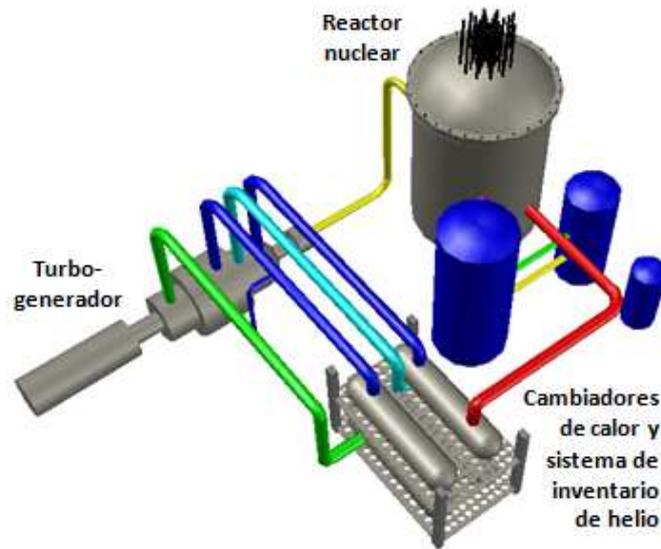


Figura 3. Reactor VHTR con turbogenerador y cambiador de calor intermedio

1.2 Tecnologías para la producción de hidrógeno nuclear

Las posibilidades tecnológicas para cumplir con el objetivo de producir hidrógeno son amplias en cantidad y diversas en naturaleza. Tan sólo en disociación hídrica, más de 100 ciclos distintos han sido propuestos (26) (27) y analizados, aunque debido al actual entorno económico y tecnológico sólo algunos de éstos pueden ser considerados como factibles, aun cuando lo anterior no significa que los otros no puedan ser viables en condiciones futuras.

En lo relativo a los procesos que emplean materias primas distintas al agua, la cantidad de ofertas tecnológicas aumenta aún más con las tecnologías de reformado de combustibles fósiles (26) (14) (15), sin embargo, estos procesos producen dióxido de carbono como subproducto y aunque contribuyen parcialmente, no cumplen de manera satisfactoria el objetivo de reducir la emisión de GEI's (13) de manera intrínseca.

Un estudio preliminar de la empresa estadounidense General Atomics ubicó sólo a 25 tecnologías dentro del grupo de procesos que podrían ser factibles para su construcción y operación a mediano y largo plazo (26) (22).

En las siguientes secciones se describen brevemente sólo algunas de las tecnologías que se encuentran en el grupo anteriormente descrito, ya que describir todas y cada una de ellas no es el objeto de esta tesis. Para mayor referencia, parámetros y detalles técnicos de procesos específicos se recomienda consultar la literatura especializada y el trabajo previo de Mendoza (34).

La selección los procesos expuestos en esta tesis, se realizó en función de parámetros técnicos y estimaciones económicas, aunque debe destacarse el hecho de que ninguna de ellas ha sido completamente desarrollada en escala industrial y aún quedan muchos aspectos por clarificar antes de poder emitir decisiones específicas.

1.2.1 Electrólisis de Alta Temperatura

Uno de los procesos más ampliamente estudiados y considerado actualmente como una tecnología madura es la electrólisis alcalina de agua, la cual, mediante la aplicación de corriente eléctrica, produce oxígeno e hidrógeno en el ánodo y cátodo respectivamente (ver figura 4).

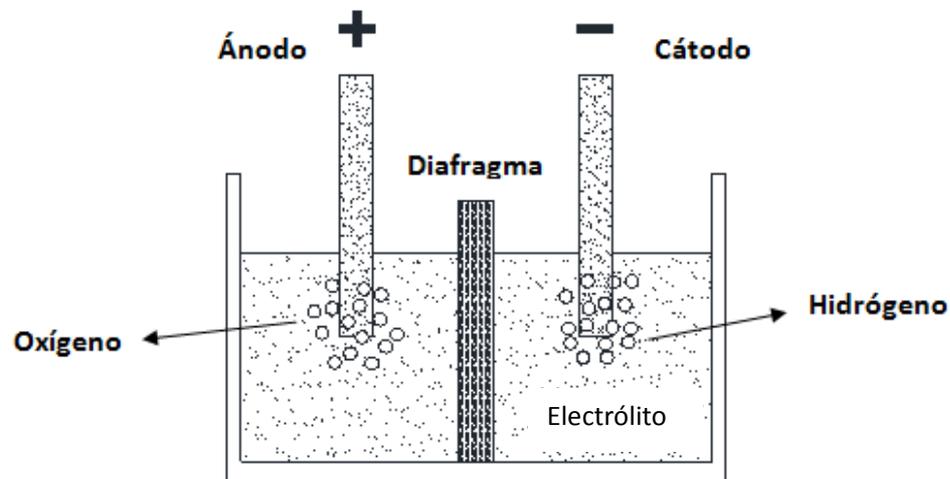
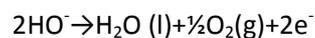
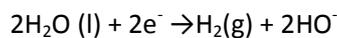
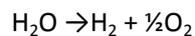


Figura 4. Electrólisis alcalina de agua

Un importante porcentaje del total de la producción de hidrógeno mundial se obtiene en electrolizadores alcalinos, a partir de las siguientes reacciones químicas:



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 237 \text{ kJ/mol @25}^\circ\text{C, 1 atm}$$

De acuerdo con las características de diseño de los distintos electrolizadores existentes en el mercado, la temperatura de operación puede variar en el rango de 350 a 365 K (77-92°C), mientras que la presión puede variar desde 0.1 hasta 3 MPa (28; 29). Como se explicará en los siguientes párrafos, estas temperaturas relativamente bajas son inconvenientes para la eficiencia termodinámica y por tanto para la economía del sistema, por esta razón se requiere desarrollar tecnologías capaces de operar a temperaturas más elevadas (30).

En concordancia con las leyes básicas de la termodinámica, la energía necesaria para llevar a cabo la descomposición corresponde a la entalpía de reacción, sin embargo, en el proceso de electrólisis esta energía es dividida entre la energía eléctrica y la calorífica, correspondiendo el requerimiento de la primera a la energía de Gibbs (ΔG) y la segunda al calor requerido para mantener el proceso isotérmico ($T\Delta S$).

Dado que la obtención de energía térmica a partir de fuentes primarias es un proceso con menor cantidad de irreversibilidades que la generación eléctrica (31), en la cual se deben considerar la eficiencia combinada (η_c) de generación (η_g) y de electrolizador (η_e), la configuración de proceso que incremente el requerimiento térmico y disminuya el eléctrico, incrementará la eficiencia de producción de hidrógeno (valorada por el poder calorífico superior HHV_{H_2}).

$$\eta = \frac{HHV_{H_2}}{Q + \frac{\Delta G}{\eta_g \eta_e}} = \frac{HHV_{H_2} \eta_c}{\Delta H - T\Delta S(1 - \eta_c)} \quad \text{Eq. 1}$$

Dado que $\frac{\partial(T\Delta S)}{\partial \eta_c} = 0$ y $\Delta S \geq 0$, se deduce que:

- i) A mayor temperatura de electrólisis mayor eficiencia de producción.
- ii) A mayor eficiencia combinada mayor eficiencia de producción.

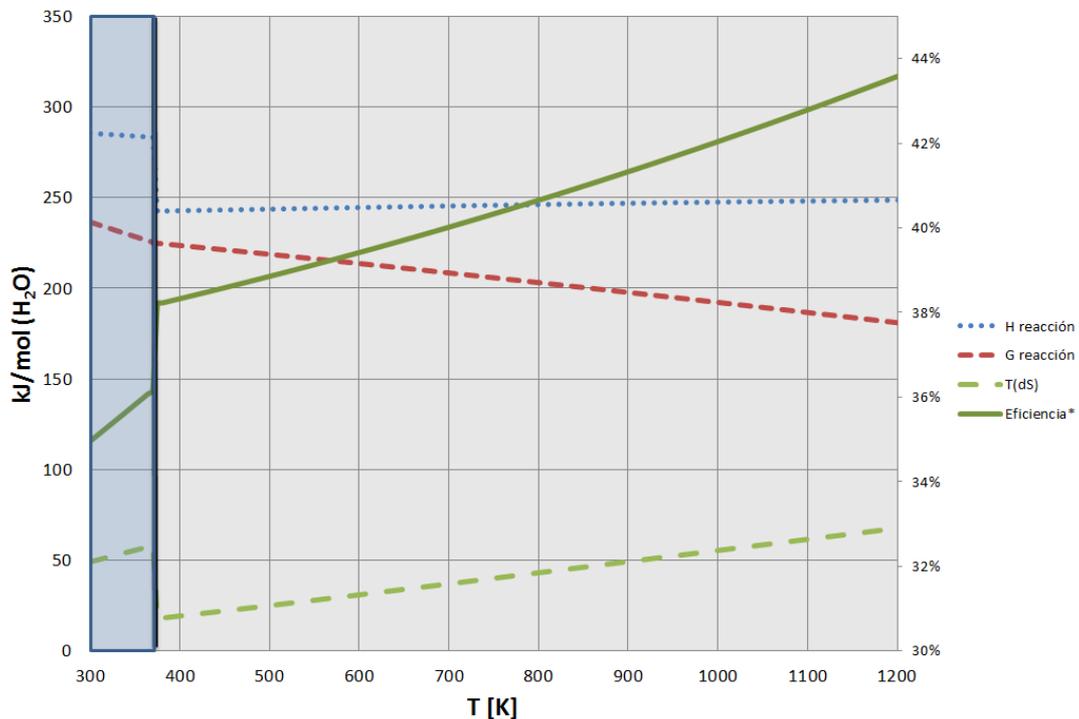
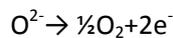
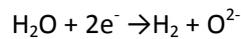
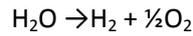


Figura 5. Eficiencia de producción de H_2 Vs Temperatura en electrólisis

* Considerando 77% de eficiencia de electrolizador y 40% de eficiencia en generación de energía eléctrica.

La figura 5 muestra el efecto de temperatura sobre la eficiencia a presión constante, el lado izquierdo de la gráfica muestra la sección de agua líquida, donde se realiza la electrólisis convencional. Del lado derecho se encuentra la fase vapor y es la región en donde se lleva a cabo la electrólisis de alta temperatura (EAT). En el eje secundario (derecho) se muestra la escala de la eficiencia.

El proceso EAT se lleva a cabo mediante las siguientes reacciones químicas (32):



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = f(T, P) \leq 237 \text{ kJ/mol}$$

El electrolizador consiste en electrodos permeables y un electrolito de óxido sólido (33); la figura 6 muestra la configuración típica de un electrolizador para EAT (34).

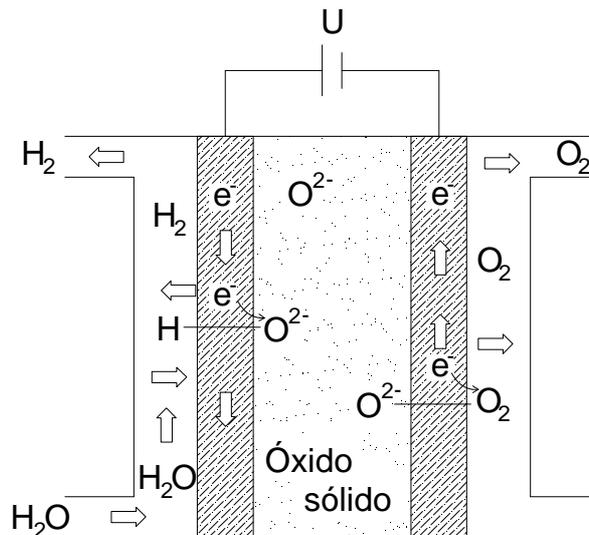


Figura 6. Electrolizador para EAT

1.2.1.1 Retos y oportunidades

Debido a las altas temperaturas de operación y a la alta pureza del oxígeno y del hidrógeno en los electrolizadores, se generan ambientes fuertemente oxidantes y reductores, los cuales tienden a atacar químicamente los materiales en contacto, haciéndolos poco estables y reduciendo su vida útil (35; 36).

La baja estabilidad química de los materiales en estas condiciones es aún un reto a ser superado mediante investigación aplicada, y se manifiesta en repercusiones tanto económicas como de seguridad de proceso.

En lo relativo a la seguridad, el riesgo asociado con este tipo de planta es el de explosión de hidrógeno (37), el cual puede presentarse como consecuencia del fallo de equipos por estrés térmico y/o mecánico (14).

Los materiales requeridos en la EAT deben presentar estabilidad química en condiciones de alta temperatura y al mismo tiempo deben mantener un desempeño elevado en cuanto a su conductividad eléctrica y otras propiedades como su permeabilidad, resistencia mecánica y su actividad electro-catalítica (38; 39).

Algunos óxidos de metales pertenecientes al grupo de las tierras raras poseen una elevada resistencia a las atmósferas reductoras, sin embargo, su actividad electro-catalítica no es lo suficientemente elevada como para operar los procesos con eficiencia satisfactoria, por lo que se tienen que combinar con otros metales para mejorar dicha actividad (40):

Los materiales en investigación para esta tecnología son:

Cátodo: Ni-SDC níquel - samario dopado con cerio, LSTO lantano, estroncio y trióxido de titanio y Ni-YSZ níquel en circonio estabilizado con itrio (35; 36; 40).

Ánodo: LSM $[(La_{1-x}Sr_x)_1-yMnO_3]$ manganita de lantano dopada con estroncio en YSZ ó circonio estabilizado con itrio (36; 41).

Electrolito: Circonio dopado con óxido de calcio, magnesio, itrio, estroncio, samario o iterbio son los más comunes (CaO, MgO, Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Sm_2O_3 y Yb_2O_3) (35; 36; 42).

Actualmente la durabilidad de los electrolizadores es uno de los factores de mayor peso en la evaluación económica de la tecnología EAT, al constituir hasta un 50% de costo de capital de este tipo de plantas; este parámetro se puede cuantificar con el coeficiente de degradación que es el porcentaje de pérdida de actividad por cada 1000 horas de operación. Algo similar y estrechamente vinculado con esta problemática es lo que ocurre con las celdas de combustible, cuyo objetivo es superar las 5,000 hrs de operación para automóviles y 20,000 hrs para autobuses (43).

La reducida proyección de vida útil de los equipos y el alto costo de los materiales especiales que se deben emplear en su construcción, producen un fuerte impacto negativo en la economía del sistema al elevar el costo de capital y por tanto el costo de inversión para una planta de este tipo (44), a pesar de ello, la simplicidad del proceso compensa este efecto situando el costo del hidrógeno producido por esta tecnología entre 2 y 3€ /kg (44; 45; 46).

1.2.1.2 Estado de desarrollo tecnológico

La demostración de la factibilidad técnica del proceso se realizó a principios de la década de 1980 a través del proyecto alemán “*High temperature water vapor electrolysis*” (HOT-ELLY) en el cual se emplearon celdas tubulares y se identificaron los requerimientos técnicos para la adecuada operación de dichas celdas (38; 32; 39).

Los siguientes avances importantes en relación a esta tecnología se dieron hacia el año 2004, cuando un equipo de trabajo conformado por Idaho *National Laboratories (INL)* y *Ceramates Inc.* anunció haber obtenido eficiencias de electrolizador cercanas a 100% (47).

En el año 2005, la empresa japonesa Toshiba también realizó pruebas experimentales adoptando la geometría tubular con electrolito de circonio estabilizado con itrio, cátodo de níquel-YSZ y ánodo de lantano-estroncio; la capacidad de producción fue de 100 NL/h (48).

El INL ha realizado pruebas con electrolizadores planos, obteniendo, en 2007, una producción promedio de 1300NL/h en un electrolizador de 15kW de potencia eléctrica (con máximos de 2000NL/h) (49) y mejorando la eficiencia y durabilidad de sus electrolizadores hasta obtener valores de degradación de entre 3.2%/kh y 4.6%/kh en el año 2012 (50), siendo estos valores tan altos como 35%/kh en el año 2009 (51).

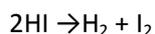
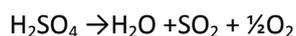
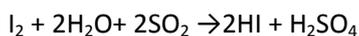
A pesar de la reducción en los valores de degradación, éstos siguen siendo altos para poder permitir la inclusión comercial del proceso en una escala industrial, la cual requeriría como máximo valores de 1%/kh (50).

1.2.2 Ciclo Azufre – Iodo

El proceso S-I, originalmente desarrollado por General Atomics (26; 22), es un ciclo termoquímico en el que la generación de hidrógeno se obtiene mediante el uso exclusivo de energía térmica, esto implica que las irreversibilidades inherentes al proceso no son duplicadas por una doble conversión de energía primaria (31).

Las ventajas principales sobre otras tecnologías termoquímicas son su elevada eficiencia teórica, superior a 50% (20; 52; 53; 54), el estado de agregación de sus corrientes internas, las cuales son fluidas en todas las secciones y la nula emisión de efluentes ya que el total de las sustancias distintas al agua son recirculadas para volverse a emplear como reactivos.

En forma simplificada, las reacciones químicas de cada sección de proceso son (22):



La siguiente ecuación muestra la eficiencia en función del calor empleado en proceso en forma de: calor sensible, calor latente, entalpías de reacción y calor de integración térmica.

$$\eta = \frac{HHV_{H_2}}{Q} = \frac{HHV_{H_2}}{\sum_i^m m_i C p_i + \sum_j^n m_j \lambda_j + \sum_k^p g_k \Delta H_{rk} - Q_{int}} \quad \text{Eq. 2}$$

Debido a que el cambio neto en la energía libre de Gibbs para la primera reacción es positivo (82 kJ/mol) se requiere desplazar el equilibrio químico mediante el exceso de reactivos (ley de acción de masas). Agregando yodo y agua en exceso no sólo se favorece el desplazamiento a la derecha de la reacción (55) sino que también se induce la formación de poli yoduros (56), propiciando la separación espontánea de dos fases líquidas (22): una rica en ácido sulfúrico y otra rica en ácido yodhídrico, yodo y sus poli yoduros.

La figura 7 muestra la inmiscibilidad de las fases producidas en la sección Bunsen, en ella se observa dos fases líquidas; la superior, de menor densidad, es rica en ácido sulfúrico y la fase inferior, más densa, es rica en ácido yodhídrico, yodo e incluso poli yoduros.



Figura 7. Fases producidas en reacción Bunsen (57)

Para separar ambas fases se emplean medios mecánicos, aprovechando la fuerte diferencia de densidades y la inmiscibilidad de los productos.

En las propuestas actuales, la separación y reacción se llevan a cabo en el mismo equipo, constituyendo un reactor separador que opera en modalidad de flujo a contracorriente (58), en otros modelos propuestos se presentan 3 fases en el reactor, incluyendo las anteriormente mencionadas y una fase gaseosa rica en oxígeno (59).

La figura 8 muestra la configuración propuesta por algunos autores para el reactor bunsen de tipo continuo, operando a contracorriente (67).

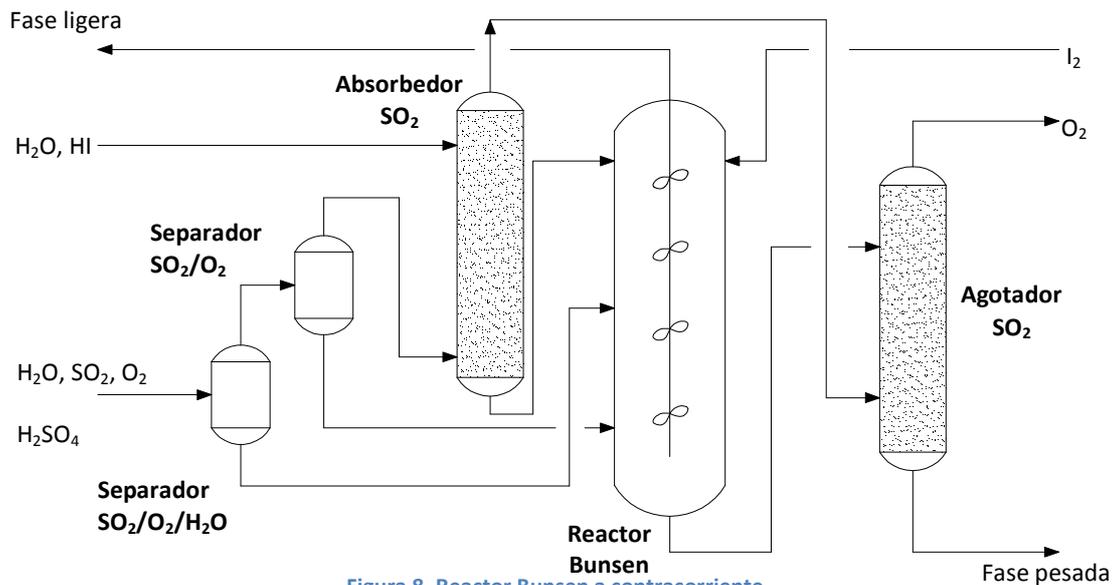


Figura 8. Reactor Bunsen a contracorriente

El exceso de reactivos que hace posible la reacción también incrementa la entropía del sistema y el consumo energético real por la destrucción de exergía implícita en el proceso.

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n \ln \phi_i^{x_i} \quad \text{Eq. 3}$$

El efluente rico en ácido sulfúrico se debe concentrar y descomponer para producir el dióxido de azufre requerido en la sección Bunsen, para ello existen dos enfoques distintos: uno emplea destilación al vacío seguida de vaporizadores y reactor de descomposición (22), y el otro utiliza descomposición a partir de concentraciones intermedias de ácido sulfúrico (40% mol) (20; 21); ambos comparten una etapa inicial consistente en varios concentradores del tipo vaporización instantánea (flash) (59).

Opcionalmente, con la finalidad de incrementar la seguridad y la eficiencia, los vaporizadores y el reactor de descomposición de ácido sulfúrico, se pueden integrar en un elemento único denominado reactor bayoneta (21; 59). La ventaja de este tipo de reactor es que tiene un mayor aprovechamiento de los recursos térmicos que entran al sistema y que no requiere de puntos de conexión de alta temperatura para aquellas corrientes que contienen mezclas de ácido y óxidos de azufre (60; 61; 62).

Su desventaja es el elevado costo que presenta comparado con el de un sistema no integral, aunado a la complejidad de su diseño y su limitada flexibilidad de operación (52).

La figura 9 muestra un esquema simplificado de un reactor bayoneta, en el que el fluido se calienta y enfría dentro de la unidad, evitando la formación de conexiones calientes (comparadas con un sistema convencional) (21).

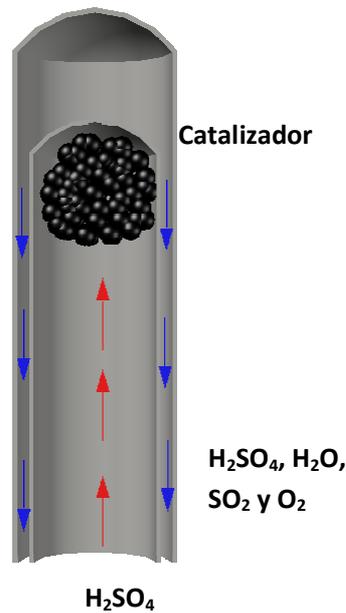


Figura 9. Reactor de descomposición tipo bayoneta

La concentración y descomposición de la fase rica en ácido yodhídrico se complica debido a la presencia de un punto azeotrópico en la mezcla HI-H₂O-I₂ (7.57 mol/L o 13% mol) (63; 64), el cual imposibilita la concentración por destilación convencional e incrementa la cantidad de energía requerida para esta sección del proceso (65). La figura 10 muestra la presencia de esta condición (64) mediante la aparición de una frontera en la curva de condensación y un azeótropo.

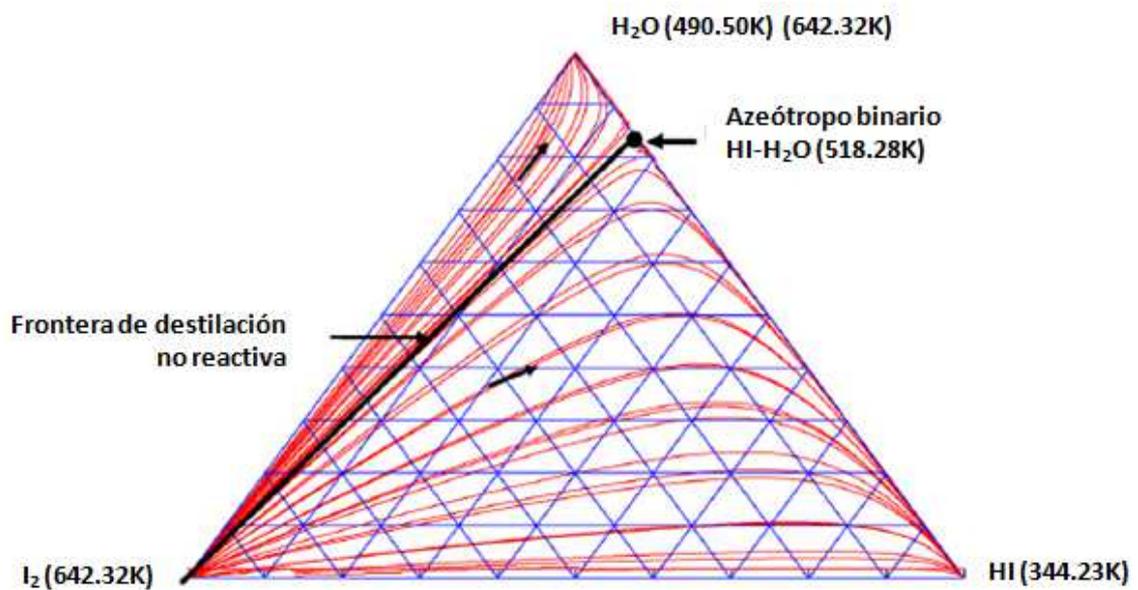


Figura 10. Equilibrio ternario HI-I₂-H₂O a 22 bar.

Por lo anterior, se han propuesto distintas alternativas como lo son la destilación extractiva (66), la destilación reactiva (67; 68), la concentración mediante membranas (63) y electrodiálisis (65; 69).

De las opciones propuestas para realizar la concentración y descomposición, la destilación reactiva ofrece las ventajas de demandar una menor cantidad de energía (64), comparada con las que requieren energía eléctrica por las razones anteriormente expuestas, y de realizarse en un mismo equipo tanto la concentración como la descomposición (68; 57), con lo que se favorece la seguridad y la simplicidad tecnológica.

1.2.2.1 Retos y oportunidades

La mayor parte de los equipos en el proceso operan bajo condiciones severas de acidez, presión y temperatura (22; 70), lo que demanda materiales de alta resistencia tanto química como mecánica (71; 72; 73) implicando con ello altos costos de inversión y mantenimiento (52).

La variabilidad de condiciones operativas, actividades químicas y concentración de corrientes a lo largo del ciclo requieren distintos tipos de materiales y sistemas de seguridad para cada sección de proceso.

A continuación se presenta información relativa a los materiales para esta tecnología.

Sección de concentración-descomposición de ácido sulfúrico: se ha experimentado con diversos materiales cerámicos, entre los cuales los carburos de silicio (SiC), silicón recubierto con carburo de silicio (Si-SiC) y los nitruros de silicio (Si_3N_4) (73; 74; 75) son los que mejor resistencia química presentan, aunque su fragilidad mecánica sigue siendo un reto a superarse para la fabricación de equipos de dimensiones adecuadas (59).

Sección de concentración-descomposición de ácido yodhídrico: la mayoría de las aleaciones y materiales cerámicos probados para esta sección presentan altos grados de corrosión, por lo que se requiere mayor investigación en este tema. En 2006, Wong y otros evaluaron el desempeño de varios materiales para esta sección, encontrando que los metales tantalio (Ta) y niobio (Nb) y las cerámicas de silicatos de aluminio (porcelanita) son los únicos que pueden resistir la corrosión en niveles aceptables para la construcción de equipos industriales (73).

La toxicidad de las sustancias involucradas en el proceso es otro factor importante en el diseño y los sistemas de seguridad, debido principalmente a la posibilidad de fuga y formación de nubes tóxicas tanto de óxidos de azufre como de compuestos de yodo (76; 77), a este respecto se han postulado diversos escenarios de accidente y se han propuesto medidas de mitigación activas de los mismos (76; 77). En este campo, una oportunidad identificable es la modificación de diseño para asegurar la prevención operativa y la inclusión de sistemas pasivos de mitigación.

Otros puntos importantes en el desarrollo de esta tecnología son:

- a) La poca disponibilidad de información experimental acerca del equilibrio fisicoquímico de la fase rica en ácido yodhídrico, a pesar de los recientes avances en la determinación de las líneas de ajuste en el equilibrio ternario (78; 79).
- b) El desconocimiento de los efectos de la acumulación de productos de reacciones colaterales, específicamente la posible formación de azufre y sulfuro de hidrógeno en el reactor bunsen (56). Para reducir este problema, Immanuel y Gokul, proponen la incorporación de membranas en el reactor bunsen, con la finalidad de eliminar la presencia de estas reacciones y al mismo tiempo reducir los excesos de reactivos (80).
- c) La dificultad para modelar adecuadamente la descomposición de ácido sulfúrico (22) en las condiciones que se requieren en el ciclo azufre-iodo.

El alto grado de los materiales necesarios para los equipos de proceso propicia que el costo nivelado del hidrógeno producido con esta tecnología sea fuertemente dependiente del costo de inversión, por lo que también es dependiente de la capacidad de la planta, beneficiándose de las economías de escala. En la literatura el costo estimado de hidrógeno varía ampliamente entre 3 y 12€/kg (71; 81).

1.2.2.2 Estado de desarrollo tecnológico

El proceso azufre-iodo ha sido probado experimentalmente tanto en sus reacciones individuales como en su operación integrada (59).

Las pruebas del proceso integrado terminaron en 2009 en las instalaciones de General Atomics y fueron el resultado de un proyecto de colaboración internacional, parte de la iniciativa INERI (*International Nuclear Energy Research Initiative*), en el que también participaron los laboratorios “*Sandia National Laboratories*” y el “*Commissariat à l'Énergie Atomique*” de Francia (82).

El sistema experimental funcionó adecuadamente, produciendo hidrógeno a razón de 0.075 m³/h. La sección de descomposición de ácido sulfúrico se experimentó con un reactor tipo bayoneta, en tanto que la descomposición de ácido yodhídrico se realizó mediante destilación extractiva; a pesar de que se probó la funcionalidad de esta última, también se identificó como un proceso complejo, razón por la cual el grupo de investigación recomendó redirigir los estudios ulteriores hacia la destilación reactiva (82).

1.2.3 Ciclo híbrido

El ciclo híbrido, también conocido como Westinghouse por haber sido desarrollado por esta empresa (83), es otro de los procesos líderes en cuanto a eficiencia y posibilidad a mediano plazo de ser implementado como tecnología de producción de hidrógeno a gran escala (84).

A diferencia del ciclo Azufre-Iodo, el proceso Westinghouse no utiliza exclusivamente energía térmica, sino que emplea una etapa de electrólisis (84), por lo que la eficiencia teórica se puede expresar como:

$$\eta = \frac{HHV_{H_2}}{Q + \frac{E}{\eta_g \eta_e}} \quad \text{Eq. 4}$$

Presentando al igual que la EAT la desventaja de requerir doble conversión de energía primaria para producir el hidrógeno (85).

El proceso se divide en dos secciones: la sección electrolítica, llevada a cabo en el electrolizador de dióxido de azufre despolarizado (SDE por sus siglas en inglés), donde el agua y dióxido de azufre reaccionan para producir hidrógeno y ácido sulfúrico.

En la figura 11 se muestra la configuración del electrolizador para esta tecnología, incluidas las reacciones químicas y secciones principales.

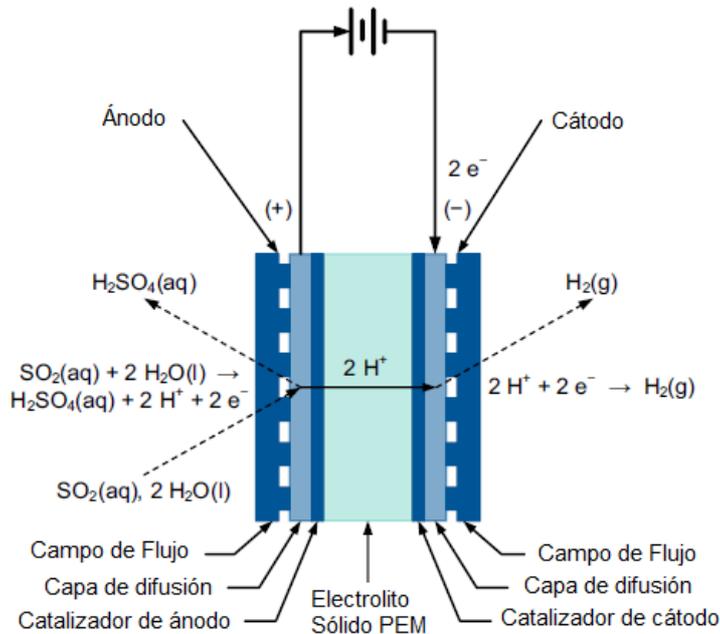
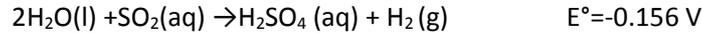
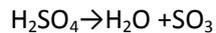


Figura 11. Electrolizador de dióxido de azufre despolarizado

La reacción química electrolítica es:



Y la sección térmica, esencialmente similar a la del proceso S-I, dónde el ácido sulfúrico es concentrado y descompuesto térmicamente en agua, óxido de azufre y oxígeno (86).



La simplicidad de este proceso ofrece una relativa ventaja con respecto a otras tecnologías.

1.2.3.1 Retos y oportunidades

En lo relativo a los materiales, el principal reto a ser superado es la eficiencia y durabilidad del electrolizador (87), en cuanto a la sección de descomposición de ácido sulfúrico, los retos son los mismos que se presentan en el proceso S-I.

Con respecto a la seguridad, tanto la explosión de hidrógeno como la fuga de óxidos de azufre deben ser evaluadas.

En lo referente a la modelación y mejora energética, la sección de descomposición de trióxido de azufre es de particular interés ya que se comparte con otro proceso (S-I) y un avance en este rubro representa impacto sobre dos tecnologías líderes.

Un estudio reciente y detallado estima el costo de producción de hidrógeno mediante esta tecnología en 6.6€ /kg (88).

1.2.3.2 Estado de desarrollo tecnológico

La investigación conjunta entre el laboratorio "Savannah River National Laboratory" (SRNL) y la Universidad de Carolina del Sur (USC) ha demostrado experimentalmente el uso de electrolizadores de membranas de intercambio de protones para la electrólisis de SO_2 -despolarizado (89).

La otra sección del proceso ha sido demostrada experimentalmente (descomposición de ácido sulfúrico) como se mencionó en la sección correspondiente del proceso S-I.

1.2.4 Ciclo UT-3

El ciclo UT-3 (Ca-Br-Fe), desarrollado por la Universidad de Tokio, consiste en 4 etapas en las que los productos se encuentran únicamente en fase gaseosa. Un esquema conceptual se muestra en la figura 12 (90).

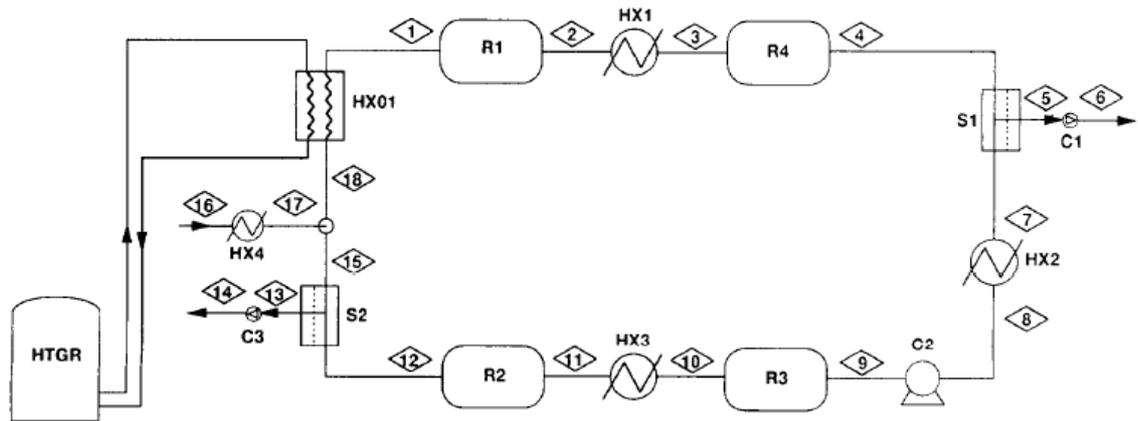
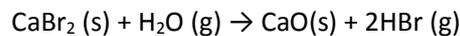


Figura 12. Proceso UT3

En la primera etapa el bromuro de calcio reacciona endotérmicamente con vapor de agua para producir óxido de calcio y gas bromuro de hidrógeno (91); la temperatura requerida para este proceso debe ser superior a 750°C y es la que demanda una fuente de calor de alta temperatura.



El vapor excedente y el bromuro de hidrógeno son enviados al reactor que contiene bromuro de hierro en fase sólida para hidrolizar este último y producir más bromuro de hidrógeno, óxido de hierro e hidrógeno, la reacción se lleva a cabo a 560°C (91).

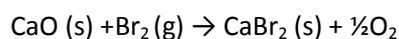


El hidrógeno producido en la etapa anterior es separado mediante membranas, es comprimido y enviado a límite de batería.

El remanente de la membrana de separación (HBr y vapor) reacciona en la tercera sección con óxido de hierro, produciendo vapor, gas bromo y bromuro de hierro.



Finalmente el bromo producido en la tercera sección reacciona exotérmicamente (600-700°C) con óxido de calcio en el último reactor, produciendo oxígeno y bromuro de calcio.



Cuando se ha completado el ciclo se invierte la dirección de alimentación de agua y como se puede constatar en las ecuaciones químicas mostradas con anterioridad, el proceso funciona adecuadamente ya que, debido al avance de reacciones, los sólidos presentes en cada uno de los reactores se han invertido también en dirección.

El calor necesario para llevar a cabo las reacciones endotérmicas es proporcionado por un reactor nuclear a través de un intercambiador de calor intermedio (ver figura 12).

1.2.4.1 Retos y oportunidades

El proceso UT3 presenta ventajas aparentes por manejar sólo compuestos gaseosos entre los distintos equipos, sin embargo, se pueden anticipar algunas dificultades para su implementación a gran escala, éstas son principalmente (92): sinterización, azeotropía y preparación de reactivos basados en titanatos u óxidos de titanio.

Otro factor que limita la posible escalación del proceso UT3 es la barrera física de eficiencia térmica, ya que la máxima temperatura de operación se limita a 730°C, debido al punto de fusión del bromuro de calcio CaBr_2 , con una eficiencia energética de sólo 40% (93).

1.2.4.2 Estado de desarrollo tecnológico

A finales de la década de los 80's, el proceso fue probado experimentalmente a pequeña escala ($0.003\text{m}^3/\text{h}$) en el dispositivo denominado Aparato Modelo para el Estudio de Operación Cíclica en Tokio (MASCOT por sus siglas en inglés) (94).

1.2.5 Ciclos de la familia del Cloro

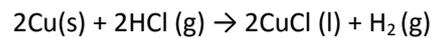
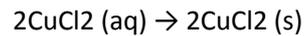
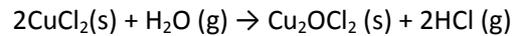
Esta familia de procesos, al igual que los ciclos anteriores, tiene como reacción neta la partición de la molécula de agua mediante varios pasos. Para ello emplea la suma de varias reacciones con productos de cloro intermedios (95).

El motivo de tener varios pasos intermedios es favorecer energéticamente la reacción química y reducir las condiciones de temperatura y presión en el sistema, de hecho el proceso de partición directa de la molécula de agua presenta un valor positivo de energía de Gibbs hasta los 4,400°C, punto en el cual se torna negativo (96).

La imposibilidad práctica de operar a esas temperaturas y la recombinación en fase gaseosa motivan el uso de ciclos termoquímicos como el presente.

Uno de los ciclos más representativos de esta familia tecnológica es el ciclo de 5 pasos, que se encuentra formado por 3 reacciones termoquímicas, una reacción electroquímica y un proceso de secado (96).

Las ecuaciones químicas se muestran a continuación (95; 97):



En la primera reacción el agua en forma de vapor a media temperatura (400°C) hidroliza el cloruro de cobre II proveniente del secador de cloruro acuoso para producir oxiclورو de cobre sólido y cloruro de hidrógeno gaseoso, mismos que son separados por efecto ciclónico.

El oxiclورو de cobre es calentado para producir cloruro de cobre (I) (cuproso), y oxígeno; el oxígeno abandona el proceso y el cloruro de cobre (I) es calentado para producir cloruro de cobre (II) (cúprico) acuoso y cobre elemental sólido.

El cloruro de cobre (II) es secado para retornarse al primer reactor, en tanto que el cobre sólido se combina con el cloruro de hidrógeno, una vez que éste ha sido comprimido, para producir el gas hidrógeno y cloruro de cobre (I).

El siguiente esquema, cortesía de Ozbilen, muestra el proceso de forma gráfica (97).

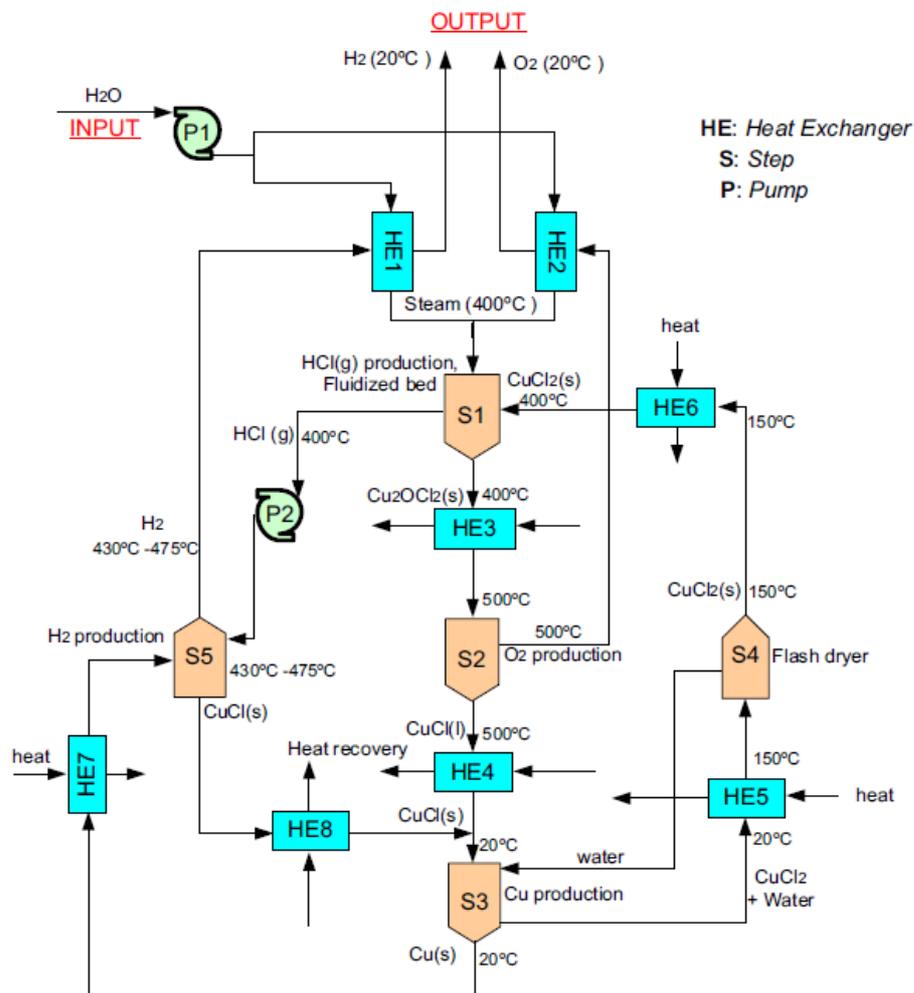


Figura 13. Ciclo Cu-Cl de 5 pasos.

Una de las ventajas aparentes del proceso es su temperatura máxima de 550°C con adecuado nivel de eficiencia, ya que al operar a temperatura moderada (con respecto a otros procesos), requiere menor resistencia mecánica y térmica en los materiales para construcción de sus equipos.

1.2.5.1 Retos y oportunidades

Al igual que en otros procesos con reacciones electroquímicas, uno de los principales retos a vencer es la durabilidad y desempeño eficaz de los electrolizadores (98).

La corrosión y la resistencia de materiales también afecta a este proceso como a los anteriores y de la misma manera incrementa sus costos de capital y por tanto los costos del hidrógeno producido con esta tecnología. Naterer y Fowlerb sitúan los costos nivelados entre 2 y 3.49\$/kg dependiendo de la capacidad de producción de la planta (99).

Otro factor de riesgo es el manejo de compuestos clorados a condiciones de alta presión y temperatura, el cual puede implicar riesgos severos de toxicidad en caso de fuga (108).

1.2.5.2 Estado de desarrollo tecnológico

Todas las reacciones individuales de esta tecnología han sido probadas (109). La hidrólisis del cloruro de cobre II y la descomposición del oxiclورو se demostraron experimentalmente en los laboratorios Argonne, mientras que la reacción electrolítica se ha probado exitosamente en las instalaciones de “*Atomic Energy of Canada Limited*” e independientemente en el “*Gas Technology Institute*” (100).

Naterer reportó, en el mes de febrero de 2014, que estudios experimentales en una celda de 300 cm² habían mostrado una densidad de corriente estable, con una eficiencia cercana a 98% de la eficiencia teórica. Las pruebas realizadas mostraron estabilidad de la celda en una operación de 1600 horas (109).

1.3 Acotación de la investigación

En la sección anterior se han presentado cinco de las tecnologías líderes en producción de hidrógeno en cuanto a su factibilidad para implementación en el mercado comercial. Debe señalarse que todas ellas son tecnologías atractivas para distintos grupos de investigación y que cualquiera de ellas podría cambiar ampliamente su posición comercial con respecto a las otras dependiendo de los avances que se puedan dar en cada una de sus secciones.

Dada la premisa anterior, analizar cada una de las tecnologías es algo recomendable, sin embargo, debido a las características de la presente investigación doctoral, resulta más adecuado orientar los recursos a una tecnología específica, o incluso a una sección específica de dicha tecnología.

En el presente trabajo de investigación se seleccionan las siguientes secciones para su estudio y optimización:

- a) **Sistema de transporte de calor:** debido a que todas las tecnologías que emplean reactores nucleares enfriados por helio comparten esta sección.
- b) **Sección de concentración-descomposición de ácido sulfúrico:** debido a que es una sección con un alto requerimiento energético y por tanto un elevado potencial de optimización. Además se dispone de suficientes datos experimentales para validar los modelos a desarrollar (comparado con otras secciones cuyos datos de equilibrio fisicoquímico aún no están disponibles) y también porque es una sección que se presenta en dos de las cinco tecnologías líderes, entendiéndose por esto, que las mejoras

derivadas de la aplicación de las metodologías desarrolladas podrán tener aplicación en más cantidad de procesos y variaciones de los mismos que si se seleccionara una sección distinta.

Adicionalmente al estudio de las secciones seleccionadas, también se propondrán metodologías de aplicación general que tiendan a mejorar la operatividad y seguridad de los procesos de producción de hidrógeno nuclear.

2 Modelado termodinámico

En el capítulo 1 se presentaron tecnologías de producción de hidrógeno nuclear y se realizó un acotamiento del alcance de la presente investigación, seleccionando el transporte de calor nuclear-proceso y las secciones de ácido sulfúrico, de los procesos que las tienen, como los sistemas a analizar con mayor detalle.

La parte termodinámica del estudio se desarrollará mediante la generación y/o aplicación de modelos y correlaciones que sean capaces de predecir las coordenadas termodinámicas de los sistemas fisicoquímicos en cuestión, para ello deberán ser validos en el rango de presión, temperatura y composición de los procesos.

A lo largo del presente capítulo se establecerán las relaciones termodinámicas y se definirán las ecuaciones y modelos a ser empleados en el análisis de cada uno de los sistemas definidos en el alcance.

2.1 Relaciones fundamentales

A partir del principio de conservación de la energía, aplicado a un volumen de control, se obtiene que el cambio en la energía interna de un sistema es la suma de tres aportes, los que son: calor, trabajo y transporte por flujo, es decir que la energía interna dentro del volumen de control incrementará o disminuirá en la medida en que estos parámetros lo hagan.

Cuando el sistema es cerrado, el transporte por flujo es nulo y se obtiene la siguiente ecuación:

$$d(U^T) = dQ + dW \text{ Eq. 5}$$

Dada la definición termodinámica de trabajo y entropía se deriva:

$$d(U^T) = TdS^T - pdV^T \text{ Eq. 6}$$

La cual de acuerdo con la definición de diferencial total:

$$d\phi = \sum_1^n \left[\frac{\partial \phi}{\partial (k_i)} \right]_{j \neq i, cte} dk_i \text{ Eq. 7}$$

Equivale a:

$$d(U^T) = \left[\frac{dU^T}{dS^T} \right]_{V,n} dS^T + \left[\frac{dU^T}{dV^T} \right]_{S,n} dV^T \text{ Eq. 8}$$

Por tanto, al ser $d(U^T)$ una diferencial total y al evaluarse en un sistema cerrado, cuya composición es constante, se obtiene:

$$\left[\frac{\partial(U^T)}{\partial(S^T)} \right]_{V,n} = T \text{ Eq. 9}$$

$$\left[\frac{\partial(U^T)}{\partial(V^T)} \right]_{S,n} = -p \text{ Eq. 10}$$

Dado que U^T es una propiedad extensiva, se requiere ponderarla en una base molar o másica para obtener la propiedad intensiva. De esta forma, cuando el sistema es abierto, la energía interna en el volumen de control se puede expresar como una función de entropía, volumen y cantidad másica o molar de la siguiente manera:

$$U^T = (nU) = \zeta(nS, nV, n_i) \text{ Eq. 11}$$

Obteniendo la diferencial total de U^T (Eq. 7) en un sistema abierto de composición variable:

$$d(nU) = \left[\frac{\partial(nU)}{\partial(nS)} \right]_{V,n_i} d(nS) + \left[\frac{\partial(nU)}{\partial(nV)} \right]_{S,n_i} d(nV) + \sum_{i=1}^{n_c} \left[\frac{\partial(nU)}{\partial(n_i)} \right]_{V,S,n_{j \neq i}} d(n_i) \text{ Eq. 12}$$

Combinando con las ecuaciones 9 y 10, definiendo la derivada parcial de la energía interna con respecto a la composición (x_i) del compuesto "i" como potencial químico (μ_i) y reagrupando términos obtenemos:

$$n(dU - TdS + pdV - \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i dx_i) + dn(U - TS + pV - \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i x_i) = 0 \text{ Eq. 13}$$

Dado que la cantidad de materia y el diferencial de la misma son independientes en el sistema, ambos términos deben ser cero simultáneamente, por lo que se cumple que:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i dx_i \text{ Eq. 14}$$

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i x_i = 0 \text{ Eq. 15}$$

La ecuación 15 presenta la energía interna como un potencial termodinámico, el cual puede ser manipulado mediante transformación de Legendre (101), para obtener otros que resulten adecuados para distintas combinaciones de variables independientes.

La aplicación de transformada de Legendre sobre el volumen recibe el nombre de entalpía (H) (102) y se expresa como:

$$H = \xi(U)_V = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = U + pV \text{ Eq. 16}$$

Que de acuerdo con las ecuaciones 14 y 15 resulta:

$$H = TS + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i x_i \text{ Eq. 17}$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i dx_i \text{ Eq. 18}$$

Análogamente, obtenemos la energía de Gibbs (G), la cual es la transformada sobre la entropía de la función entalpía (102).

$$G = \xi(H)_S = H - S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right) = H - TS \text{ Eq. 19}$$

$$G = H - TS = \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i x_i \text{ Eq. 20}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i dx_i \text{ Eq. 21}$$

A partir de la ecuación 15 se pueden definir otras funciones termodinámicas primarias, como la energía de Helmholtz (A) y el potencial macrocanónico (Ω), sin embargo, ya que los procesos en la presente tesis ocurren en procesos continuos, la entalpía y la energía de Gibbs son las más adecuadas para el cálculo de balances de energía y equilibrio de fases.

Tomando como base las ecuaciones anteriores y combinando las segundas derivadas de la ecuación 21 se puede expresar la entalpía en función de T, P y x_i :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{\partial H}{\partial x_i} \right)_{P,T,x_j} dx_i \text{ Eq. 22}$$

$$dH = c_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,x} \right] dP + \sum_{i=1}^{n_c} H_i^* dx_i \text{ Eq. 23}$$

En donde c_p es el calor específico a presión constante y H_i^* es la entalpía molar parcial. En general la propiedad molar parcial se define como:

$$M_i^* = \left(\frac{\partial M}{\partial x_i} \right)_{T,P,x_j} \text{ Eq. 24}$$

Es decir la variación de la propiedad con respecto al cambio de la sustancia "i", a presión, temperatura y cantidad de otras sustancias constante.

De forma similar se puede obtener la función de T, P y xi para la entropía:

$$dS = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,x} dP + \sum_{i=1}^{nc} S_i^* dx_i \quad \text{Eq. 25}$$

Las ecuaciones anteriores son fundamentales para el presente análisis, debido a que establecen las relaciones entre variables termodinámicas y energía del sistema, y al ser de carácter general, permiten su solución a partir de *ecuaciones de estado o de análisis directo sobre datos experimentales*. Además establecen la base para el equilibrio fisicoquímico del sistema.

A partir de la entalpía y la entropía, el cálculo de exergía (B), o máxima energía utilizable entre el sistema y un medio de referencia, se expresa como:

$$B = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad \text{Eq. 26}$$

Dónde el subíndice "0" indica las condiciones de temperatura, presión y composición del estado de referencia.

$$\Delta B = \int c_p \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT + \int \left[V - (T - T_0) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,x} \right] dP + \sum_{i=1}^{nc} \int (H_i^* - T_0 S_i^*) dx_i \quad \text{Eq. 27}$$

Algunos autores optan por separar la exergía en sus componentes térmico, mecánico y químico; esta separación proviene de la independencia de estos factores dada la ecuación 26, como se puede verificar en la ecuación 27.

Las ecuaciones presentadas en la presente sección son la base para análisis subsecuentes y serán referenciadas donde sea pertinente.

2.2 Modelado para helio

Los circuitos de helio, o de forma más precisa: “circuitos de enfriamiento con gas helio”, son los sistemas encargados de transportar la energía liberada en el reactor nuclear en forma de calor, desde el núcleo del mismo hasta su disposición en un sistema de aprovechamiento de energía. El cuál es la turbina de helio en el caso de sistemas GT-MHR, o en el caso de una planta S-I los intercambiadores de calor en la planta química, en donde se usa esta energía para impulsar las reacciones químicas necesarias en la producción del hidrógeno nuclear, como por ejemplo la descomposición del ácido sulfúrico en agua oxígeno y dióxido de azufre (103; 104; 105; 60).

Por seguridad, tanto física como operativa, el intercambio de calor no se realiza en un circuito simple (105; 106; 107; 108; 109; 14), sino que se emplean dos circuitos independientes (en flujo de masa mas no de energía) interconectados en un cambiador de calor intermedio, o IHX, por sus siglas en idioma inglés (Intermediate Heat Exchanger), de esta manera se puede reducir o incluso evitar la contaminación entre las plantas química y nuclear así como el riesgo de pérdida total de sistemas de enfriamiento.

Los circuitos de helio típicamente se componen de los siguientes subsistemas (Figura 14):

- Reactor nuclear (RN)
- Tubería de conducción
- Sistema de circulación (GT)
- Intercambiador de calor intermedio (IHX)
- Sistema de entrega energética: turbina en el caso de centrales eléctricas y/o intercambiadores de calor en el caso de plantas nucleo-químicas (GT o HX).

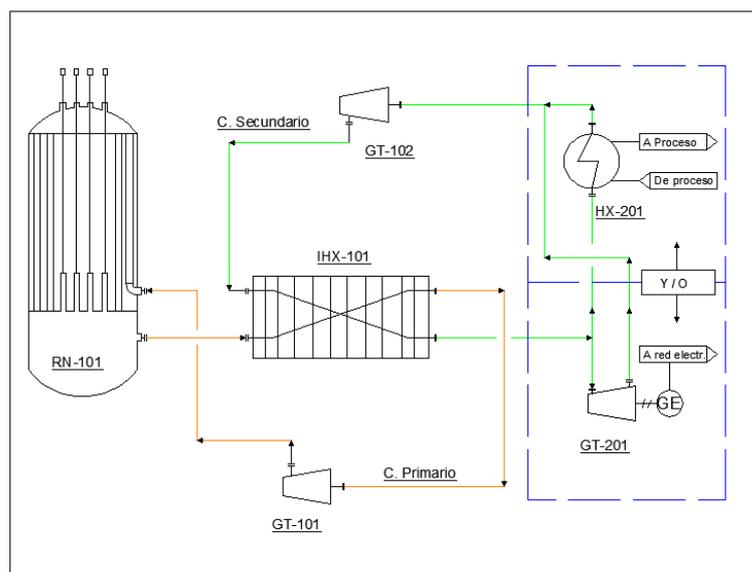


Figura 14 Circuitos de Helio

2.2.1 Modelado termodinámico de helio

El modelado de estos circuitos debe representar los cambios energéticos derivados de incrementos de temperatura y cambios sensibles de presión, considerando que el rango de presiones en el diseño de reactores comerciales varía entre 50 y 80 Bar y que las temperaturas a modelar se encuentran en el rango de ambiente a 1000 K.

La ecuación de estado a emplear es específica para el gas helio y fue obtenida a partir de ajuste sobre datos experimentales, razón por la cual se prefiere sobre otras ecuaciones generales. Los ajustes y experimentación fueron realizados por la sección de tecnología experimental de la comisión de energía atómica de Dinamarca (110).

Dado el bajo peso molecular del helio (4.0026 g/mol) y teniendo en cuenta que es un gas monoatómico, se puede demostrar mediante la teoría cinética de los gases y la mecánica estadística que el valor de su capacidad calorífica a presión constante (C_p) corresponde a (30):

$$C_p = \frac{5}{2} R$$

Las desviaciones de esta idealidad han sido estimadas por Petersen y otros autores (110) en 0.5% para presiones superiores de 100 bar a temperatura ambiente y 0.05% para las mismas presiones a 1000K, por lo que se puede considerar para los propósitos de esta tesis que el C_p se mantiene constante y su valor es:

$$C_p = 20.785 \frac{kJ}{kmolK} \quad \text{ó} \quad C_p = 5.193 \frac{kJ}{kgK}$$

La ecuación de estado a emplear es (110):

$$PV = ZRT \text{ Eq. 28}$$

Donde:

P = Presión del gas	[=] kPa
V = Volumen específico	[=] m ³ /kmol
Z = Factor de compresibilidad	[=] adimensional
R = Constante de los gases	[=] 8.314472 kJ/(kmol*K)
T = Temperatura absoluta	[=] K

El factor de compresibilidad es una función de presión y temperatura; para el helio, de acuerdo con la investigación de Petersen, en un intervalo de 1 a 100 bar y 273 a 1800 K, con desviación estándar de 0.03% a 1 bar y 0.3% a 100 bar (110), es:

$$z = 1 + \frac{\kappa P}{T^{1.2}} \text{ Eq. 29}$$

Donde:

κ = Factor de proporcionalidad [=] $4.446 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{1.2}/\text{kPa}$

El cual, como se puede ver en la siguiente figura es cercano a la idealidad para bajas presiones y altas temperaturas, concordando nuevamente con la teoría cinética de los gases (30).

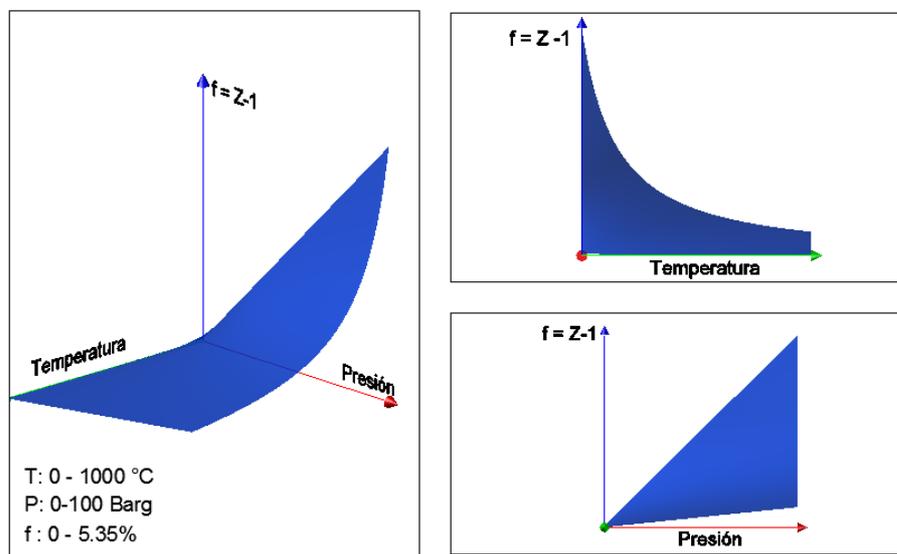


Figura 15 Desviación de la idealidad para helio

A partir de las ecuaciones 28 y 29 se puede expresar el volumen como una función explícita de presión y temperatura:

$$V = \frac{RT}{P} + \frac{R\kappa}{T^{0.2}} \text{ Eq. 30}$$

Derivando con respecto a la temperatura a presión y composición constante, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,x} = \frac{R}{P} - \frac{0.2R\kappa}{T^{1.2}} \text{ Eq. 31}$$

La función anterior se puede emplear de forma directa en las ecuaciones 23 y 25 para definir las funciones entalpía y entropía de la siguiente manera:

$$\Delta H = Cp(T_2 - T_1) + \int \frac{1.2R\kappa}{T^{0.2}} dP \text{ Eq. 32}$$

$$\Delta s = Cp \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) + \int \frac{0.2R\kappa}{T^{1.2}} dP \text{ Eq. 33}$$

Que pueden ser aproximadas con una mínima desviación (manipulación algebraica y reducción numérica por exponenciación fraccionada en el intervalo de operación esperado: 298.15 a 1500 K) mediante las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H = Cp(T_2 - T_1) + \frac{1.2R\kappa}{T_m^{0.2}} (P_2 - P_1) \text{ Eq. 34}$$

$$\Delta s = Cp \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) + \frac{0.2R\kappa}{T_m^{1.2}} (P_2 - P_1) \text{ Eq. 35}$$

Donde

T_m = Temperatura media aritmética [=] K

Como se puede apreciar en las dos ecuaciones anteriores, la desviación con respecto de la idealidad es proporcional a la presión e inversa a la temperatura, es decir que cuando se incrementa la presión y disminuye la temperatura, la similitud con respecto al comportamiento de gas ideal será menor y viceversa, siendo el comportamiento ideal en el rango de altas temperaturas y bajas presiones como es de esperarse de acuerdo con la teoría cinética de gases.

Las ecuaciones son validadas comparándolas con otros modelos disponibles en simuladores de proceso y con datos experimentales, para ser empleadas posteriormente como base del análisis energético de los sistemas de helio en la presente tesis.

2.2.2 Validación de modelo con datos experimentales

Estudios realizados desde comienzos de la década de 1970 permitieron la generación de datos confiables de entalpías, entropías y otros datos termodinámicos del helio (111), en intervalos de presión y temperatura que cubren y superan a los esperados en los procesos de generación de hidrógeno nuclear.

Estos datos sirven como punto de referencia para la validación, y como se encuentran tabulados para un gran número de presiones y temperaturas proveen también la información necesaria, en el análisis termodinámico, cuando no se dispone de modelos o de las herramientas necesarias para el uso de los mismos.

En las tablas siguientes se muestra la comparación entre datos reportados en la literatura (111) y los obtenidos mediante las ecuaciones 34 y 35, tomando como referencia el valor reportado para 300 K y 1 bar de presión¹. En la parte inferior de cada tabla se reporta la desviación estándar del error en el intervalo completo de temperatura.

Tabla 1 Entalpía del Helio, Reportada Vs Calculada

Temp [K]	Presión [bar]							
	1		10		50		100	
	Reportada	Calculada	Reportada	Calculada	Reportada	Calculada	Reportada	Calculada
300	1558	1558	1561	1561	1574	1575	1591	1593
400	2077	2077	2080	2080	2094	2094	2110	2111
500	2597	2597	2600	2600	2613	2613	2629	2630
600	3116	3116	3119	3119	3132	3132	3148	3148
800	4155	4155	4158	4157	4170	4170	4186	4186
1000	5193	5193	5196	5196	5208	5208	5223	5223
1300	6751	6751	6754	6754	6766	6765	6780	6780

Entalpía [kJ/kg]				
σ Error	0.01%	0.013%	0.03%	0.05%

Tabla 2 Entropía del Helio, Reportada Vs Calculada

Temp [K]	Presión [bar]							
	1		10		50		100	
	Reportada	Calculada	Reportada	Calculada	Reportada	Calculada	Reportada	Calculada
300	31.55	31.55	26.77	26.77	23.43	23.43	21.99	22.00
400	33.04	33.04	28.26	28.26	24.92	24.92	23.49	23.49
500	34.20	34.20	29.42	29.42	26.08	26.08	24.65	24.64
600	35.15	35.15	30.37	30.36	27.03	27.02	25.59	25.59
800	36.64	36.64	31.86	31.86	28.52	28.52	27.08	27.08
1000	37.8	37.80	33.02	33.02	29.68	29.67	28.24	28.24
1300	39.16	39.16	34.38	34.38	31.04	31.04	29.6	29.60

Entropía [kJ/kgK]				
σ Error	0.01%	0.01%	0.01%	0.02%

¹A partir de las ecuaciones 34 y 35 se obtienen diferencias de entalpía y entropía, por ello, para calcular valores puntuales se requiere de un valor inicial de referencia, el cual puede ser definido arbitrariamente.

Como es de esperarse, al igual que en el caso de la figura 15, se aprecia que la mayor discordancia ocurre para la región de altas presiones y bajas temperaturas. Sin embargo, aun en esta región especial, el modelo se ajusta satisfactoriamente con una desviación máxima de 0.13% (300 K y 100 bar) y una desviación estándar del error de 0.05%.

Tomando en cuenta que todo modelo es, por definición y naturaleza, inevitablemente incompleto e inexacto, se define la validación del mismo como la demostración de su fidelidad y exactitud en un intervalo razonablemente confiable, razón por la cual se puede concluir que:

“El modelo es adecuado para representar la variación en coordenadas termodinámicas en los intervalos de presión y temperatura observables en los procesos de producción de hidrógeno nuclear”

2.2.3 Validación en proceso GTMHR

Una vez que se ha realizado la validación en datos experimentales conviene efectuar una validación en un proceso con la finalidad de identificar aspectos críticos y/o posibles mejoras o simplificaciones en casos prácticos, además de obtener valores y parámetros empleados en la industria tales como:

- Presión y Temperatura de operación de reactores nucleares enfriados por helio
- Eficiencias isoentrópicas de turbinas y compresores
- Acercamiento térmico de equipos de intercambio de calor
- Eficiencia térmica de recuperadores de calor
- Caídas de presión de diseño de equipos principales
- Eficiencia de generadores eléctricos

En la presente sección se simula el comportamiento en estado estacionario de una planta GT-MHR de General Atomics, de acuerdo con el diseño original (107) y representada en la figura 16, restringido a las siguientes variables fijas.

- Temperatura de salida del reactor nuclear: 850°C (1,562°F)
- Ciclo con inter-enfriamiento y temperatura de entrada a compresores: 33°C
- Caída de presión en sistema: 6% (3 bar en reactor nuclear, 0.4 bar en recuperador lado caliente, 0.2 bar en recuperador lado frío y el resto en tuberías).
- Eficiencia de Turbina: 93%
- Eficiencia de Compresores de alta y baja presión: 90%
- Eficiencia de generador eléctrico: 99%

Las variables libres son la eficiencia de recuperador de calor (85%, 90% y 95%) y la relación de compresión (expansión + caídas de presión).

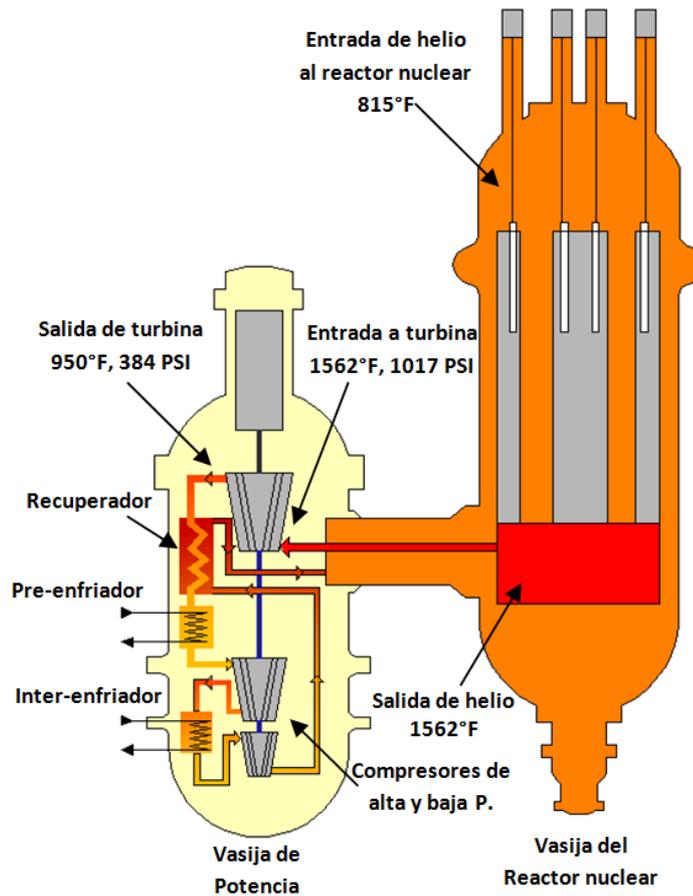


Figura 16 Planta GT-MHR Tipo (112)

Tomando como base las ecuaciones 34 y 35 y calculando la variación en los intervalos de temperatura de la planta se obtienen las siguientes ecuaciones particulares:

$$H = 5.193T + \frac{P}{3} - 0.233 \text{ Eq. 36}$$

$$S = 5.193 \ln\left(\frac{T}{P^{0.4}}\right) + 0.06\left(\frac{P}{T}\right) + 1.93 \text{ Eq. 37}$$

Donde:

H = Entalpía [=] kJ/kg

S= Entropía [=] kJ/kgK

T = Temperatura Absoluta [=] K

P = Presión absoluta [=] bar

De las secciones anteriores se puede demostrar que si X_i es la relación de presión y temperatura en condiciones "i":

$$X_i = \frac{T_i}{P_i^{0.4}} \text{ Eq. 38}$$

Y fc es un factor de corrección de no idealidad (resultado de igualar la diferencia de entropía, entre dos condiciones, a cero empleando las ecuaciones 37 y 38):

$$fc = e^{\frac{-\alpha(P_2^{0.6} - P_1^{0.6})}{X_1}} \approx e^{\frac{-\alpha(T_2^{1.5} - T_1^{1.5})}{X_1^{2.5}}} \text{ Eq. 39}$$

Donde: α es la relación entre: el coeficiente lineal de presión sobre temperatura de la ecuación de entropía (eq. 37) y el valor de capacidad calorífica a presión constante, en este caso: $0.06/5.193 = 0.0116$.

Entonces, para un proceso isoentrópico se cumple que:

$$X_2 = fcX_1 \text{ Eq. 40}$$

Para una expansión isoentrópica con relación de expansión:

$$r_{\text{exp}} = \frac{P_1}{P_2} \text{ Eq. 41}$$

$$T_{\text{exp.iso}} = r_{\text{exp}}^{-0.4} * fc * T_1 \text{ Eq. 42}$$

En el caso de compresión:

$$r_{\text{comp}} = \frac{P_2}{P_1} \text{ Eq. 43}$$

$$T_{\text{comp-iso}} = r_{\text{comp}}^{0.4} * fc * T_1 \text{ Eq. 44}$$

Combinando las ecuaciones anteriores se pueden obtener los valores de temperaturas o presiones de expansión/compresión a partir de los parámetros conocidos, por ejemplo:

Dadas las condiciones de entrada a una turbina y la presión de salida, la temperatura de expansión se calcula por:

$$T_{\text{exp-real}} = T_1 + \eta \left[X_1 fc P_2^{0.4} - T_1 + \frac{P_1 - P_2}{3 * 5.193} \left(\frac{1}{\eta} - 1 \right) \right] \text{ Eq. 45}$$

En el caso de compresores se puede aplicar la misma ecuación, sustituyendo la eficiencia por su inverso.

Aplicando las ecuaciones anteriores para una planta GT-MHR, variando la relación de compresión desde 1.5 a 4.0 (producto de relaciones individuales de compresores de baja y alta presión) se obtiene la eficiencia estimada.

La tabla 3, muestra los resultados de aplicar las ecuaciones desarrolladas en el caso de una efectividad en el recuperador de calor de 95%. Los datos para cada una de las efectividades analizadas (95%, 90% y 80%) fueron calculados y representados en la figura 17.

Tabla 3 Eficiencia del sistema GTMHR con 95% de efectividad del recuperador de calor

Salida de reactor nuclear			Relación de Compresión	Ef. Global
T	P	DP	r_c	η
850	70.2	3.4	1.6	42.35%
850	70.2	3.4	1.84	45.46%
850	70.2	3.4	2.08	46.83%
850	70.2	3.4	2.32	47.38%
850	70.2	3.4	2.56	47.51%
850	70.2	3.4	2.8	47.38%
850	70.2	3.4	3.04	47.11%
850	70.2	3.4	3.28	46.73%
850	70.2	3.4	3.52	46.30%
850	70.2	3.4	3.76	45.83%
850	70.2	3.4	4	45.33%

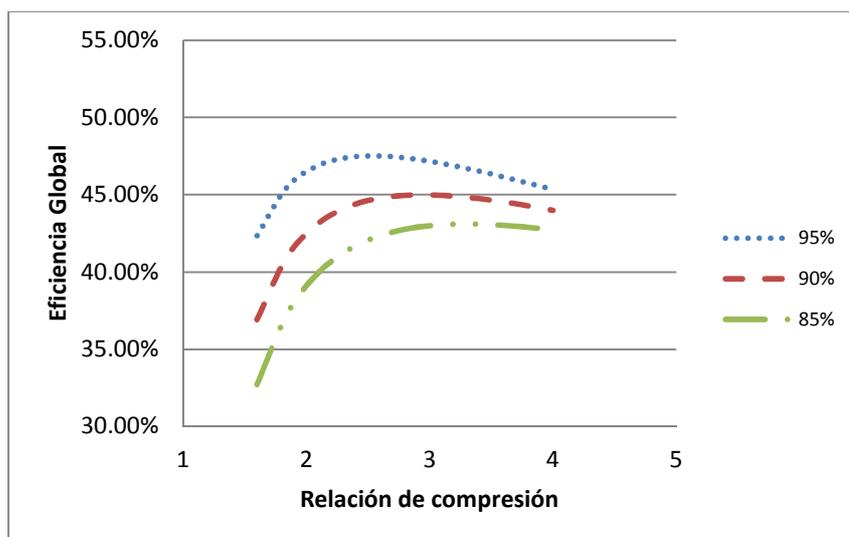


Figura 17 Eficiencia global de un sistema GT-MHR vs relación de compresión

Con el fin de validar el modelo en un caso práctico, se comparan los resultados obtenidos con los reportados por General Atomics (107). En la figura 18, se muestra la superposición de las curvas calculadas en esta tesis y las reportadas por General Atomics, pudiéndose observar que el modelo simplificado es adecuado para la representación de datos en casos reales de ingeniería.

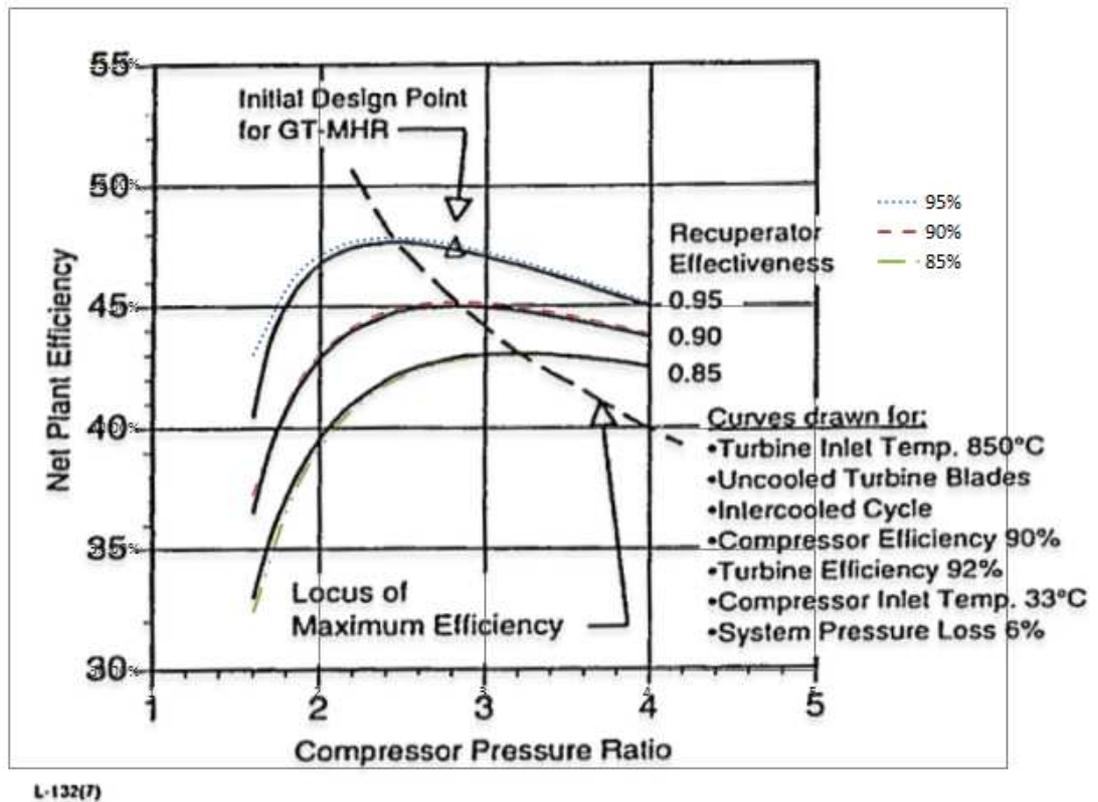


Figura 18 Comparación de eficiencia calculada por modelo propio Vs curvas reportadas por General Atomics

Como comprobación final del modelo, se presenta la reproducción del diagrama de flujo de proceso reportado en un estudio del reactor GT-MHR (113); el diagrama de proceso se puede observar en la figura 19.

Las eficiencias isoentrópicas y del recuperador de calor se calculan para los datos disponibles en el diagrama.

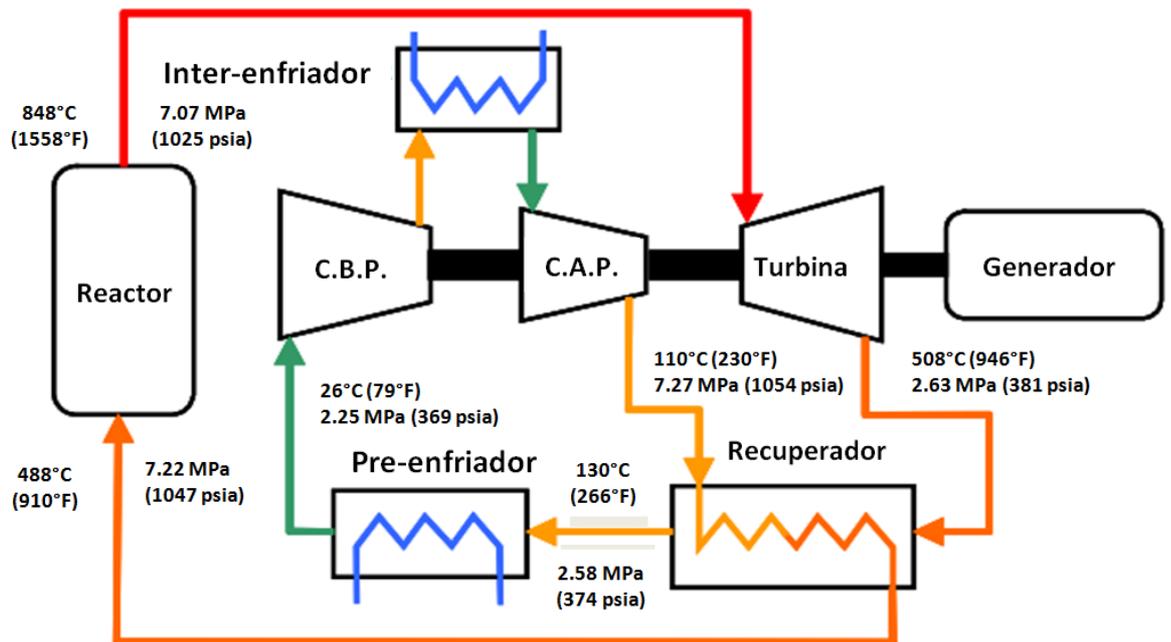


Figura 19 Diagrama de Flujo GT-MHR

En la siguiente tabla se resume el balance de energía del sistema, para un flujo de 321 kg/s correspondiente a una potencia térmica de 600 MW.

Tabla 4 Balance de energía GT-MHR

Corriente	Descripción	T [°C]	T [K]	P [Bar]	H [MW]	Q [MW]	W [MW]
1	Salida de RN	848	1123	70.7	1379.5	---	---
2	Salida de Turbina	508	781	26.3	807.9	---	---
3	Salida 1 de recuperador	130	403	25.8	177.9	---	---
4	Salida de enfriador	26	299	25.5	4.3	---	---
5	Salida de Compr. LP	110	383	43.2	146.3	---	---
6	Salida de Interenfriador	26	299	42.9	6.2	---	---
7	Salida de Compr. HP	110	383	72.7	149.5	---	---
8	Salida 2 de recuperador	488	761	72.2	779.5	---	---
9	Calor en RN				---	600	---
10	Pérdida de calor en rec.				---	0.0	---
11	Enfriamiento 1				---	-173.6	---
12	Enfriamiento 2				---	-140.1	---
13	Trabajo de Turbina				---	---	571.6
14	Trabajo a Compr LP				---	---	-142.0
15	Trabajo a Compr HP				---	---	-143.3
16	Trabajo a generador				---	---	286.3
17	Calor en gen. Electr.				---	-2.9	---
18	Electricidad				---	---	283.4

De las ecuaciones anteriores, se obtiene para el diagrama anterior:

- Eficiencia de turbina: 93%
- Eficiencia de compresor de baja presión: 83.9%
- Eficiencia de compresor de alta presión: 83.9%
- Eficiencia de recuperador de calor: 95%
- Eficiencia de generador eléctrico: 99%
- Eficiencia neta de planta: 47.2%

Cabe señalar que al menos dos datos son poco fiables en el diagrama reportado por EPRI, el primero es la baja temperatura de alimentación al compresor (26°C vs 33 en el diseño original) y el segundo es la baja eficiencia isoentrópica de los compresores de alta y baja presión.

Una vez más el modelo termodinámico desarrollado en esta tesis muestra ser fiable para la predicción y reproducción de datos de proceso.

2.3 Modelos para ácido sulfúrico

En el caso de los sistemas de ácido sulfúrico, los modelos deben ser adecuados para representar el comportamiento del ácido en un intervalo amplio de presiones y temperaturas, ya que el rango de presiones en el diseño de plantas S-I comerciales varía entre 0.07 y 35 Bar, y que las temperaturas a modelar se encuentran en el rango de 293 a 1100 K (83; 22).

Los modelos a emplear deben representar no sólo el ácido sulfúrico, sino también sus diluciones en agua y sus estados de equilibrio físico-químico con su fase vapor, consecuentemente deben ser capaces de predecir el comportamiento del sistema multicomponente H_2O , H_2SO_4 , O_2 , SO_3 y SO_2 o ser incluso capaces de representar los equilibrios químicos en la fase líquida (61).

2.3.1 Enfoques de modelación de ácido sulfúrico

Durante la investigación doctoral se consideraron inicialmente tres opciones para la modelación de los sistemas de ácido sulfúrico, las cuales son:

a) Modelación en simulador de procesos

- I. **Validación:** Con datos presentes en la literatura, contra resultados con modelo Elec-NRTL y parámetros específicos (60).
- II. **Ventajas:**
 - Respaldo técnico de Aspen Tech
 - Alta confiabilidad en rutinas de proceso
 - Bajo tiempo de resolución
 - Iteración automática
 - Goza de “*buen prestigio*” entre la comunidad científica
- III. **Desventajas:**
 - Poca flexibilidad
 - Alto tiempo de modificación de datos en sistemas complejos
 - Lenta visualización de parámetros importantes
 - Alto costo económico

b) Modelación basada en interpolación de datos experimentales, en combinación con ecuaciones de balance

- I. **Validación:** Con datos presentes en la literatura y con datos de simulador de procesos.
- II. **Ventajas:**
 - Resultados altamente precisos en el intervalo analizado
 - Muy bajo tiempo de resolución

- Alta flexibilidad
- Bajo tiempo de modificación de datos en sistemas complejos
- Rápida visualización de parámetros importantes
- Cero costo económico (una vez desarrollado)

III. **Desventajas:**

- Iteración no automática
- No es formalmente un modelo
- No es comúnmente vista como “*elegante*” entre la comunidad científica

c) Modelación específica basada en teoría y datos experimentales

I. **Validación:** Con datos presentes en la literatura y con datos de simulador de procesos.

II. **Ventajas:**

- Resultados precisos en el intervalo analizado
- Alta flexibilidad
- Muy Bajo tiempo de modificación de datos en sistemas complejos
- Rápida visualización de parámetros importantes
- Es comúnmente visto como “*elegante*” entre la comunidad científica
- Cero costo económico (una vez desarrollado)

III. **Desventajas:**

- Iteración no automática
- Toma mucho tiempo su desarrollo

Cada uno de los enfoques de modelación fue probado y empleado en cálculos; los tres modelos fueron utilizados inicialmente, sin embargo, hacia el final de la investigación el mayor conocimiento técnico de los sistemas y la facilidad de implementación en rutinas de computación favorecieron la modelación basada en interpolación y la modelación específica sobre la simulación en Aspen Plus.

El hecho de haber comprobado varios sistemas con los tres enfoques no debe considerarse como un sobre-trabajo, ya que en cada una de estas comprobaciones se incrementó el conocimiento y se permitió el desarrollo de modelos propios, libres de costo por uso de licencias y que pueden ser compartidos con la comunidad universitaria como un producto de nuestra universidad.

2.3.2 Modelación en simulador de procesos

Se empleó el simulador de procesos Aspen Plus V 7.0 para realizar cálculos de equilibrio de fases en sistemas de ácido sulfúrico, concordando los resultados con los reportados en el manual del ingeniero químico (114).

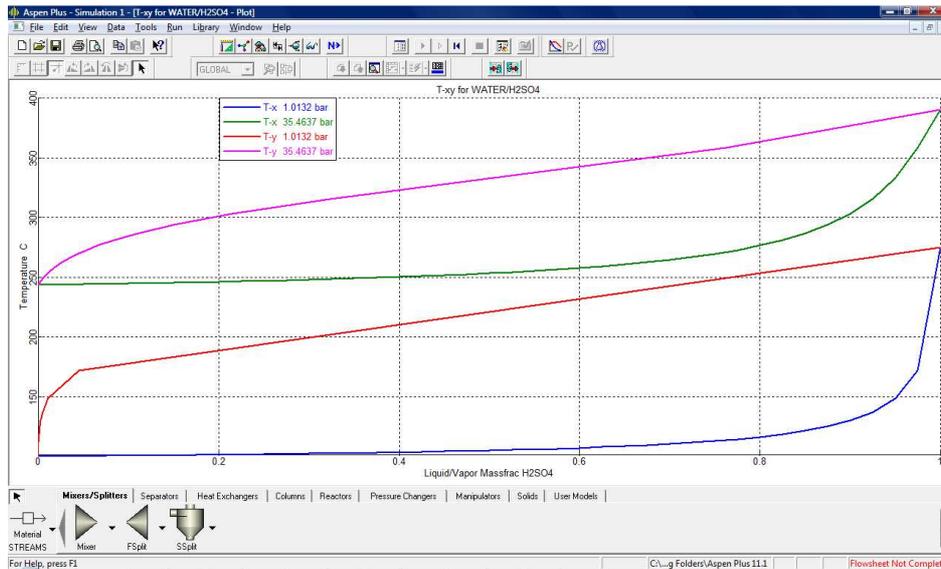


Figura 20 Equilibrio líquido vapor de ácido sulfúrico

El modelo termodinámico empleado para la fase líquida es el ELECRTL, de acuerdo con las ecuaciones termodinámicas descritas en la literatura de Aspen Tech (115).

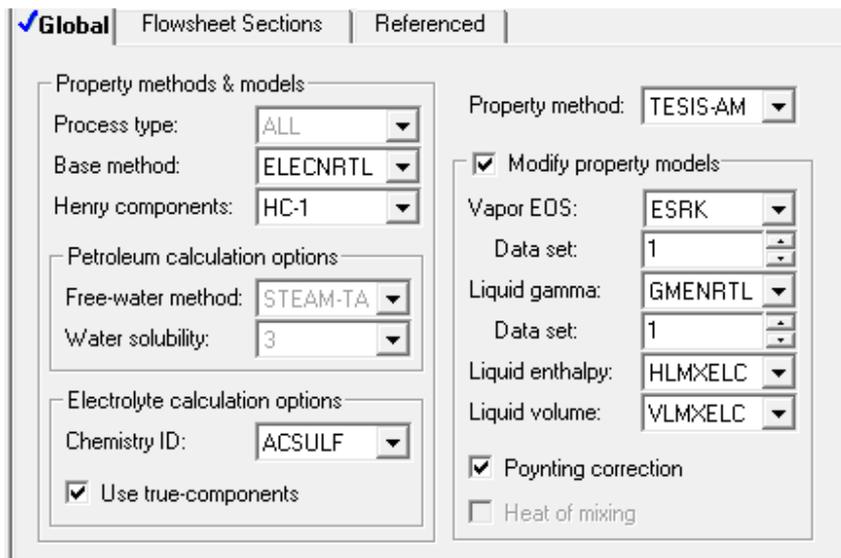


Figura 21 Selección del modelo termodinámico en Aspen Plus

2.3.3 Modelación basada en interpolación de datos experimentales

La dificultad de representar adecuadamente el comportamiento de soluciones ácido-agua en el intervalo completo de interés llevó a formularse la siguiente pregunta:

¿Es posible realizar los cálculos de energía, propiedades físicas y equilibrio fisicoquímico basándose en los datos reportados de documentos públicos, como el Manual del Ingeniero químico?

De ser posible, ¿se pueden automatizar los cálculos para aprovechar las funciones de optimización y búsqueda de objetivos, disponibles a bajo costo en Microsoft Excel, en lugar de seguir empleando un simulador de alto costo?

La respuesta a estas preguntas es:

“Sí, se puede, en tanto la búsqueda e interpolación de datos se pueda efectuar de manera automática y no existan discontinuidades en las funciones que imposibiliten su diferenciación analítica o numérica”.

Con la finalidad de obtener la automatización requerida, la primera etapa de la modelación fue desarrollar seis funciones genéricas en Microsoft Excel, con la capacidad de interactuar con tablas de datos de dos parámetros.

Tabla 5 Ejemplo de tabulación de funciones de 2 parámetros

		Parámetro 1				
		1	2	3	4	5
Parámetro 2	1	2	3	4	5	6
	2	3	4	5	6	7
	3	4	5	6	7	8
	4	5	6	7	8	9
	5	6	7	8	9	10
	6	7	8	9	10	11
	7	8	9	10	11	12
	8	9	10	11	12	13
	9	10	11	12	13	14
	10	11	12	13	14	15

Tabla 6 Uso de funciones de interpolación

Función	Acción	Sintaxis	Ejemplo	Resultado
Buscuad	Realiza una búsqueda cuadrática de dato en una tabla	=buscuad(Par. 1, Par. 2, Matriz)	=buscuad(2.5,7.5,Tabla)	10
Buslin	Realiza una búsqueda lineal de dato en una tabla	=buslin(Par. 1, Par. 2, Matriz)	=buslin(2.5,7.5,Tabla)	10
BCCUAD	Busca el valor de Par. 1 (Columna) dados un dato y parámetro 2 (cuadr)	=BCCUAD(Dato, Par. 2, Matriz)	=BCCUAD(10,7.5,Tabla)	2.5
BCLIN	Busca el valor de Par. 1 (Columna) dados un dato y parámetro 2 (lineal)	=BCLIN(Dato, Par. 2, Matriz)	=BCLIN(10,7.5,Tabla)	2.5
BFCUAD	Busca el valor de Par. 2 (Fila) dados un dato y parámetro 1 (cuadr)	=BFCUAD(Dato, Par. 1, Matriz)	=BFCUAD(10,2.5, Tabla)	7.5
BFLIN	Busca el valor de Par. 2 (Fila) dados un dato y parámetro 1 (lineal)	=BFLIN(Dato, Par. 1, Matriz)	=BFLIN(10,2.5, Tabla)	7.5

El algoritmo de cada una de las funciones fue liberado y hecho público en internet en el mes de julio de 2010.

El siguiente paso fue recopilar los datos experimentales necesarios para soportar los modelos de ácido sulfúrico, la siguiente tabla muestra el origen y método de recuperación de los mismos.

Tabla 7 Fuentes de información experimental en sistemas de ácido sulfúrico

Fenómeno Físico	Fase	Método	Fuente de los Datos experimentales (114)
Calentamiento de ácido	Líquido	Interpolación cuadrática y modelado numérico para extrapolación de presión y temperatura.	FIG. 2-30 Enthalpy-concentration diagram for aqueous sulfuric acid at 1 atm.
Evaporación y condensación de ácido	Líquido – Gas	Interpolación cuadrática y parámetros DPPR para extrapolación de presión y temperatura, basados en datos experimentales.	TABLE 2-12 Water Partial Pressure, bar, over Aqueous Sulfuric Acid Solutions. TABLE 2-13 Sulfur Trioxide Partial Pressure, bar, over Aqueous Sulfuric Acid Solutions. TABLE 2-14 Sulfuric Acid Partial Pressure, bar, over Aqueous Sulfuric Acid. TABLE 2-15 Total Pressure, bar, of Aqueous Sulfuric Acid Solutions FIG. 2-30 Enthalpy-concentration diagram for aqueous sulfuric acid at 1 atm.
Descomposición de ácido	Líquido – Gas y Gas	Análisis de presiones parciales de vapor y minimización de energía libre de Gibbs.	TABLE 2-220 Heats and Free Energies of Formation of Inorganic Compounds
Enfriamiento/Calentamiento de gas	Gas	Análisis de presiones parciales, adición polinomial de calores específicos y corrección por presión.	TABLE 2-194 Heat Capacities of the Elements and Inorganic Compounds

La integración de datos y funciones de interpolación, permitió realizar cálculos muy rápidos en el intervalo cubierto por las tablas y gráficas. Para evitar la modificación accidental de datos experimentales (base para cálculos de este enfoque) se ocultaron al usuario de Excel las hojas que los contenían y se desarrollaron funciones específicas utilizando las funciones genéricas y los datos específicos.

Como ejemplo, se presenta en la siguiente figura, la función específica para presión de vapor total ejercida por una solución de ácido sulfúrico al 99% en peso, en la misma se puede apreciar el grado de ajuste de la opción de interpolación lineal y la interpolación cuadrática con respecto a los datos experimentales.

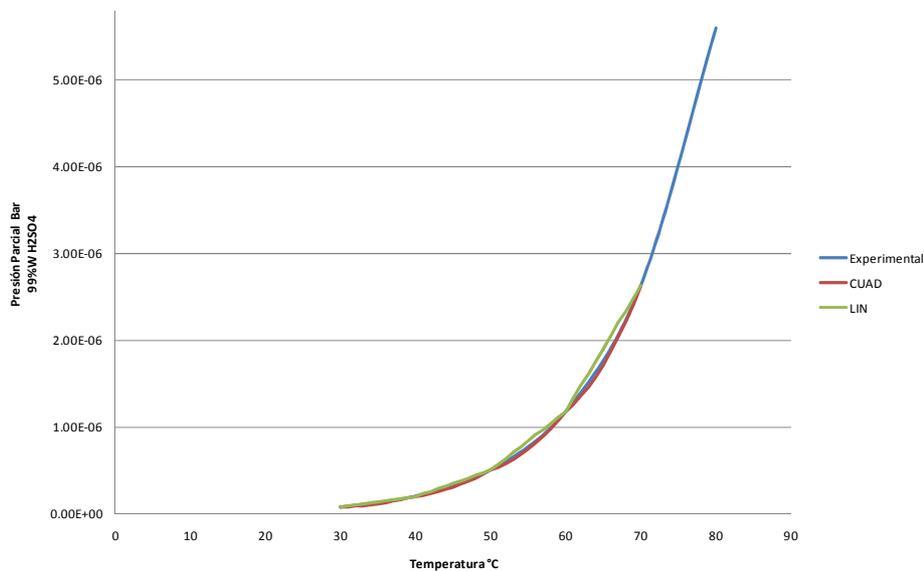


Figura 22 Comparación de interpolación lineal Vs cuadrática

De la figura 22 se puede concluir que la interpolación lineal resultaría inexacta para la representación de datos experimentales, la interpolación cuadrática, por el contrario, representa adecuadamente los datos físicos.

En lo relativo al cálculo de energías de dilución y entalpías de mezclas líquidas de ácido sulfúrico, la fuente primaria de datos es el diagrama “Entalpía concentración”, como se ha mencionado en la tabla 7.

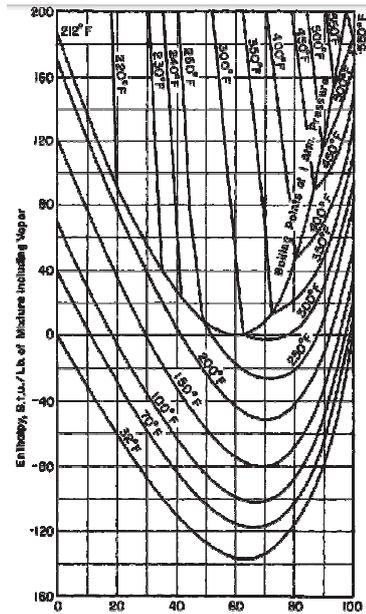


Figura 23 Diagrama "Entalpía Concentración"

Para la obtención de datos confiables, la figura 23 fue digitalizada, cuidando aspectos de proceso, en el software de dibujo AutoCAD© 2014 de Autodesk. La siguiente figura muestra la gráfica en tercera dimensión que sirvió como base de datos de entalpía.

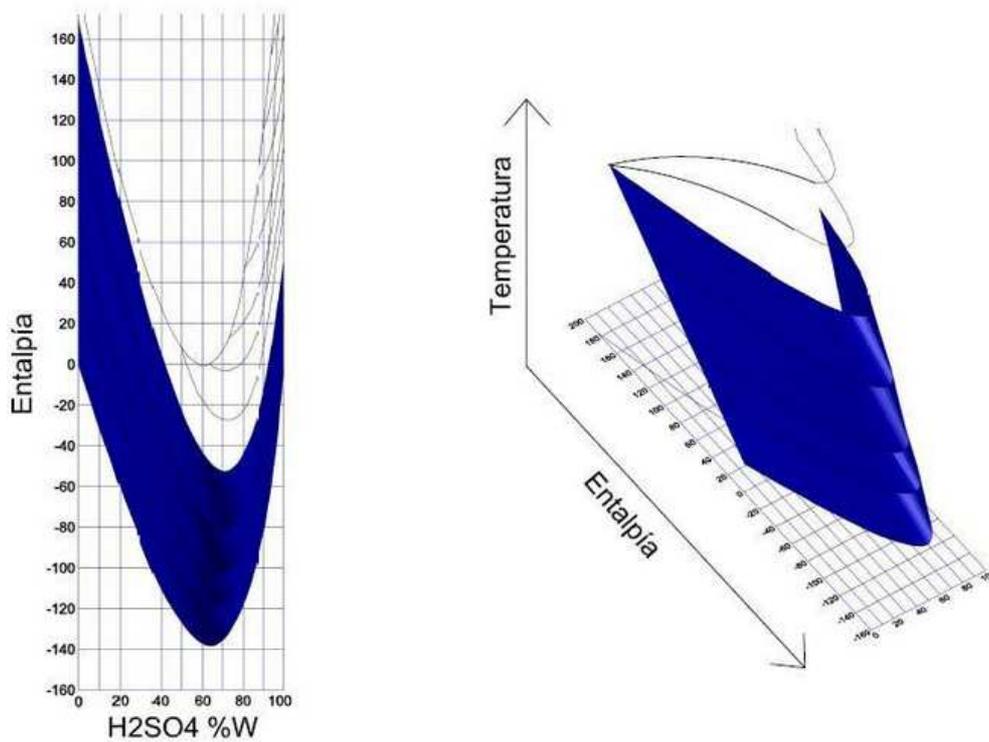


Figura 24 Función de entalpía de soluciones de ácido sulfúrico

El ejemplo de cálculo para una solución con 70% en peso de ácido sulfúrico a 150°F, utilizando las funciones desarrolladas en Excel, se presenta en la figura 25.

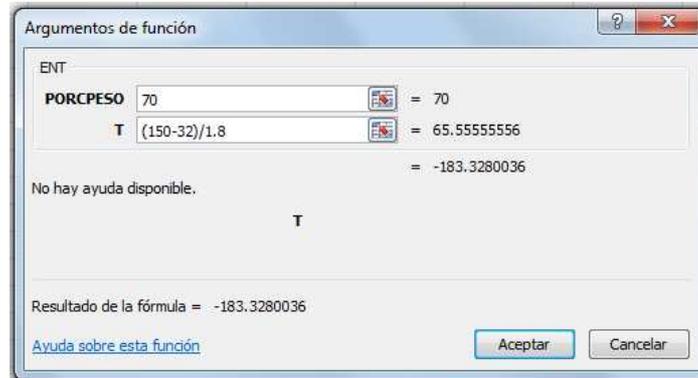
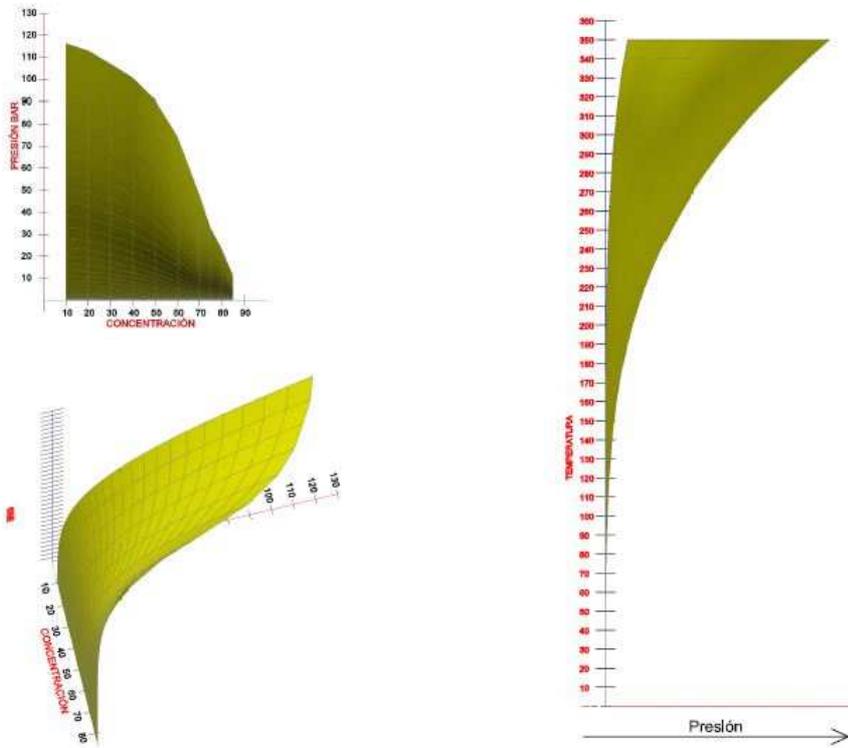


Figura 25 Ejemplo de cálculo de entalpía con funciones programadas en Excel

El resultado de la fórmula se encuentra en kJ/kg, al multiplicar por el factor de conversión de 0.43 (btu/lb) / (kJ/kg), se obtiene -79 btu/lb, valor muy cercano al observado en la figura 23 para esos mismos datos.

La figura 26 muestra gráficamente los resultados para la presión de vapor usando las funciones programadas en Excel.

Equilibrio Físico de Ácido Sulfúrico Presión - Concentración - Temperatura



By Alexander Mendoza

Figura 26 Diagrama Presión-Concentración-Temperatura para ácido sulfúrico

Las concentraciones en fase gas se aproximan mediante la siguiente ecuación:

$$y_i = \frac{P_i}{P_{total}} \quad \text{Eq. 46}$$

Donde:

y_i	= Fracción mol de i en fase gas	[=]	---
P_i	= Presión parcial del compuesto i	[=]	Bar
P_{total}	= Presión del sistema	[=]	Bar

La tabla 8 muestra algunos de los parámetros calculables a partir de composición y temperatura, así como la función que los calcula.

Tabla 8 Parámetros calculados para soluciones de ácido sulfúrico

Parámetro	Valor	Unidades	Fórmula
Concentración	70	%	---
Temperatura	300	°C	---
Densidad	1.408	kg/L	=DENS(70,300)
Entalpía	350.96	kJ/kg	=ENT(70,300)
P vapor	21.865	Bar	=PRES(70,300)
%mol Fase vapor			
H ₂ SO ₄	0.026	% mol	=CONAS(70,300)
H ₂ O	99.974	% mol	=CONAG(70,300)
SO ₃	0.000	% mol	=CONTA(70,300)

Usando los datos desarrollados bajo el enfoque de interpolación de datos es posible simular el comportamiento de sistemas tan complejos como el reactor bayoneta o la destilación a vacío del ácido.

2.3.4 Modelación basada en teoría y datos experimentales

Presiones parciales: el cálculo se realiza mediante la ecuación DIPPR 115

$$\ln(P^\circ) = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^2 + \frac{E}{T^2} \text{ Eq. 47}$$

La obtención de parámetros se realizó mediante regresión múltiple de acuerdo con la expresión general:

$$\beta = (X^T X)^{-1} X^T Y \text{ Eq. 48}$$

Los parámetros mostrados a continuación presentan una desviación promedio de 0.04% con respecto a los datos experimentales.

Tabla 9 Parámetros para cálculo de presión total sobre soluciones de ácido sulfúrico

Presión Total [bar]					
%W H ₂ SO ₄	A	B	C	D	E
0	70.22	-7916.41	-8.44	4.61E-06	51325
10	50.10	-6920.68	-5.36	6.02E-07	8883
20	42.69	-6318.36	-4.33	3.37E-07	-39940
30	49.99	-6853.65	-5.40	1.10E-06	-8768
40	49.09	-6778.26	-5.30	1.47E-06	-28699
50	44.06	-6568.59	-4.58	1.52E-06	-51119
60	42.73	-6831.39	-4.36	1.83E-06	-34800
70	95.73	-11867.88	-11.74	4.60E-06	352618
75	26.60	-7328.13	-1.70	-1.17E-06	28253
80	30.30	-8443.10	-2.05	-1.80E-06	103933
85	52.15	-9841.74	-5.27	-5.63E-07	65224
90	69.92	-10614.99	-8.08	2.57E-06	-27699
92	61.25	-10300.60	-6.82	2.30E-06	-50980
94	51.80	-10142.18	-5.38	1.26E-06	-45047
96	53.43	-10827.99	-5.57	1.44E-06	24955
97	70.55	-12457.00	-7.99	2.69E-06	155915
98	88.28	-13926.60	-10.58	4.78E-06	255826
98.5	94.00	-14303.85	-11.48	6.25E-06	268229
99	71.12	-12351.83	-8.36	6.96E-06	96921
99.5	-44.81	-4553.11	8.48	-2.21E-07	-423508
100	56.14	-13779.67	-5.25	3.89E-06	293822

Tabla 10 Parámetros para cálculo de presión parcial de agua sobre soluciones de ácido sulfúrico

Presión parcial H ₂ O [bar]					
%W H ₂ SO ₄	A	B	C	D	E
0	70.22	-7916.41	-8.44	4.61E-06	51325
10	50.10	-6920.67	-5.36	6.02E-07	8883
20	42.68	-6318.30	-4.33	3.37E-07	-39945
30	49.99	-6853.34	-5.40	1.10E-06	-8790
40	49.08	-6776.98	-5.30	1.47E-06	-28790
50	44.01	-6565.09	-4.57	1.51E-06	-51364
60	42.58	-6820.43	-4.34	1.81E-06	-35560
70	95.26	-11834.07	-11.67	4.56E-06	350314
75	25.63	-7259.98	-1.56	-1.26E-06	23645
80	28.93	-8348.11	-1.85	-1.93E-06	97617
85	47.65	-9529.66	-4.61	-1.00E-06	44346
90	65.08	-10297.38	-7.37	1.93E-06	-48020
92	57.96	-10082.01	-6.33	1.77E-06	-65307
94	44.31	-9604.23	-4.30	3.49E-07	-82155
96	36.93	-9624.78	-3.20	-2.62E-07	-56883
97	41.33	-10372.88	-3.78	-2.31E-07	19176
98	33.78	-10196.05	-2.70	-9.14E-07	25012
98.5	41.24	-11007.67	-3.77	-5.22E-07	96474
99	29.74	-10467.97	-2.14	-1.89E-06	73193
99.5	22.88	-10295.44	-1.24	-2.89E-06	73485
100	19.92	-10451.75	-0.91	-3.61E-06	100190

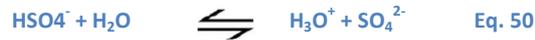
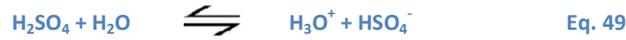
Tabla 11 Parámetros para cálculo de presión parcial de H₂SO₄ sobre soluciones de ácido sulfúrico

Presión parcial H ₂ SO ₄					
[bar]					
%W H ₂ SO ₄	A	B	C	D	E
0	---	---	---	---	---
10	47.15	-18971.51	-4.49	9.26E-07	-109708
20	31.57	-17965.32	-1.96	1.31E-06	-84550
30	15.59	-16435.02	0.40	1.33E-06	-86341
40	-3.16	-14328.29	3.04	9.63E-07	-126697
50	8.10	-13831.72	1.31	1.04E-06	-120853
60	50.74	-15090.52	-5.05	4.02E-06	-38570
70	91.53	-15767.19	-11.23	6.76E-06	-22968
75	132.51	-17440.03	-17.37	1.06E-05	80882
80	141.67	-17117.97	-18.83	1.11E-05	71101
85	103.40	-14587.89	-13.23	7.96E-06	59465
90	43.47	-10838.38	-4.34	1.52E-06	-69171
92	38.71	-10283.11	-3.67	1.05E-06	-110538
94	51.35	-11085.55	-5.48	1.71E-06	-55696
96	40.85	-10122.53	-3.99	8.72E-07	-133850
97	49.10	-10717.42	-5.16	1.30E-06	-91684
98	56.08	-11231.72	-6.14	1.69E-06	-53593
98.5	43.63	-10242.03	-4.37	8.47E-07	-129027
99	55.81	-11117.26	-6.12	1.71E-06	-68577
99.5	51.44	-10781.29	-5.49	1.31E-06	-92565
100	131.21	-16625.05	-16.95	7.36E-06	319014

Tabla 12 Parámetros para cálculo de presión parcial de SO₃ sobre soluciones de ácido sulfúrico

Presión parcial SO ₃					
[bar]					
%W H ₂ SO ₄	A	B	C	D	E
0	---	---	---	---	---
10	14.85	-23371.21	0.85	1.96E-07	-94620
20	1.37	-22585.01	3.11	4.35E-07	-46720
30	-20.88	-20629.87	6.40	-2.87E-07	-68737
40	-55.35	-17252.77	11.29	-1.96E-06	-193284
50	-24.63	-18165.27	6.81	-1.18E-06	-69640
60	24.47	-19501.45	-0.51	1.94E-06	16475
70	76.37	-20132.63	-8.44	6.00E-06	17222
75	107.58	-20216.98	-13.39	1.05E-05	-10922
80	129.07	-20053.12	-16.77	1.26E-05	1195
85	63.56	-15631.32	-7.21	8.13E-06	-14560
90	-13.33	-11184.21	4.39	-1.29E-06	-42651
92	-11.68	-10784.28	4.11	-1.61E-06	-70950
94	2.72	-11120.84	1.95	-2.92E-07	-72533
96	13.85	-11223.25	0.31	4.72E-07	-95734
97	18.16	-11172.54	-0.32	7.81E-07	-115910
98	27.72	-11419.18	-1.70	1.64E-06	-122047
98.5	29.55	-11290.62	-1.95	1.83E-06	-145986
99	37.07	-11539.12	-3.00	2.84E-06	-141314
99.5	32.59	-10777.43	-2.30	3.11E-06	-215376
100	42.26	-11124.55	-3.58	4.20E-06	-205191

Entalpía: Para el cálculo de entalpía de disoluciones de ácido sulfúrico, se parte de las ecuaciones de disociación siguientes:



Teniendo en cuenta las constantes de disociación ácida para las ecuaciones anteriores ($K_1=2.4 \cdot 10^6$, $K_2=1.0 \cdot 10^{-2}$) se puede verificar que la primera disociación se lleva a cabo prácticamente de forma completa, mientras que la segunda no se lleva a cabo en su totalidad.

Dado que los valores reportados para las constantes de disociación son generalmente para soluciones muy diluidas y que los procesos de producción de hidrógeno nuclear cubren un amplio rango de concentraciones, se realizó una regresión de parámetros bajo las siguientes hipótesis.

- La primera disociación de ácido se lleva a cabo al 100% para el reactivo limitante, sea agua o ácido sulfúrico.
- La segunda disociación es función de la temperatura y concentración aparente de ácido sulfúrico en la disolución.
- Los parámetros de una ecuación general deben ser, al igual que en el caso de constantes de disociación, función únicamente de la temperatura.

Suponiendo entonces que la entalpía de una mezcla de ácido sulfúrico, se compone de la suma de la entalpía del agua y el ácido como compuestos puros, más la entalpía de reacción de ambas disociaciones, se puede expresar de la siguiente manera:

$$h_{sol} = xh_{\text{H}_2\text{SO}_4} + (1-x)h_{\text{H}_2\text{O}} + E_{DIS} \quad \text{Eq. 51}$$

$$E_{DIS} = r_1\zeta_1 + r_2\zeta_2 \quad \text{Eq. 52}$$

Donde:

x	=	Fracción mol de ácido en la solución	[=]	%mol
h	=	Entalpía molar	[=]	kJ/mol
E_{DIS}	=	Energía por disociación	[=]	kJ/mol
r	=	Avance de reacción en un mol de mezcla	[=]	mol
ζ_i	=	Energía aparente de disociación i	[=]	kJ/mol

A fin de ser congruente con las ecuaciones de equilibrio químico, se plantea el balance en concentraciones molares y se toma como base un litro de solución a diferentes concentraciones y temperaturas.

Se parte de la información experimental para hacer la regresión de datos del modelo. Además de los datos señalados en la sección 2.3.1.2, se realiza una segunda comprobación con la información proporcionada por la empresa General Chemical, mostrada en la figura 27.

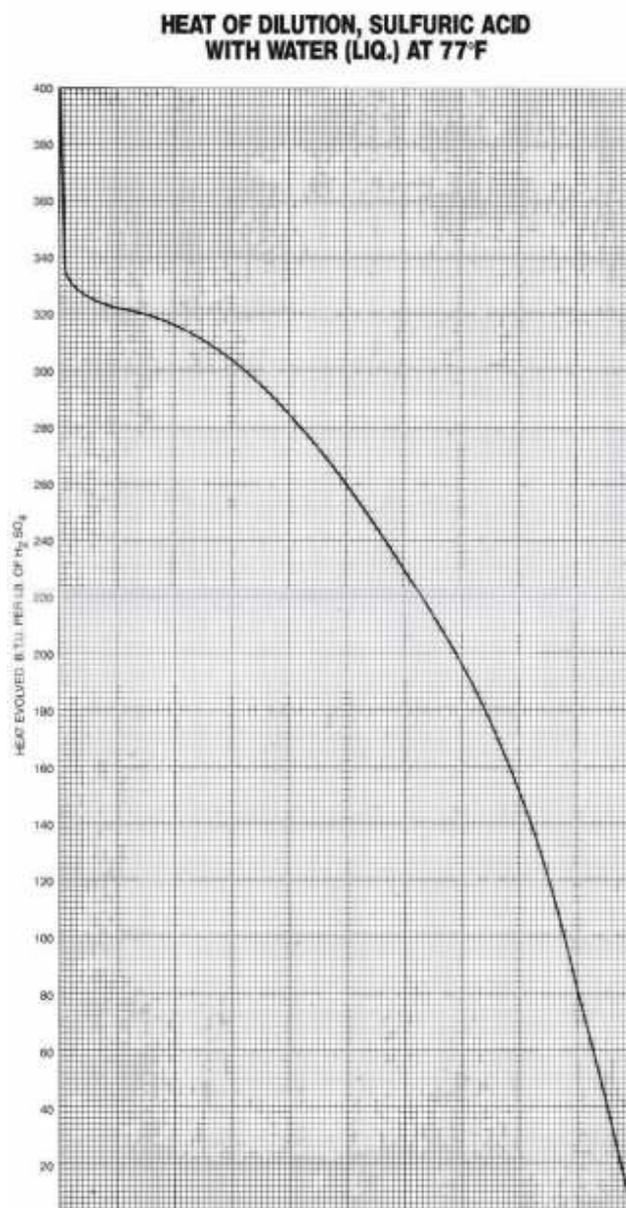


Figura 27 Energía de disolución de ácido sulfúrico (116)

A partir de las ecuaciones 51 y 52, realizando un tratamiento similar al del equilibrio químico por constantes de reacción y ajustando los datos a las energías reportadas en la literatura (Figura 28), se puede obtener el siguiente modelo para la energía excedente de disociación, considerando esto como una forma alternativa de calcular la entalpía en exceso para este sistema, sin la necesidad de considerar la solvatación, ya que este modelo simplificado toma en cuenta los parámetros termodinámicos mediante una segunda reacción hipotética.

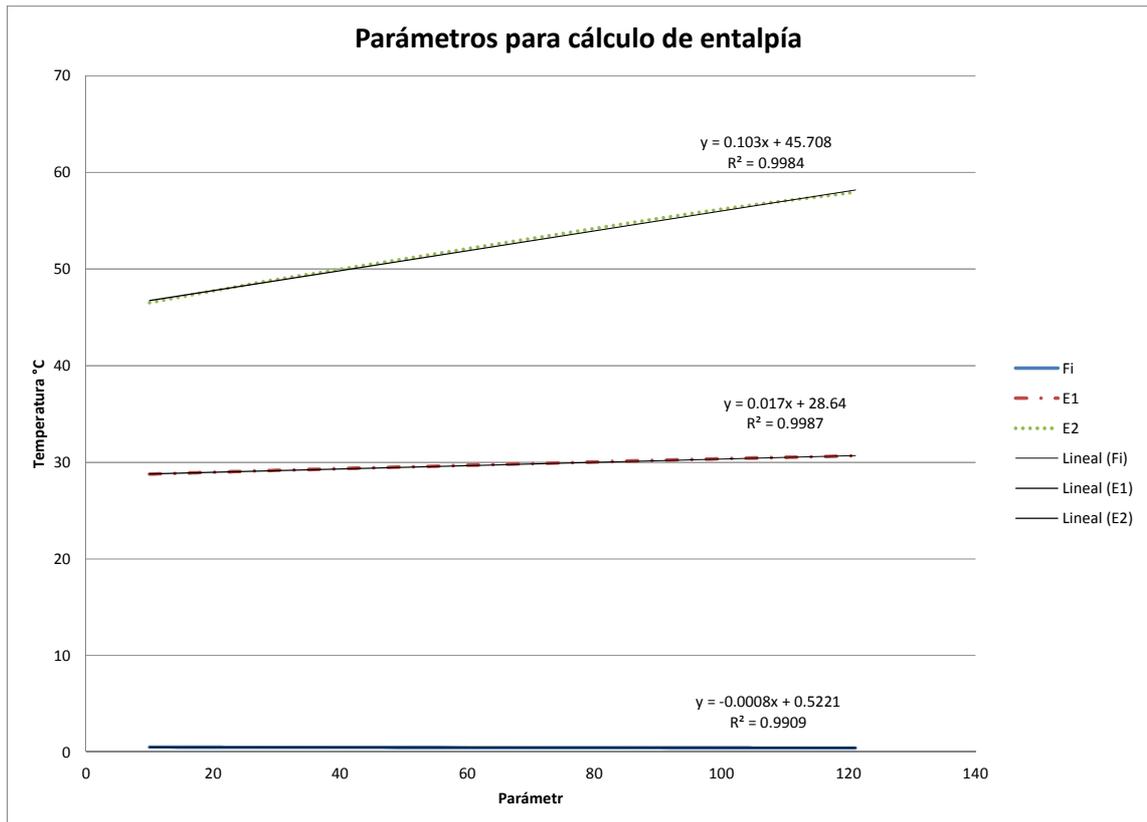


Figura 28 Parámetros para el modelo de entalpía de ácido sulfúrico

$$E_{DIS} = r_1 \zeta_1 + \sigma_2 \zeta_2 \quad \text{Eq. 53}$$

Con

$$\sigma_2 = \frac{[H_2SO_4]_0 + \phi[H_2O]_0 - \sqrt{([H_2SO_4]_0 + \phi[H_2O]_0)^2 - 4(\phi - 1)\phi([H_2SO_4]_0[H_2O]_0 - [H_2SO_4]_0^2)}}{2(\phi - 1)} \quad \text{Eq. 54}$$

$$\zeta_1 = 28.64 + .0017T \quad \text{Eq. 55}$$

$$\zeta_2 = 45.708 + 0.103T \quad \text{Eq. 56}$$

$$\phi = 0.5221 - 0.0008T \quad \text{Eq. 57}$$

Donde:

σ_2	=	moles aparentes de segunda disociación	[=]	mol
$[i]_0$	=	Concentración molar inicial aparente de "i"	[=]	mol/L
ϕ	=	Coefficiente de disociación	[=]	---
T	=	temperatura de la solución	[=]	°C

A pesar de la complejidad aparente del modelo, su implementación en hoja de cálculo no implica dificultades técnicas y su programación en la mayoría de los lenguajes de cómputo sólo toma alrededor de 5 líneas de código, lo cual lo hace un modelo conveniente para el análisis energético de sistemas de ácido sulfúrico.

La validación del modelo se realiza comparándolo contra los datos reportados tanto en sistema inglés como en sistema internacional, solamente se ajustan los valores para cada caso.

La tabla 13 muestra la comparación de datos calculados y reportados a una temperatura de 25°C.

Tabla 13 Comparación de entalpía en exceso del sistema de ácido sulfúrico – Calculada Vs Reportada

% Peso	Entalpía excedente BTU/L		Desviación
	Calculada	Reportada	%
0	0	0	0.00%
1	7.6	7.4	2.55%
2	14.8	14.7	0.70%
5	36.7	37.0	0.83%
15	117.3	116.3	0.82%
35	284.7	285.0	0.11%
40	323.9	325.3	0.43%
45	361.6	362.6	0.27%
50	397.2	398.7	0.38%
55	429.8	428.2	0.37%
65	474.0	470.6	0.72%
80	458.0	455.6	0.53%
85	406.4	398.7	1.92%
90	292.2	290.8	0.50%
95	149.7	153.2	2.28%
100	0.0	0.0	0.00%

La figura 29 muestra el empalme de las gráficas de entalpía vs concentración entre los datos reportados en el manual del ingeniero químico y los calculados con el modelo desarrollado en esta tesis.

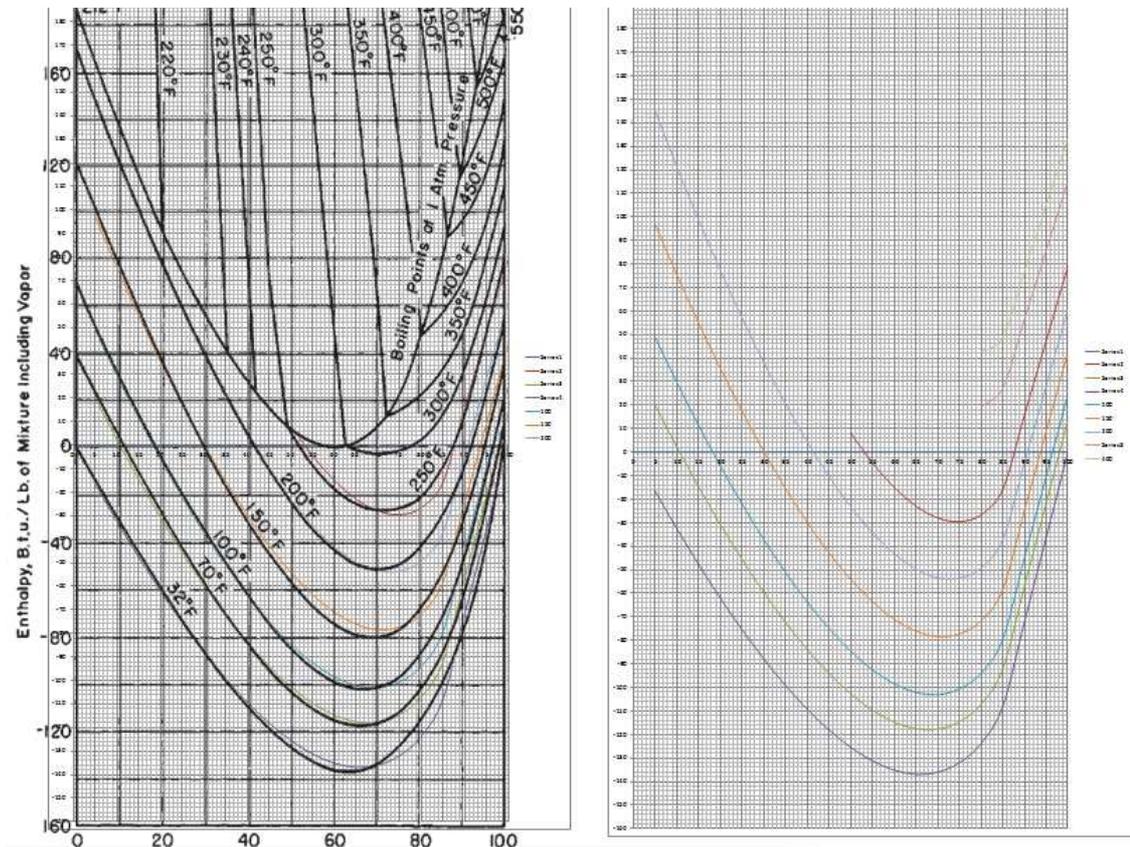


Figura 29 Validación del modelo para entalpía de ácido sulfúrico

De la gráfica mostrada en la figura 29 y los datos de la tabla 13 se puede concluir que el modelo para cálculo de entalpía de ácido sulfúrico es adecuado para el análisis térmico de los sistemas de concentración que incluyan mezclas líquidas de agua y ácido sulfúrico.

Con respecto al significado físico de los avances aparentes de reacción, éstos no parecen concordar con los predichos por el equilibrio químico, lo que sugiere que representan una especie de actividad corregida para efectos energéticos en la disociación del ácido sulfúrico o de una forma simple una medida de la entalpía en exceso.

Una vez obtenida la entalpía base del líquido, la entalpía a distintas condiciones se puede calcular como:

$$H_{P,T} = H_{Lsat @ Pref} + \int_{Tref}^T (cp)dt + \frac{100 * (P - P_{ref})}{\rho} \quad \text{Eq. 58}$$

Donde:

$H_{p,T}$	=	Entalpía a presión P y temperatura T	[=]	kJ/kg
$H_{Lsat@Pref}$	=	Entalpía de saturación a P de referencia	[=]	kJ/kg
C_p	=	Calor específico del líquido	[=]	kJ/kgK
P	=	Presión	[=]	Bar
ρ	=	Densidad	[=]	kg/m ³
T	=	Temperatura	[=]	K

Obteniéndose las propiedades físicas como c_p y ρ mediante ajuste a datos experimentales, representados por funciones de polinomios del siguiente tipo:

$$\rho = \sum_{i=1}^{i=n} a_i T^{i-1} \quad a_i = F(C_{AS}) \quad \text{Eq. 59}$$

Donde los coeficientes son funciones de la concentración de ácido sulfúrico en la solución acuosa.

Para las condiciones de equilibrio se combinaron las funciones DIPPR y las funciones de interpolación dinámica sobre datos experimentales, obteniendo una función de la presión de equilibrio, dados la temperatura del sistema y la concentración de ácido sulfúrico en la fase líquida

$$P_{eq} = \Psi(T_{eq}, C_{A.S.}) \quad \text{Eq. 60}$$

Donde:

P_{eq}	Presión de equilibrio de fases del sistema	[=]	Bar
T_{eq}	Temperatura de equilibrio de fases del sistema	[=]	K
C_{AS}	Concentración de ácido sulfúrico en líquido	[=]	% en peso

La figura 30 muestra una gráfica de presión de equilibrio para el ácido sulfúrico

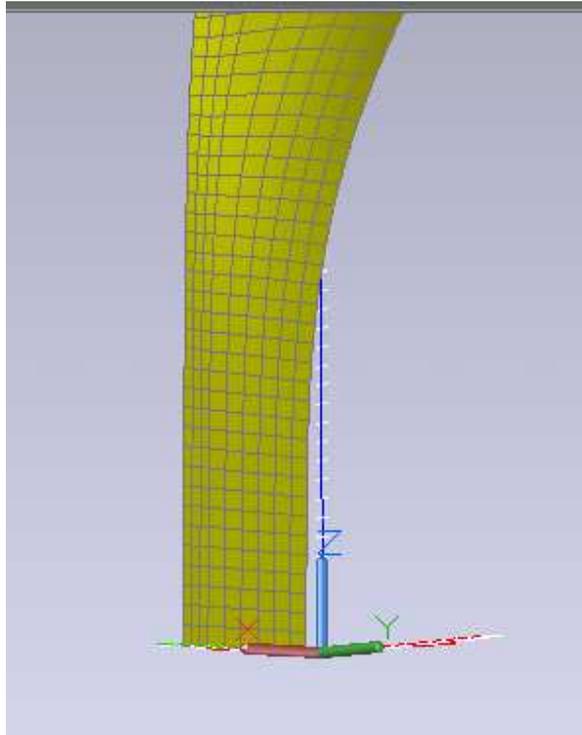


Figura 30 Modelado de presión de equilibrio para ácido sulfúrico

Una vez establecida la función de presión de equilibrio y siendo esta función continuamente derivable, se establece la ecuación para el cálculo de temperatura de equilibrio, mediante un método numérico sencillo (Newton Raphson, por ejemplo), la ecuación empleada en este estudio es:

$$T_{n+1} = T_n - \frac{\Psi(T, C_{AS}) - P_{eq}}{\left(\frac{\partial[\Psi(T, C_{AS})]}{\partial T} \right)_{CasCte}} \quad (8)$$

Donde:

- | | | | |
|-----------|---|-----|---|
| T_{n+1} | Nuevo estimado de temperatura | [=] | K |
| T_n | Estimado anterior de temperatura | [=] | K |
| δ | Es el símbolo para indicar la derivada parcial a concentración constante. | | |

3 Circuitos de Helio

3.1 Modelo de circuito de helio

En la sección 2.2 se han mencionado los elementos principales que componen los circuitos de enfriamiento de helio, en la presente sección se analiza el sistema de circulación desde el punto de vista de proceso.

Las pérdidas de presión de helio en los circuitos de enfriamiento, así como en las líneas de proceso, son producidas por la resistencia natural al flujo al pasar a través de válvulas, tuberías y equipos en el sistema. El uso de criterios heurísticos y técnicas de optimización reducen a un mínimo dichas pérdidas, sin comprometer la economía del sistema (117), sin embargo, aunque la reducción es significativa, nunca se podrán eliminar completamente debido a limitaciones físicas y termodinámicas.

Como consecuencia de la existencia de pérdidas de presión en los circuitos de helio, se deben instalar sistemas de compresión para poder mantener en circulación el gas y de esta manera poder transferir el calor desde el reactor nuclear hasta los equipos que lo requieren, como servicio de calentamiento en la planta química.

Inconvenientemente para la eficiencia global del sistema, los compresores consumen una elevada cantidad de energía, misma que debe ser suministrada por algún medio y que no necesariamente será recuperada en el sistema, reduciendo consecuentemente la eficiencia global del complejo nucleo-químico y aumentando los costos de producción del hidrógeno con respecto a los modelos que no toman en cuenta las consecuencias económicas de la compresión.

3.1.1 Definición del sistema

Con la finalidad de aportar datos específicos y particulares para la generación de hidrógeno nuclear, en la presente tesis el sistema de circulación de helio (SRH) se diseña para los requerimientos de una planta de producción VHTR-SI con capacidad de 600 MWt y una eficiencia de conversión de 37.3%, en concordancia con un diseño de planta original de General Atomics (22).

Se eligió esta planta como base para el análisis debido a que se cuenta con datos preliminares acerca de las características y dimensiones de equipo, así como los balances de materia y energía desarrollados por Mendoza y François (118). Los parámetros del sistema VHTR-SI para el cual se diseña el SRH se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 14 Parámetros de planta VHTR-SI

Datos y parámetros de diseño			
Sección de eficiencias	Turbinas	Mecánica	98.0%
	Compresor	Mecánica	98.0%
	Turbinas	Isoentrópica	93.5%
	Compresor	Isoentrópica	93.5%
Sección caídas de presión	Reactor N.	Bar	0.414
	IHX	Bar	0.345
	Proceso LP	Bar	0.655
	Proceso LS	Bar	0.655
	Enfriador LC	Bar	0.345
	Enfriador LF	Bar	0.345
	Interenfriador	Bar	0.138
Reactor Nuclear	T. Salida	°C	950.00
	P. Ent.	Bar	70.41
	Pot. MW	MW	600
Datos de temperatura	ΔT . IHX Sup	°C	50
	ΔT Rec. calor	°C	40
	T. enfto.	°C	50.00
Datos de helio a planta S-I	T. suministro	°C	900
	T. retorno	°C	300
	P. suministro	Bar	74.66
	P. retorno	Bar	74.00

La información de la tabla 14 se encuentra organizada en 5 secciones, que son:

- a) **Sección de eficiencias:** Se detalla la eficiencia mecánica e isoentrópica, de turbinas y compresores. Estos valores son resultado del trabajo previo y la validación realizada en la sección 2.2.
- b) **Sección caídas de presión:** Se especifican las caídas de presión de diseño para algunos equipos y sistemas, tanto en el lado primario (LP), es decir en el circuito en contacto con el reactor nuclear, como en el lado secundario (LS) en contacto con el proceso químico. También se especifica si las caídas de presión son en el lado caliente (LC) o lado frío (LF) de los equipos de intercambio de calor.

- c) **Reactor nuclear:** Se especifica la temperatura de salida, la presión de entrada y la potencia. Estos datos provienen de trabajo previo y de promedios de datos reportados para este tipo de reactores (128).
- d) **Datos de temperatura:** Se especifican los acercamientos térmicos para el cambiador de calor intermedio (IHX), para el recuperador de calor del sistema y la temperatura de enfriamiento de helio a la salida de equipos de disipación de calor.
- e) **Datos de helio a planta SI:** Se especifican las condiciones tanto de suministro como de retorno desde el IHX al proceso.

Las pérdidas de presión se estiman con base en criterios habituales de diseño en ingeniería (119; 120; 121), las eficiencias isoentrópicas y mecánicas de compresores y turbinas se basan en la validación de datos para el reactor GT-MHR (122; 103), mediante simulación del proceso empleando las ecuaciones desarrolladas en la sección 2.2.1 y adicionalmente efectuando una segunda comprobación en el simulador de procesos Aspen Plus. El diagrama de proceso se muestra en la siguiente figura.

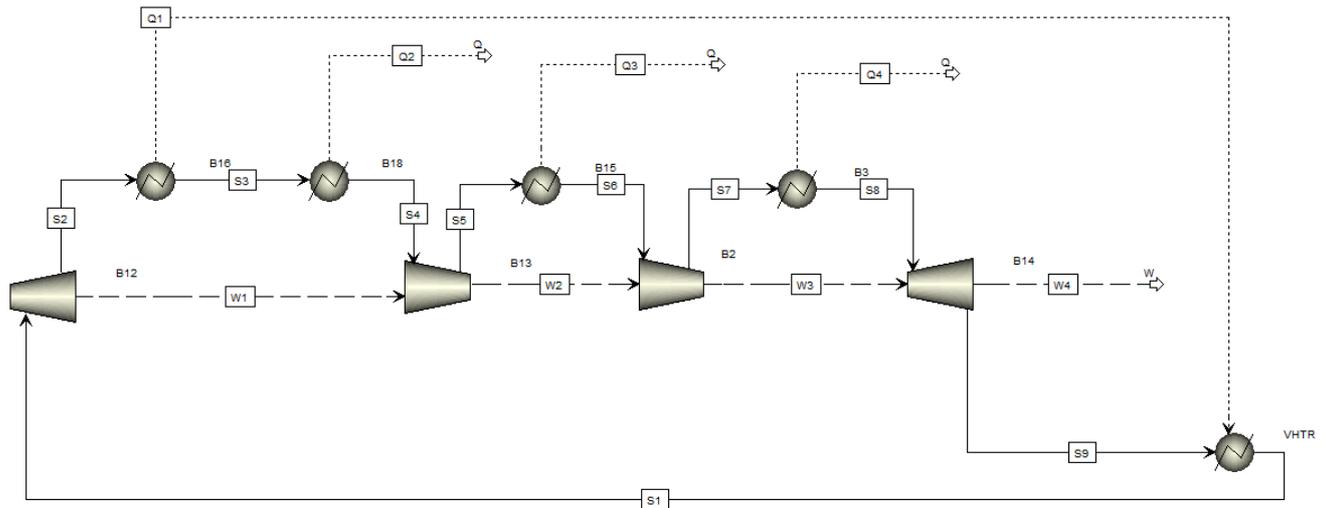


Figura 31 Simulación de GT-MHR en Aspen Plus

3.1.2 Requerimientos de Energía no Térmica en Planta Azufre Iodo.

La mayor parte de energía que se suministra al proceso es energía térmica, sin embargo, para accionar las bombas y compresores de la planta se requiere electricidad o impulso mecánico.

El diseño de General Atomics del proceso S-I incluye integración mecánica (22), en otras palabras, la mayor parte de la energía empleada en el bombeo es recuperada por turbinas, pero aun así, se requiere una cantidad adicional para mantener en operación el proceso.

Para poder establecer los requerimientos reales de energía mecánica se realizó el cálculo de los equipos involucrados en el proceso S-I. La ecuación empleada para la potencia hidráulica es la siguiente:

$$HP = \frac{100F\Delta P}{\rho\eta} \text{ Eq. 61}$$

Donde:

<i>HP</i>	=	<i>Potencia de la bomba</i>	[=]	<i>kW</i>
ΔP	=	<i>Carga del sistema</i>	[=]	<i>Bar</i>
ρ	=	<i>Densidad del fluido</i>	[=]	<i>kg/m³</i>
η	=	<i>Eficiencia mecánica de bomba (típica)</i>	[=]	<i>85%</i>
<i>F</i>	=	<i>Flujo másico</i>	[=]	<i>kg/s</i>

La siguiente tabla muestra los resultados de los cálculos para la planta originalmente propuesta por General Atomics, para un mayor detalle y referencia de los equipos presentados en esta sección se recomienda revisar el trabajo de Brown (22) o alternatively consultar los diagramas de flujo de proceso presentados en el anexo 1.0 de esta tesis.

Tabla 15 Requerimientos de potencia mecánica para equipos en planta VHTR-SI tipo

ID	T °C	DP Bar	DENSIDAD kg/m ³	FLUJO kg/s	Potencia kW
P-101	96.45	2.8	1800	2825.7	517.1
P-102	38	3.39	993	4.1	1.6
P-103	111.35	5.15	3050.117	167.6	33.3
P-104	119.85	3.19	1312.6	45.2	12.9
P-106	95.36	0.3	1869.6	80.4	1.5
P-201	212.1	6.93	832.55	113.4	111.1
P-202	120	28	945.59	56.7	197.5
P-203	38	0.94	993	20.5	2.3
P-204	111.35	33.15	952.28	123.1	504.2
P-301	120	20.15	3218	10562.4	7781.0
P-302	25	20.987	1000	13.0	32.1
TE-101-1	111.25	-2.35	GAS	11.5	-680.0
TE-101-2	45	-0.84	GAS	7.3	-260.0
TE-102	120	-2.8	GAS	19.5	-660.0
TE-103	119.85	-5.15	944.14	132.3	-61.3
TE-104	120	-5.15	3200	10634.0	-1454.7
TE-201	120	-29.8	941.2	37.0	-99.7
TE-301	95.36	-17.8	2680.1	2680.1	-1513.0
TE-302	120	-15	3340	7735.7	-2953.0
TE-303	120	-15	3957.042	158.2	-51.0
			Requerimiento		1461.8

La potencia demandada por bombas en la planta S-I es prácticamente 1.5 MW, adicionalmente se estiman 0.5 MW para energizar tableros de control y sistemas de iluminación, más 1 MW adicional para el sistema de agua de enfriamiento, incluidos bombeo y accionamiento de ventiladores para las torres de enfriamiento [1].

Adicionando todos los requerimientos de potencia no térmica en la planta química se obtiene:

$$WR = \text{Potencia mecánica/eléctrica necesaria para planta química} = 3 \text{ MW}$$

Por lo que el requerimiento neto es:

$$NP = 3 \text{ MW} + \text{Potencia para Compresión en circuitos de Helio} \quad \text{Eq. 62}$$

En el caso de considerar la potencia del reactor nuclear, así como los otros parámetros de diseño (Tabla 14) fijos, la potencia requerida para compresión de helio en los circuitos primario y secundario puede expresarse como función de la temperatura de salida de helio del IHX en el lado del circuito primario (CP).

Mediante la solución del balance de materia y energía se calculan todos los parámetros a partir de la temperatura citada en el párrafo anterior.

3.1.3 Diseño de sistema de circulación de Helio SCH

En las secciones anteriores se ha mencionado la necesidad de instalar sistemas de circulación para la transferencia de energía entre la sección nuclear y la sección de proceso químico, esencialmente se requiere un sistema capaz de mantener el flujo en circulación, de ahí el nombre de dicho sistema.

La forma más común de cumplir este requerimiento es mediante la instalación de compresores en ambos circuitos; primario (CP) y secundario (CS), pretendiendo en la presente tesis que el arreglo de tales compresores sea el más conveniente desde el punto de vista económico-energético, respetando en todo momento las restricciones de seguridad e impacto tanto ambiental como social.

Las figuras 32 y 33 presentan los sistemas de forma genérica y muestran que a pesar de las diferencias en proceso, los sistemas de compresión se pueden analizar de forma muy similar.

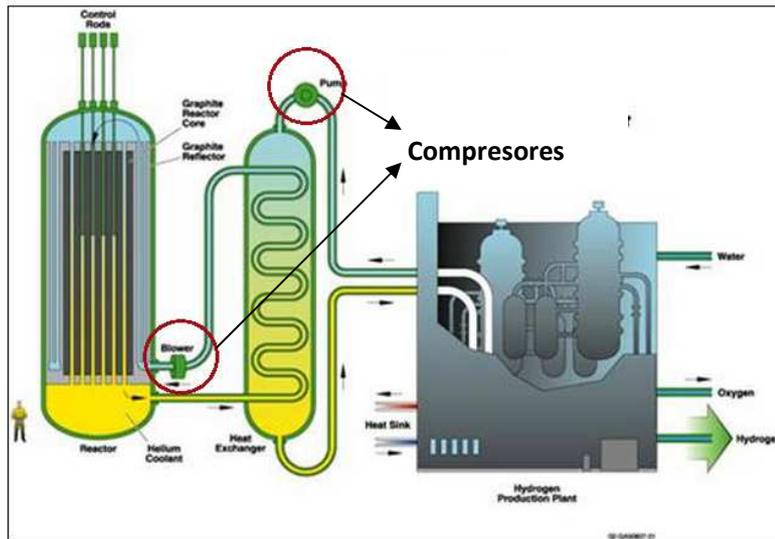


Figura 32 Sistemas de circulación de helio VHTR-SI

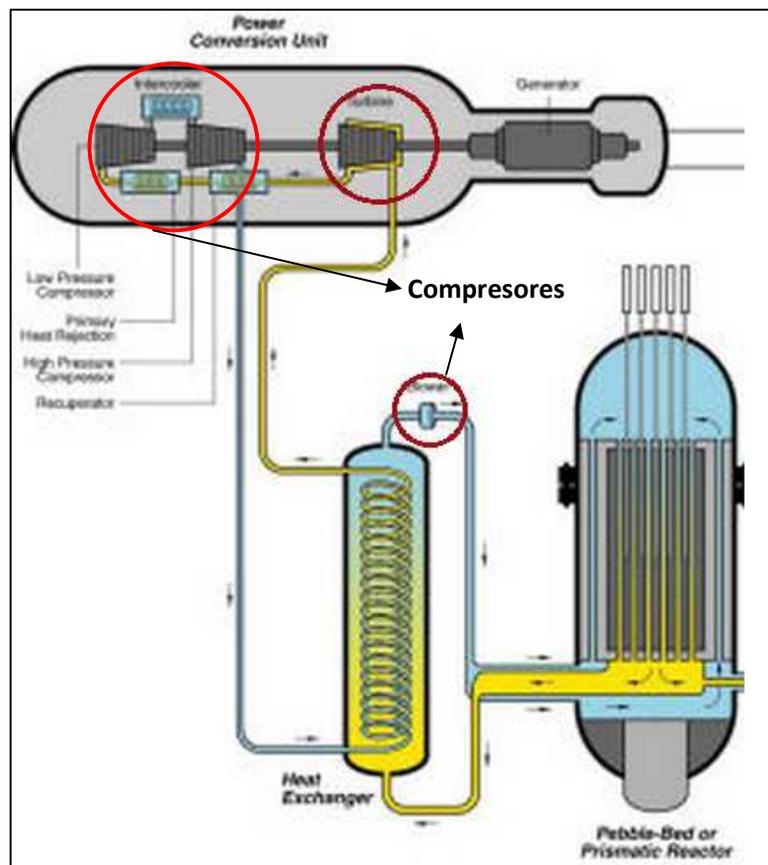


Figura 33 Sistemas de circulación de helio VHTR-Sección Eléctrica (HTE)

En las figuras 32 y 33 se muestran los esquemas genéricos de reactores nucleares acoplados a plantas químicas y de generación de energía eléctrica respectivamente.

Para accionar los sistemas de circulación y producir la energía adicional requerida, o en otras palabras cubrir el requerimiento neto de energía no térmica, existen las siguientes tres opciones:

- Se puede instalar un sistema de turbo-compresión en el circuito primario (**TCP**)
- Se puede instalar el sistema de turbo-compresión en el circuito secundario (**TCS**)
- Se puede utilizar energía eléctrica externa (**EE**)

Cada una de las opciones anteriores implica diferencias en los flujos y condiciones de proceso, lo que produce, a su vez, variaciones en:

- La eficiencia térmica del complejo nucleo-químico
- La economía del proceso

A continuación se analiza cada una de las distintas opciones.

3.1.3.1 Sistema de Turbo-compresión en Circuito Primario (TCP)

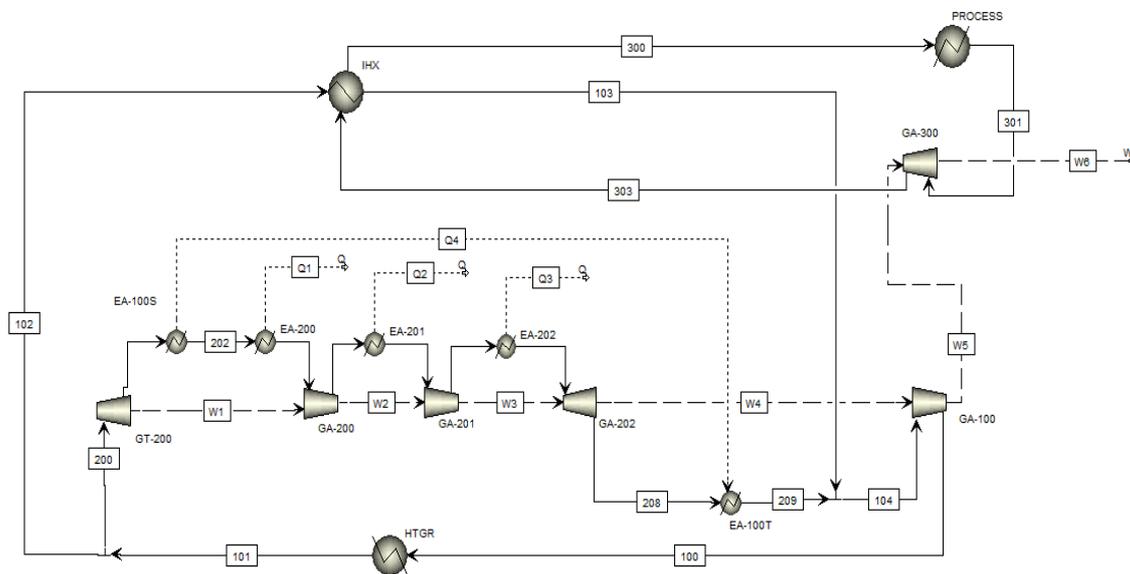


Figura 34 Turbo-compresión en circuito primario TCP

Este sistema consta de una línea de derivación de helio (200) a 950°C (ver figura 34), posterior al reactor nuclear, y anterior al intercambiador de calor intermedio IHX, hacia una turbina donde se expande de 70 a 26.5 bar. El efluente (202) es enviado al recuperador de calor EA-100, donde cede la mayor parte de su calor a la corriente que retorna al circuito (208).

La corriente que sale fría del recuperador de calor (137.7°C) es enfriada hasta 50°C, empleando agua de enfriamiento, para ser comprimida en un proceso de tres etapas con interenfriadores (50°C entre etapas), en tanto que la corriente que sale caliente se reintegra al circuito primario.

Balance de materia y energía TCP

El balance de materia y energía del sistema puede ser calculado mediante un simulador de procesos, haciendo uso de especificaciones de diseño, o mediante el planteamiento y resolución de ecuaciones de balance, en la presente tesis se emplearon ambos enfoques encontrándose adecuada concordancia entre los dos; la diferencia relativa media es 0.12% para la potencia neta transferida y de 0.08% para los flujos de helio en el circuito primario y secundario.

Los valores de simulación mediante Aspen Plus fueron reportados en un estudio previo (25), en este estudio se muestran los resultados calculados mediante las ecuaciones desarrolladas en la presente tesis.

El balance de materia y energía se puede resolver mediante el planteamiento adecuado de las ecuaciones de materia, energía y entropía, de acuerdo con los procedimientos indicados en la literatura, específicamente, en la presente tesis se sigue la notación y métodos planteados por Bazúa-Rueda (123).

Por limitaciones de espacio, no se presenta el total de las ecuaciones de balance en este texto, sólo se presenta el procedimiento (basado en dichas ecuaciones) que define los flujos de helio en circuitos primarios y hacia el sistema de turbo-compresión; este procedimiento es de carácter general para cualquier configuración similar, donde se conoce la demanda de energía, la potencia del reactor nuclear y se desconocen todos los flujos.

Procedimiento para cálculo de flujos en TCP

Eq. 63

$$1) \quad F_{100}w_{GA-100} + F_{300}w_{GA-300} + F_{200}w_{TC} = W_{REQ}$$

$$2) \quad \alpha = \frac{T_{102} - T_{103}}{T_{303} - T_{300}} \quad \beta_1 = \left[\frac{\eta_{isoent} + r^{0.4} fc - 1}{\eta_{isoent}} \right]_{GA-100} \quad \beta_2 = T_{209} - T_{103}$$

$$3) \quad \xi_1 = \beta_2(1 - \beta_1) \frac{Cp}{\eta_{mec}} - \alpha w_{GA-300} \qquad \xi_2 = \frac{T_{103}(\beta_1 - 1)Cp + \frac{\Delta P_{proc}}{3}}{\eta_{mec}} - \alpha w_{GA-300}$$

$$4) \quad \Gamma_1 = \frac{W_{RN}}{Cp} \qquad \Gamma_2 = T_{101} - T_{103}\beta_1 \qquad \Gamma_3 = \beta_1\beta_2 \qquad \Gamma_{ij} = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_j}$$

$$5) \quad x = \frac{W_{REQ}\Gamma_{21} + \xi_2}{\xi_1 + w_{TC} + W_{REQ}\Gamma_{31}}$$

$$6) \quad F_{100} = \frac{1}{\Gamma_{21} - \Gamma_{31}x} \qquad F_{200} = xF_{100} \qquad F_{300} = \alpha(1 - x)F_{100}$$

Donde:

W	=	<i>Potencia total</i>	[=]	<i>kW</i>
w	=	<i>Potencia específica</i>	[=]	<i>kJ/kg</i>
η_{isoent}	=	<i>Eficiencia isoentrópica</i>	[=]	<i>%</i>
η_{mec}	=	<i>Eficiencia mecánica</i>	[=]	<i>%</i>
ΔP_{proc}	=	<i>Carga del sistema en proceso</i>	[=]	<i>Bar</i>
x	=	<i>Fracción de flujo a TC</i>	[=]	<i>---</i>

REQ es requerido, RN es reactor nuclear y TC es sistema de turbo-compresión.

A partir del cálculo de los flujos anteriores, la solución completa del balance de materia y energía se simplifica a un sistema sencillo, en donde los resultados dependen de los parámetros específicos del sistema.

La forma ordinaria en que el simulador resuelve este tipo de sistemas es mediante aproximaciones numéricas en un proceso iterativo.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de la simulación.

Tabla 16 Resultados de Simulación de sistema TCP

Temp. °C	He CP kg/s	He CS kg/s	Potencia GA-100 MW	Potencia GA-300 MW	Calor a Proceso SI MW	LMTD de IHX °C	Producción de H ₂ Kg/h
320	187.1	188.8	2.8	3.4	585.1	30.4	5441
340	193.1	188.7	3.0	3.4	584.9	43.0	5440
360	199.4	188.6	3.2	3.4	584.7	53.3	5438
380	206.2	188.6	3.4	3.4	584.5	62.4	5436
400	213.5	188.5	3.6	3.4	584.3	70.8	5434
420	221.4	188.4	3.9	3.4	584.1	78.7	5432
440	229.8	188.4	4.1	3.4	583.8	86.2	5430
460	239.0	188.3	4.4	3.4	583.6	93.4	5427
480	248.9	188.2	4.7	3.4	583.3	100.4	5424
500	259.7	188.1	5.0	3.3	583.0	107.1	5422
520	271.4	188.0	5.4	3.3	582.6	113.7	5418
540	284.3	187.8	5.8	3.3	582.2	120.1	5415
560	298.5	187.7	6.2	3.3	581.8	126.4	5411
580	314.2	187.6	6.7	3.3	581.4	132.5	5407
600	331.7	187.4	7.2	3.3	580.9	138.5	5402
620	351.3	187.2	7.8	3.3	580.3	144.5	5397
640	373.3	187.0	8.4	3.3	579.7	150.3	5391

De la tabla anterior se puede observar que reducir la temperatura de retorno al VHTR tiene los siguientes efectos en el sistema:

- a) Aumenta la transferencia de calor a proceso.
- b) Disminuye el requerimiento de potencia en el compresor del circuito primario.
- c) Disminuye la diferencia media logarítmica de temperaturas en el IHX (uno de los equipos más costosos de la planta).
- d) Disminuye el flujo de helio en el circuito primario, por tanto el flujo al reactor nuclear (otro de los equipos más costosos).

A continuación se presenta el procedimiento de cálculo de las principales variables en el TCS.

Procedimiento para cálculo de flujos en TCS

Eq. 64

$$1) F_{100}w_{GA-100} + F_{300}w_{GA-300} + F_{200}w_{TC} = W_{REQ}$$

$$2) \beta_1 = \left[\frac{\eta_{isoent} + r^{0.4}fc - 1}{\eta_{isoent}} \right]_{GA-300} \quad \beta_2 = T_{209} - T_{302}$$

$$3) \xi_1 = \beta_2(1 - \beta_1) \frac{Cp}{\eta_{mec}} \quad \xi_2 = \frac{T_{302}(\beta_1 - 1)Cp + \frac{\Delta P_{proc}}{3}}{\eta_{mec}} \quad \xi_3 = \frac{W_{REQ}}{F_{100}} - w_{GA-100}$$

$$4) \Gamma_1 = T_{101} - T_{102} \quad \Gamma_2 = T_{101} - \Delta T_{S,IHX} - T_{302}\beta_1 \quad \Gamma_3 = \beta_1\beta_2 \quad \Gamma_{ij} = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_j}$$

$$5) x = \frac{\xi_3\Gamma_{21} + \xi_2}{\xi_1 + w_{TC} + \xi_3\Gamma_{31}} \quad \alpha = \frac{1}{\Gamma_{21} - \Gamma_{31}x}$$

$$6) F_{100} = \frac{W_{RN}}{h_{101} - h_{100}} \quad F_{200} = x\alpha F_{100} \quad F_{300} = \alpha F_{100}$$

Donde:

W	=	Potencia total	[=]	kW
w	=	Potencia específica	[=]	kJ/kg
η_{isoent}	=	Eficiencia isoentrópica	[=]	%
η_{mec}	=	Eficiencia mecánica	[=]	%
ΔP_{proc}	=	Carga del sistema en proceso	[=]	Bar
x	=	Fracción de flujo a TC	[=]	---
h	=	Entalpía específica	[=]	kJ/kg

En la siguiente tabla se muestran los resultados de la simulación.

Tabla 17 Resultados de simulación de sistema TCS

Temp. °C	He CP kg/s	He CS kg/s	Potencia GA-100 MW	Potencia GA-300 MW	Calor a Proceso SI MW	LMTD de IHX °C	Producción de H ₂ Kg/h
320	184.2	197.3	2.7	3.6	584.3	23.2	5434
340	190.3	197.4	2.9	3.6	584.1	38.0	5432
360	196.8	197.5	3.1	3.6	583.9	49.0	5430
380	203.8	197.7	3.3	3.6	583.7	58.4	5428
400	211.3	197.8	3.6	3.6	583.4	67.0	5426
420	219.3	197.9	3.8	3.6	583.2	75.1	5424
440	228.0	198.1	4.1	3.6	582.9	82.6	5421
460	237.5	198.3	4.3	3.6	582.6	89.9	5418
480	247.7	198.5	4.7	3.6	582.3	96.9	5415
500	258.8	198.7	5.0	3.6	581.9	103.6	5412
520	271.0	198.9	5.4	3.6	581.5	110.2	5408
540	284.4	199.2	5.8	3.6	581.1	116.5	5404
560	299.2	199.4	6.2	3.6	580.6	122.8	5400
580	315.7	199.8	6.7	3.6	580.1	128.8	5395
600	334.0	200.1	7.3	3.6	579.5	134.8	5390
620	354.6	200.5	7.9	3.6	578.9	140.6	5384
640	377.9	200.9	8.6	3.7	578.1	146.4	5377

De la tabla anterior se pueden realizar conclusiones similares a las del sistema TCP, pero además al comparar ambos sistemas se observa que:

- e) Disminuye la transferencia de calor a proceso con respecto a TCP.
- f) Aumenta el requerimiento de potencia en el compresor de ambos circuitos.
- g) Disminuye la diferencia media logarítmica de temperaturas en el IHX (uno de los equipos más costosos de la planta), con respecto a TCP.
- h) Aumenta el flujo de helio en el circuito secundario, por tanto el flujo a equipos de proceso en el lado proceso.

3.1.3.3 Sistema de Compresión con Electricidad Externa (EE)

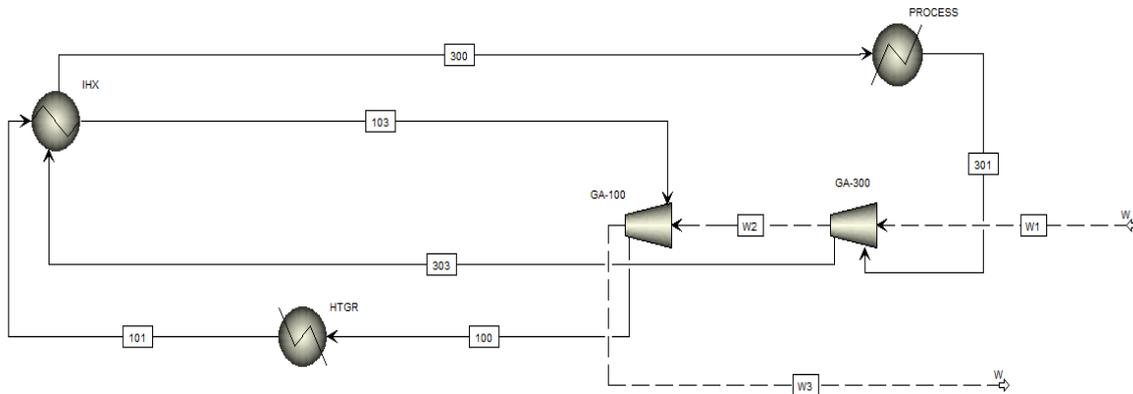


Figura 36 Turbo-compresión con electricidad externa

Este sistema emplea electricidad externa a la planta para impulsar los compresores y equipos de la planta química, su principal ventaja es:

- a) Reducción de puntos de fuga en ambos circuitos y la mínima inversión para su instalación, comparada con las otras opciones.

Sus desventajas son:

- a) Se requiere energía adicional a la generada en el complejo, lo que implica costos de adquisición e incertidumbre en el suministro.

Balance de materia y energía EE

Al igual que para el sistema TCP y el sistema TCS también se realizó la simulación en Aspen Plus y el cálculo mediante las ecuaciones propias.

Los resultados de la simulación y análisis de sensibilidad para esta opción se muestran en la siguiente tabla.

En este caso:

$$F_{100} w_{GA-100} + F_{300} w_{GA-300} + EE = W_{REQ}$$

Donde:

$$EE = \text{Energía eléctrica externa} \quad [=] \quad kW$$

Tabla 18 Resultados de simulación sistema EE

Temp. °C	He CP kg/s	He CS kg/s	Potencia GA-100 MW	Potencia GA-300 MW	E. externa MW	Calor a Proceso SI MW	LMTD de IHX °C	Producción de H ₂ Kg/h
320	184.2	194.5	2.7	3.5	9.2	602.8	30	5606
340	190.3	194.5	2.9	3.5	9.4	603.0	43	5608
360	196.8	194.6	3.1	3.5	9.6	603.2	53	5610
380	203.8	194.7	3.3	3.5	9.8	603.4	62	5612
400	211.3	194.7	3.6	3.5	10.0	603.6	71	5614
420	219.3	194.8	3.8	3.5	10.3	603.9	79	5616
440	228.0	194.9	4.1	3.5	10.5	604.1	86	5618
460	237.5	195.0	4.3	3.5	10.8	604.4	93	5621
480	247.7	195.1	4.7	3.5	11.1	604.7	100	5624
500	258.8	195.2	5.0	3.5	11.5	605.0	107	5627
520	271.0	195.3	5.4	3.5	11.8	605.4	114	5630
540	284.4	195.4	5.8	3.5	12.2	605.8	120	5634
560	299.2	195.6	6.2	3.5	12.7	606.2	126	5638
580	315.7	195.7	6.7	3.5	13.2	606.7	133	5642
600	334.0	195.9	7.3	3.5	13.7	607.2	139	5647
620	354.6	196.1	7.9	3.5	14.4	607.9	144	5653
640	377.9	196.3	8.6	3.5	15.1	608.5	150	5659

De la simulación se puede apreciar que una parte de la energía suministrada se convierte en calor incrementando la transferencia de energía a proceso. Nuevamente, se podría hacer una decisión errónea basándose sólo en una parte de la información, en lugar de considerar todos los factores, incluido por supuesto el económico.

3.1.4 Comparación de opciones

En las siguientes secciones se realizará una comparación de las opciones propuestas anteriormente. La información empleada para estas comparaciones proviene en su mayoría de investigaciones anteriores, y por lo tanto muchas de las ecuaciones son propias del autor.

3.1.4.1 Comparativo de eficiencia térmica

Dado que la principal función del reactor nuclear es proveer calor al proceso químico, se define la eficiencia de calor transferido de la siguiente manera:

$$\eta_T = \frac{Q_{SI}}{Q_{Nuclear} + E}$$

Donde:

η_T	=	<i>Eficiencia de calor transferido</i>	[=]	%
Q_{SI}	=	<i>Calor a proceso SI</i>	[=]	MW
$Q_{Nuclear}$	=	<i>Potencia de diseño de VHTR</i>	[=]	MW
E	=	<i>Energía Externa</i>	[=]	MW

Con los datos mostrados en las tablas 16, 17 y 18, se obtienen las siguientes eficiencias de calor transferido.

Tabla 19 Eficiencias de calor transferido por los sistemas de circulación de helio

Temp. °C	Eficiencia			
	TCP	TCS	EE	EE ⁽²⁾
320	97.51%	97.38%	98.96%	97.16%
360	97.45%	97.32%	98.96%	97.09%
400	97.38%	97.24%	98.95%	97.01%
440	97.30%	97.15%	98.95%	96.91%
480	97.21%	97.05%	98.95%	96.80%
520	97.10%	96.92%	98.95%	96.66%
560	96.97%	96.77%	98.94%	96.50%
600	96.81%	96.59%	98.94%	96.30%
640	96.61%	96.36%	98.94%	96.06%

(2) En el caso del sistema con electricidad externa se muestran dos eficiencias, correspondientes a la eficiencia calculada con base en la energía neta que entra al proceso y con respecto a la energía primaria para la producción de la energía eléctrica, considerando una eficiencia combinada de producción y transmisión de 45%, este valor es congruente con la eficiencia esperada para una planta tipo GT-MHR, como se muestra en la figura 17.

En la siguiente figura se muestran los resultados de forma gráfica.

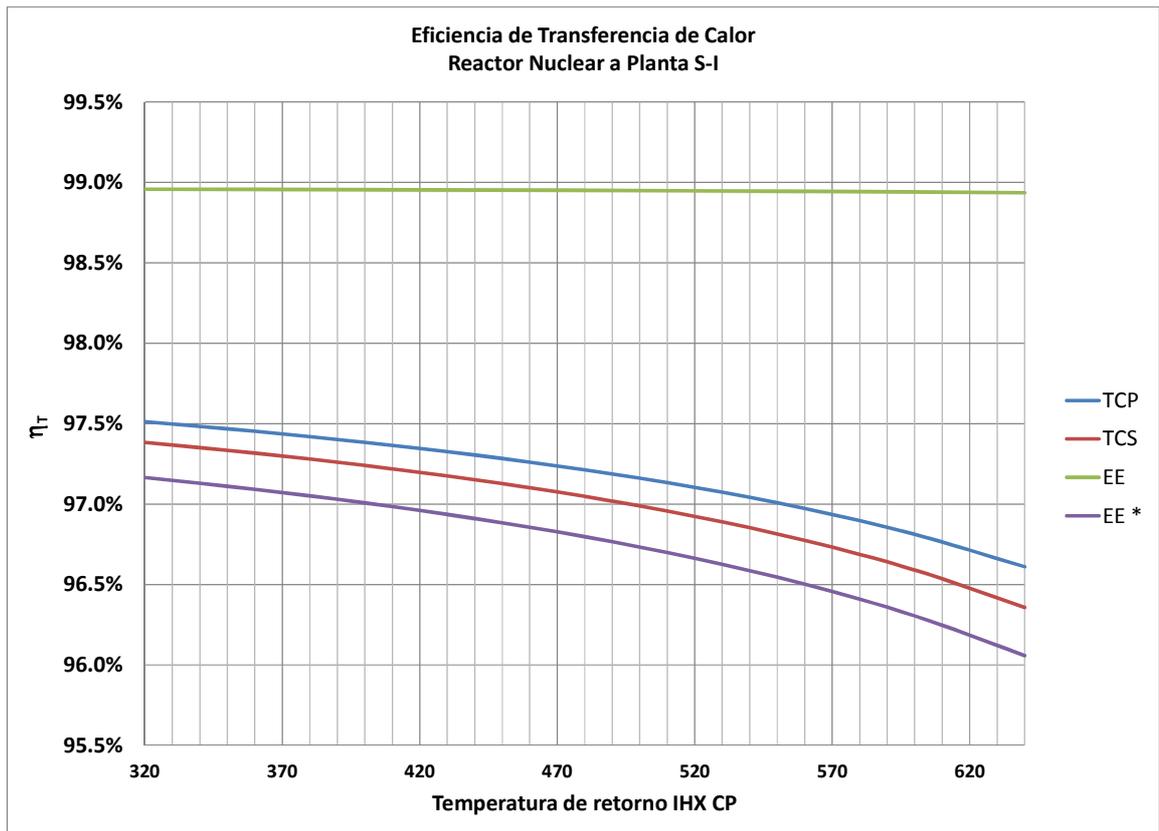


Figura 37 Eficiencia de calor transferido

De las gráficas anteriores se puede observar que en términos de entrada de energía a la planta, la opción más eficiente en aprovechamiento de energético es la Electricidad Externa, superando en promedio en 2 puntos porcentuales a las opciones restantes, de hecho el aumento en la recuperación de calor hacia proceso SI incrementa la producción de manera benéfica.

La diferencia entre eficiencias para las opciones TCP y TCS es mínima y no justificaría termodinámicamente el uso de la opción TCP, contra el incremento en riesgo de fugas del circuito primario de enfriamiento.

Con respecto a la temperatura de salida del IHX (lado nuclear), las gráficas indican una clara relación entre su aumento con la disminución de la eficiencia, esto se debe principalmente a la disminución de potencia requerida al comprimir un gas a menor temperatura.

3.1.4.2 Comparativo económico

Basar la selección de la mejor temperatura de retorno de helio, en el IHX lado nuclear, únicamente en la eficiencia de transferencia de calor, puede resultar en un incremento en los costos de equipo y adicionalmente también puede incrementar los costos operativos, pues, por ejemplo, la opción con mayor eficiencia térmica es la que implica consumo energía externa con su consecuente gasto de suministro.

Con la finalidad de poder realizar comparaciones económicas estandarizadas, el Departamento de Energía de los Estados Unidos ha establecido los siguientes criterios: las comparaciones deben realizarse en dólares del 2005, deberá tomarse 10% en la tasa de retorno después de impuestos y 4% como valor para la inflación (124).

Los siguientes datos y estimados son empleados en el análisis:

- a) Como caso base para los cálculos se seleccionó el proceso de turbo-compresión en circuito primario con temperatura de salida del IHX lado nuclear de 400°C; esta elección se dio debido a que se cuenta con datos económicos para esta base (118).
- b) El costo de los sistemas TCP y TCS, estimado en un estudio anterior (25) en \$2.4 millones de dólares (MMUSD) fue modificado una vez que se contó con información más detallada (125) y se consideraron los sistemas especiales para minimizar fugas de helio.
- c) El costo del cambiador de calor intermedio IHX para 400°C de salida de helio del lado nuclear fue calculado mediante el simulador Aspen B-Jac en \$38.9 MMUSD (118).
- d) El costo de inversión del complejo fue estimado por Mendoza en 400 MMUSD (22; 118; 126) para una planta con capacidad de producción (CPr) 5579 kgH₂/h, por lo que el costo fijo nivelado es CFN = \$1.61 USD/kg H₂ (Incluye interés de construcción).
- e) El costo nivelado a 20 años de la energía eléctrica en dólares de 2005 es, de acuerdo con el Departamento de Energía de los Estados Unidos (127), \$14.6 USD/GJ (CE = \$0.0526 USD / kWh).
- f) El factor de disponibilidad de planta se estima en L = 91.78% (30 días anuales fuera de operación) (128).
- g) En un estudio previo y menos detallado, se consideró el costo del IHX una función lineal del área de transferencia, en la presente tesis se considera el método modular de Gutrhrie (119) y directamente para la estimación de costos se emplean factores exponenciales de acuerdo con la ley de Williams (119; 114; 120).

- h) Los costos base y factores de escala económica para los equipos involucrados en el proceso, que sufren modificación como consecuencia del cambio de temperatura de salida del IHX (121) se resumen a continuación:

Tabla 20 Costo base de equipos en sistemas de circulación de helio

Costo base de equipos USD	
<i>IHX</i>	\$ 38,862,000
<i>Compresor CP</i>	\$ 3,500,000
<i>Compresor CS</i>	\$ 3,500,000
<i>Turbo compresor</i>	\$ 2,000,000
<i>RN Mec.</i>	\$ 60,000,000

Tabla 21 Factores de escala para costo de equipos de proceso

Factores de escala Williams		
Equipo	Parámetro	Factor
<i>IHX</i>	<i>Flujo</i>	0.67
<i>IHX</i>	<i>Área</i>	0.7
<i>R. nuclear</i>	<i>Flujo</i>	0.2
<i>Compresores</i>	<i>Flujo</i>	0.76

- i) Con la información anterior, la función de costos queda de la siguiente manera:

$$CD_{IHX} = \left[\left(\frac{LMTD_{TS=400^{\circ}C}}{LMTD_{TS=T}} \right)^{0.67} \left(\frac{F_T}{F_{400}} \right)^{0.7} - 1 \right] * C_{IHX, TS=400^{\circ}C} \quad \text{Eq. 65}$$

$$CD_{compr} = \left[\left(\frac{F_T}{F_{400}} \right)^{0.76} - 1 \right] * C_{compr, TS=400^{\circ}C} \quad \text{Eq. 66}$$

$$CD_{RN} = \left[\left(\frac{F_T}{F_{400}} \right)^{0.2} - 1 \right] * C_{RN, TS=400^{\circ}C} \quad \text{Eq. 67}$$

Composición de los costos incrementales

Los costos incrementales para el comparativo económico son los siguientes:

- a) Costo por energía eléctrica:

$$CI_E = \frac{1000E * C_E}{CPr} \quad \text{Eq. 68}$$

- b) Costo por impacto a la relación Inversión Vs Capacidad de la planta en kgH₂/h, debido a que una mayor o menor producción repercutirán directamente en dicho valor:

$$CI_{IRIC} = CFN \left(\frac{CPr}{5579} - 1 \right) \quad \text{Eq. 69}$$

- c) Costo de inversión del sistema:

$$CI_{IS} = \frac{(C_{IS})_{E=4\%, T.R.=10\%, 2años} \left(\frac{A}{P} \right)_{10\%, 20años}}{8760 * CPr * L} \quad \text{Eq. 70}$$

El primer término es la actualización por flujo de capital con escalación de 4% por 2 años de construcción de estos sistemas. El segundo distribuye en el tiempo la inversión total para su consideración como precio unitario.

- d) Costo incremental del IHX (para comparativo de diferentes temperaturas de salida del IHX):

$$CI_{IHX} = \frac{(CD_{IHX})_{E=4\%, T.R.=10\%, 2años} \left(\frac{A}{P} \right)_{10\%, 20años}}{8760 * CPr * L} \quad \text{Eq. 71}$$

Combinando las fórmulas anteriores con los resultados de la simulación de procesos obtenemos la información de costo incremental total. La información para varias temperaturas de descarga del IHX se muestra en la siguiente figura siguiente.

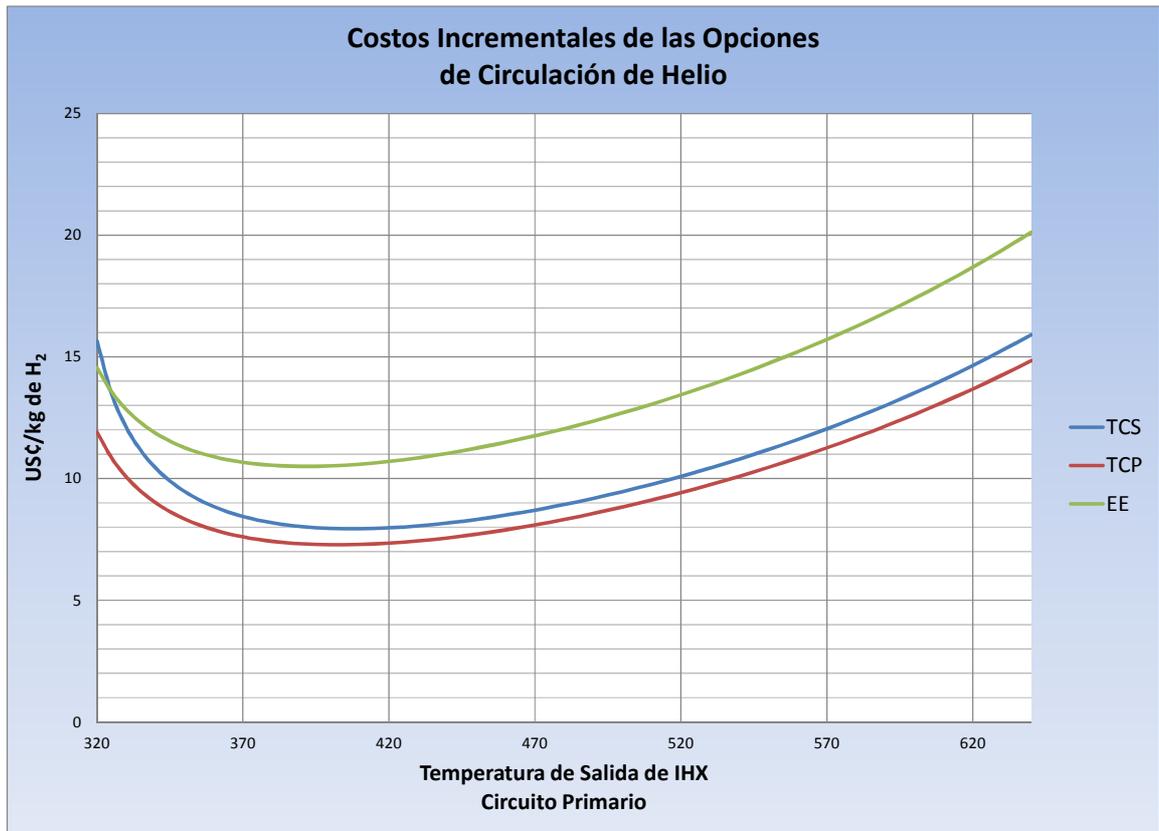


Figura 38 Incremento en el costo nivelado por kilogramo de hidrógeno

El valor de cero en la gráfica anterior corresponde a no considerar el sistema de compresión en el análisis económico, lo cual ciertamente sería una deficiencia considerable al representar 7 centavos de dólar, es decir 4.3% del costo nivelado antes de tomarlo en cuenta.

Los resultados muestran que los menores costos incrementales se presentan en la región comprendida en el intervalo de temperatura de 380 a 430°C, con una derivada con respecto a la temperatura muy cercana a cero.

En el caso de tomar valores distintos para los coeficientes de escalación, se puede probar que la región de temperatura con menor riesgo económico de diseño es la comprendida entre 400 y 425°C, lo cual sugiere que los valores de temperatura de retorno al IHX de los proyectos de General Atomics, se basaron en estudios económicos similares al presentado en esta tesis y con resultados congruentes a los observados en la figura 38.

Con la finalidad de clarificar los cambios de pendiente en la figura anterior, se muestra un análisis de las contribuciones en la variación de costos anualizados como función de la temperatura de retorno del IHX lado nuclear.

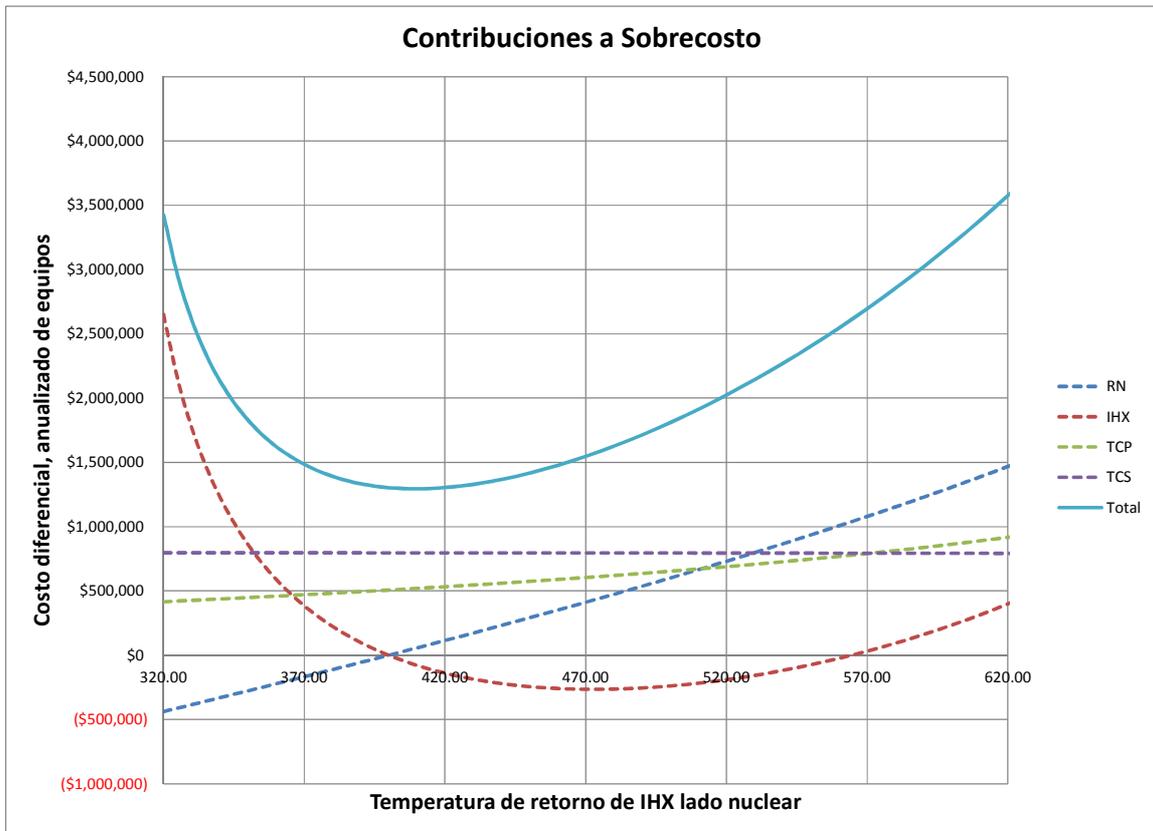


Figura 39 Composición de costos incrementales TCP

En la figura anterior se puede apreciar que el aumento en temperatura de retorno del IHX disminuye el costo del IHX hasta la temperatura de 470°C, donde el aumento en flujo de helio en el circuito primario contrarresta esta tendencia cambiando la pendiente a positiva.

Para el reactor nuclear se observa que el aumento de la temperatura variable siempre causa aumento en el costo, debido principalmente al incremento de flujo en el circuito primario. Los equipos de compresión en el circuito primario aumentan de precio por la misma razón.

En cuanto a los equipos del circuito secundario, el costo permanece con mínima variación ya que la variación de flujo es menor que en el circuito primario.

En relación a los costos operativos, estos se incrementan al disminuirse la eficiencia de la planta, por lo cual es de esperarse que aumenten al aumentar la temperatura de retorno, como se puede apreciar en la siguiente figura.

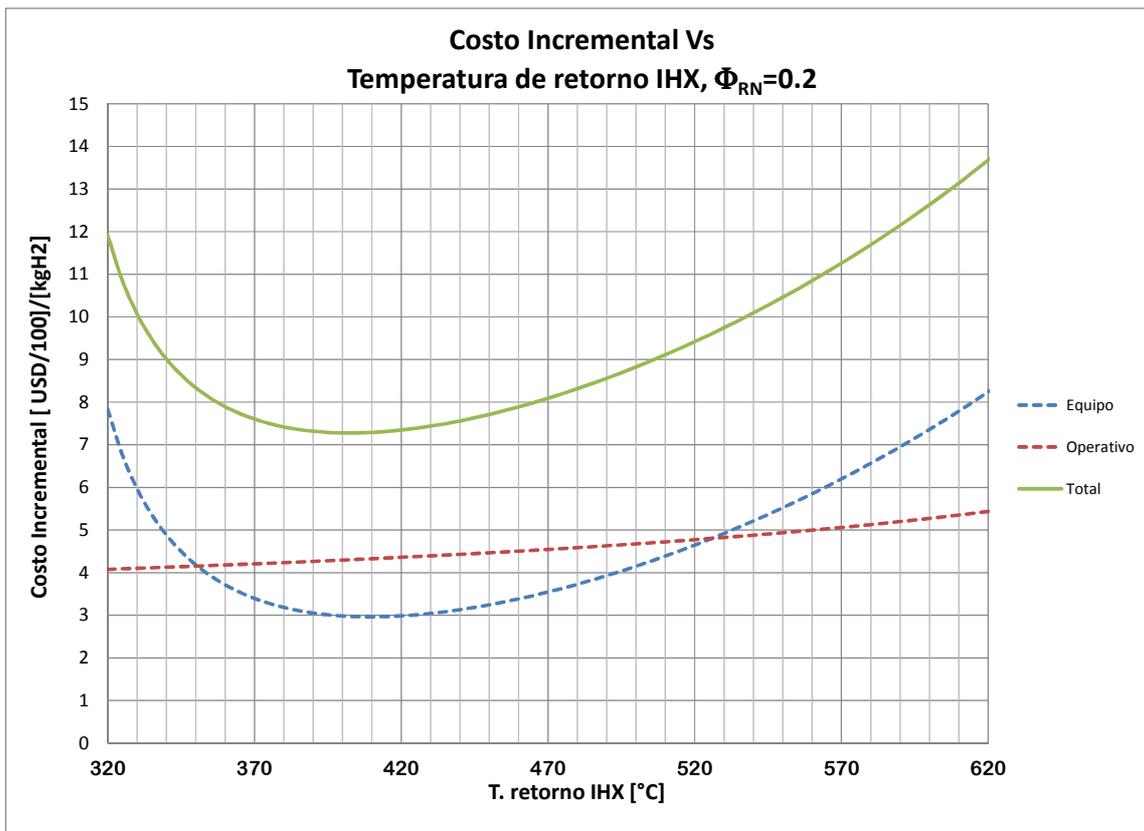


Figura 40 Costos incrementales de equipo y operativos para TCP

3.1.5 Conclusiones

Del análisis anterior se puede concluir que la opción de compresión por energía eléctrica externa EE no es recomendable debido a que incrementa el costo en promedio 3.5 centavos de dólar sobre la opción TCP, la cual resulta ser la más económica.

En cuanto a la selección de opción entre los sistemas TCP y TCS, dado que existe diferencia significativa en costos, se puede concluir que económicamente la mejor opción es la turbo-compresión en circuito primario, aunque se sugiere un análisis beneficio costo para determinar si el beneficio económico, de 1 centavo por kg de hidrógeno, justifica el incremento de riesgo en fugas del circuito primario.

A favor de lo anterior, cabe señalar que el sistema GT-MHR cuenta con un sistema similar al TCP en su diseño.

Se puede concluir también que al realizar un comparativo entre varias opciones, es necesario tomar en cuenta todas las variables implicadas en el sistema y que no se deben realizar

decisiones basadas únicamente en parámetros energéticos o en económicos, sino con base en ambos.

Finalmente y basándose en una comparación con un estudio anterior (25), se puede concluir que los resultados de un análisis pueden presentar variación significativa dependiendo del grado de detalle y confiabilidad de la información considerada, por lo que es conveniente realizar estudios completos como el presentado en esta tesis. Aun así los estudios preliminares son de mucha utilidad como guía en las decisiones de proceso.

4 Sistemas de ácido sulfúrico

En los procesos de producción de hidrógeno nuclear pueden encontrarse sistemas de concentración flash, destilación, descomposición y/o procesos integrados concentración-descomposición.

Estos sistemas se modelan con las ecuaciones presentadas en la sección 2.3, con el enfoque que resulte más conveniente por la naturaleza del proceso.

4.1 Concentración tipo flash

Mediante un estudio energético anterior (134; 22; 34), se determinó la sección de concentración isobárica como una de las mayores consumidoras de energía térmica y por ello el enfoque de la primera etapa doctoral se centró en esta parte tan importante del proceso.

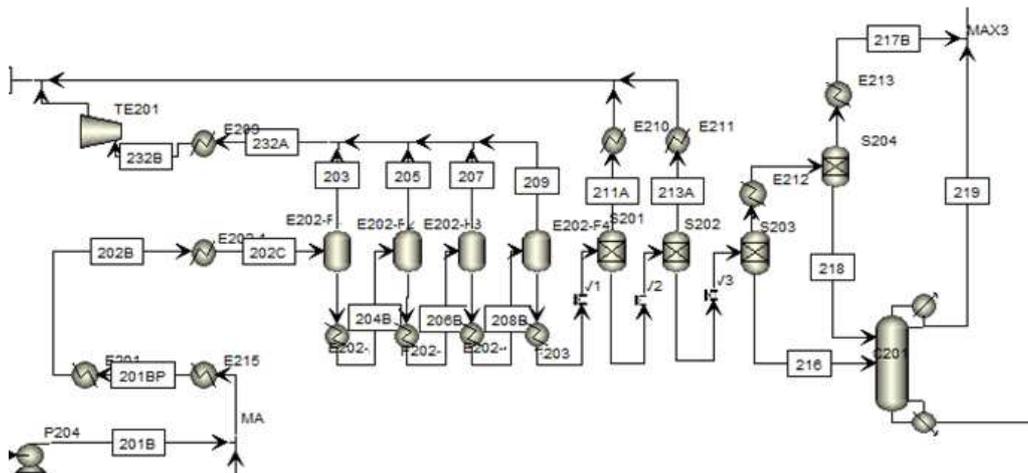


Figura 41 Sección de concentración descomposición de ácido sulfúrico

El cálculo de la demanda energética para la concentración de ácido sulfúrico en el proceso S-I, y en general para cualquier sistema de concentración por vaporización instantánea (flash) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta H_{sep} = \sum_{f=1}^{f=n} \Delta H_f \quad \text{Eq. 72}$$

Donde:

ΔH_{sep}	Demanda energética de concentración	[=]	kJ/kg
ΔH_f	Demanda energética de concentrador (flash) "f"	[=]	kJ/kg
n	Número de separadores flash en serie	[=]	Adimensional

Al ser la entalpía una función de estado, se puede deducir mediante el análisis diferencial, de las funciones propuestas, que la derivada parcial de la demanda energética con respecto a la presión es una función cuyos valores son positivos (ver ecuación 23). Es decir que al aumentar la presión se aumenta también la demanda energética.

Para una presión constante y un número fijo “n” de separadores en serie, la demanda energética por concentración, dadas la concentración inicial y la final ($C_{AS}^{f=1}$ y $C_{AS}^{f=n}$), se puede minimizar variando las concentraciones intermedias.

La función de minimización para la demanda energética se define como:

$$\left(\Delta H_{sep}\right)_{min} = \Gamma(C_{AS}^{f=2}, C_{AS}^{f=3} \dots C_{AS}^{f=n=1}) \quad \text{Eq. 73}$$

Sujeto a las “n-1” restricciones:

$$C_{AS}^{f=i} \leq C_{AS}^{f=i+1} \quad \text{Eq. 74}$$

En presente estudio encontré, que los valores de las concentraciones intermedias ($C_{AS}^{f=i}$) se pueden inicializar con valores distribuidos aritméticamente y que dichos valores son buen punto de partida para la minimización.

$$C_{AS}^{f=i} = \frac{(i-1)(C_{AS}^{f=n} - C_{AS}^{f=1})}{n-1} + C_{AS}^{f=1} \quad \text{Eq. 75}$$

El costo anual de la energía térmica se calcula a partir de las energías mínimas de concentración de la siguiente manera:

$$CET = N \left(\sum_{i=1}^{i=n} \Delta H_{f=i} \right) * f_s * PET * 8760 \quad \text{Eq. 76}$$

Donde:

CET	Costo de la energía térmica	[=]	\$/año
N	Número de trenes de concentración	[=]	Adimensional
$\Delta H_{f=i}$	Demanda energética de flash “i”	[=]	kJ/kg
n	Número de separadores flash en serie	[=]	Adimensional
f_s	Factor de servicio de planta	[=]	0.9
PET	Precio de la energía térmica	[=]	\$/MWt

El precio estimado de la energía térmica varía ampliamente dependiendo de la fuente utilizada (12; 136), razón por la cual propongo una metodología estandarizada y congruente con los valores reportados en la literatura, la cual consiste en considerar el costo promedio de la energía eléctrica (PEE) en dólares del 2005 por cada megawatt-hora y ponderarlo por la eficiencia térmica de la planta y por un factor de reducción para descartar el costo de los equipos no considerados en una planta no eléctrica.

De acuerdo con la revisión bibliográfica (139; 140; 141; 25), dicho factor de reducción es cercano a 76%, pudiéndose emplear la siguiente aproximación para obtener el precio de energía térmica.

$$PET \approx 0.76 * \eta_{térmica} * PEE$$

Los separadores flash se diseñan mediante ecuaciones de velocidad permisible, volumétricas y de resistencia por estrés mecánico, a continuación se detallan las ecuaciones empleadas en el simulador SEAS (desarrollado en la primer fase doctoral).

Para la máxima velocidad del vapor permisible se emplea la ecuación de Souders Brown, mostrada a continuación.

$$V = k \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} \quad \text{Eq. 77}$$

Donde:

V	Máxima velocidad del vapor permisible	[=]	m/s
ΔL	Densidad del líquido	[=]	kg/m ³
ΔV	Densidad del vapor	[=]	kg/m ³
k	Factor de diseño ($k=0.11-0.003P/7$)	[=]	m/s

La sección transversal mínima para no exceder la velocidad de vapor máxima permisible se calcula dividiendo el flujo de vapor entre la velocidad permisible, el diámetro mínimo del tanque se obtiene a partir del área transversal mínima.

$$A = \frac{Q}{V} \quad \text{Eq. 78}$$

$$D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad \text{Eq. 79}$$

Donde:

A	Mínima sección transversal	[=]	m ²
Q	Flujo de vapor	[=]	m ³ /s
V	Velocidad máxima permisible	[=]	m/s
D	Diámetro mínimo	[=]	m

Existen casos en los que, debido a flujos de líquido mayores a flujos de vapor y altas relaciones de altura a diámetro (L/D), no es conveniente emplear el diámetro mínimo requerido, sino emplear relaciones L/D previamente establecidas y tiempos de residencia del líquido adecuados para las condiciones del proceso. En estos casos las ecuaciones convenientes son:

$$Vol = 2\theta Q_L \quad \text{Eq. 80}$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{4Vol}{\pi(L/D)}} \quad \text{Eq. 81}$$

Donde:

Vol	Volumen del tanque flash	[=]	m ³
Q _L	Flujo de líquido	[=]	m ³ /s
θ	Tiempo de residencia	[=]	s
D	Diámetro	[=]	m

El espesor del tanque flash requerido por estrés se calcula mediante la ecuación recomendada por ASME.

$$t = \frac{Pr}{S - 0.5P} \quad \text{Eq. 82}$$

Donde:

t	Espesor de pared cilíndrica	[=]	m
r	Radio del recipiente	[=]	m

S	Máximo estrés permisible del material	[=]	N/m ²
P	Presión interna	[=]	N/m ²

Al espesor anterior se agregan 0.003 m para considerar un sobre-espesor por corrosión y en base al espesor total se calculan los costos de equipo.

Mediante un sencillo análisis geométrico, propongo la siguiente ecuación para el costo de equipos de concentración por vaporización (flasheo), ya sean de trenes isobáricos o isoentálpicos.

$$F_C = \pi(t + t_{corr}) \left(D + \frac{D^2}{2} * 1.24 \right) \rho_{Acero} * P_{Acero}^{Unit}$$

Eq. 83

Donde:

F _c	Costo bruto del tanque flash	[=]	\$
t	Espesor de pared cilíndrica	[=]	m
t _{corr}	Espesor por corrosión	[=]	m
D	Diámetro del tanque	[=]	m
ρ _{ACERO}	Densidad del acero empleado	[=]	kg/m ³
P _{UnitACERO}	Precio unitario del acero paileado	[=]	10-12 \$/kg*

*El precio unitario del acero y otros materiales paileados, como el Monel, el Hasteloy y el Incoloy[®], es en realidad un factor de costo de recipientes a presión, que expresa la relación entre el costo total y el peso en kilogramos del recipiente, de acuerdo a información comercial (142; 143), expresada en dólares del 2005, estos costos para acero inoxidable e Incoloy se sitúan entre 10 y 12 dólares por kilogramo de material para un recipiente a presión, pudiendo tener una mayor variación, dependiendo del área geográfica de adquisición.

Para un sistema de separación consistente de “N” trenes y “n” tanques de separación por tren, el costo del equipo se puede estimar como:

$$CEq = N * \sum_{i=1}^{i=n} F_C^i$$

Eq. 84

Anualizando el costo de equipo a 20 años, se obtiene:

$$CEq = N * \sum_{i=1}^{i=n} F_C^i \left(\frac{A}{P} \right)_{120\text{meses}}^{12\% \text{ anual}} \quad \text{Eq. 85}$$

Combinando las ecuaciones de costos anuales de energía y equipo se obtiene el costo combinado CC:

$$CC = CET + CEq \quad \text{Eq. 86}$$

Esta función es la función objetivo para la optimización del proceso. Ya que la optimización independiente de energía y costos no garantiza la optimización del costo combinado, la técnica de optimización debe perseguir minimizar el conjunto de costos.

Por ejemplo; un mayor número de separadores operando en serie incrementa la eficiencia operativa pero aumenta el costo del equipo como se puede apreciar en la siguiente tabla para una planta de 300 MWt operando la sección de concentración isobárica a 35 bar.

Tabla 22 Costos del sistema Vs número de etapas de concentración isobárica

Costo de concentradores isobáricos para planta S-I de 300 MWt			
No. Etapas	Costo de energía* [USD]	Costo de equipo [USD]	Costo total anualizado [USD]
1	\$ 15,445,127	\$ 40,149	\$ 15,485,276
2	\$ 15,153,772	\$ 75,676	\$ 15,229,448
3	\$ 15,080,845	\$ 112,992	\$ 15,193,837
4	\$ 15,040,590	\$ 149,428	\$ 15,190,018
5	\$ 15,012,890	\$ 185,850	\$ 15,198,740
6	\$ 14,998,838	\$ 223,181	\$ 15,222,019
7	\$ 14,991,098	\$ 260,512	\$ 15,251,609

* Base de cálculo: 80 USD/Mwe, convertido a 18.4 USD/MWt

La función de minimización de los costos combinados se puede definir como:

$$CC_{\min} = \Pi(P, N, n, C_{AS}^{f=i's}) \quad (24)$$

Es decir, que el costo mínimo es una función de la presión de operación, el número de trenes paralelos, el número de equipos en serie por cada tren y las concentraciones intermedias en las etapas de concentración. El simulador SEAS muestra gráficamente en donde se encuentra el mínimo para cada presión y número de trenes paralelos definidos por el usuario.

4.1.1 Simulación de costo mínimo para un sistema

Empleando las ecuaciones anteriores e incorporándolas en el simulador desarrollado en la presente tesis, se efectuó el análisis para la sección de concentración isobárica del proceso Azufre lodo, con las condiciones inicial y final definidas por General Atomics (19.98% mol a 44.89% mol) y una capacidad de 300 MWt para la planta.

Se encontró que el aumentar el número de etapas de separación reduce la demanda energética en una tendencia asintótica y aumenta los costos de equipo en una forma prácticamente lineal.

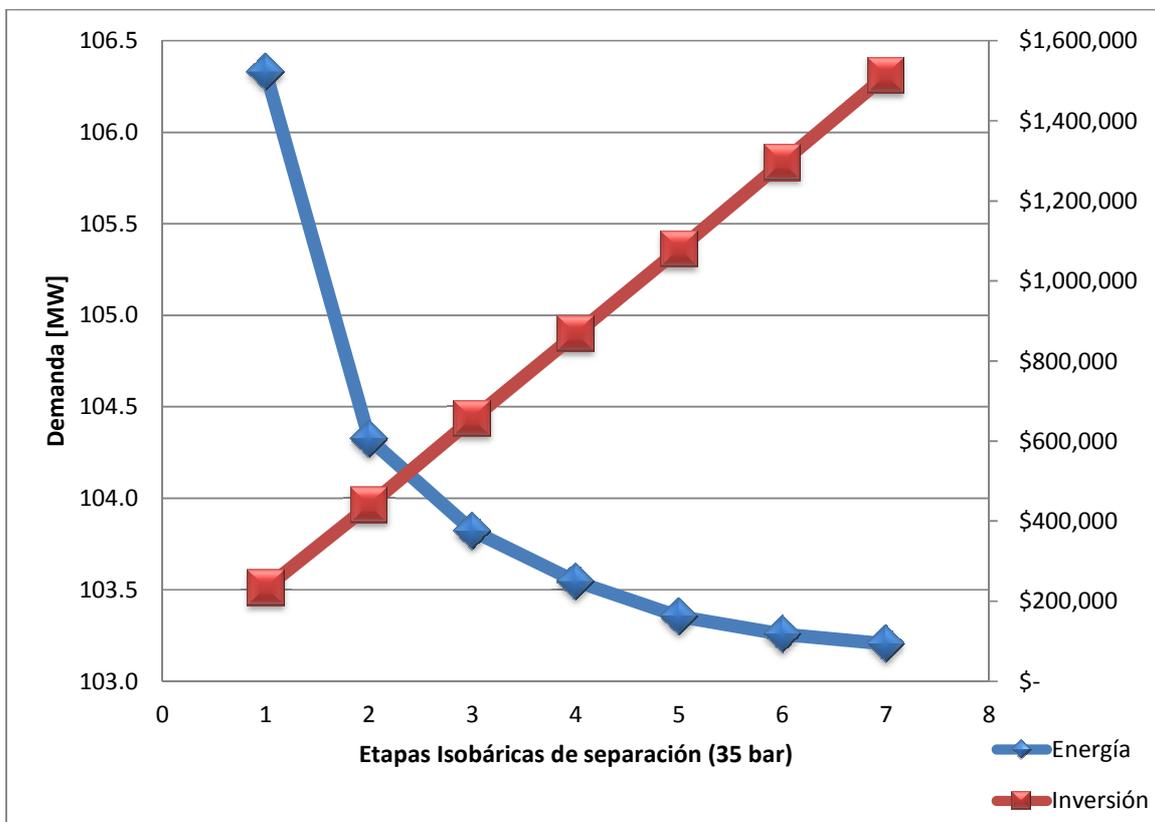


Figura 42 Demanda energética e inversión anualizada Vs No. de etapas de separación

Una vez que se toman en cuenta los costos operativos, para los costos promedio de energía y equipo, el costo anualizado mínimo se obtiene para cuatro separadores flash en 10.66 MMUSD (millones de dólares de Estados Unidos del año 2005) anuales, como se muestra en la siguiente figura.

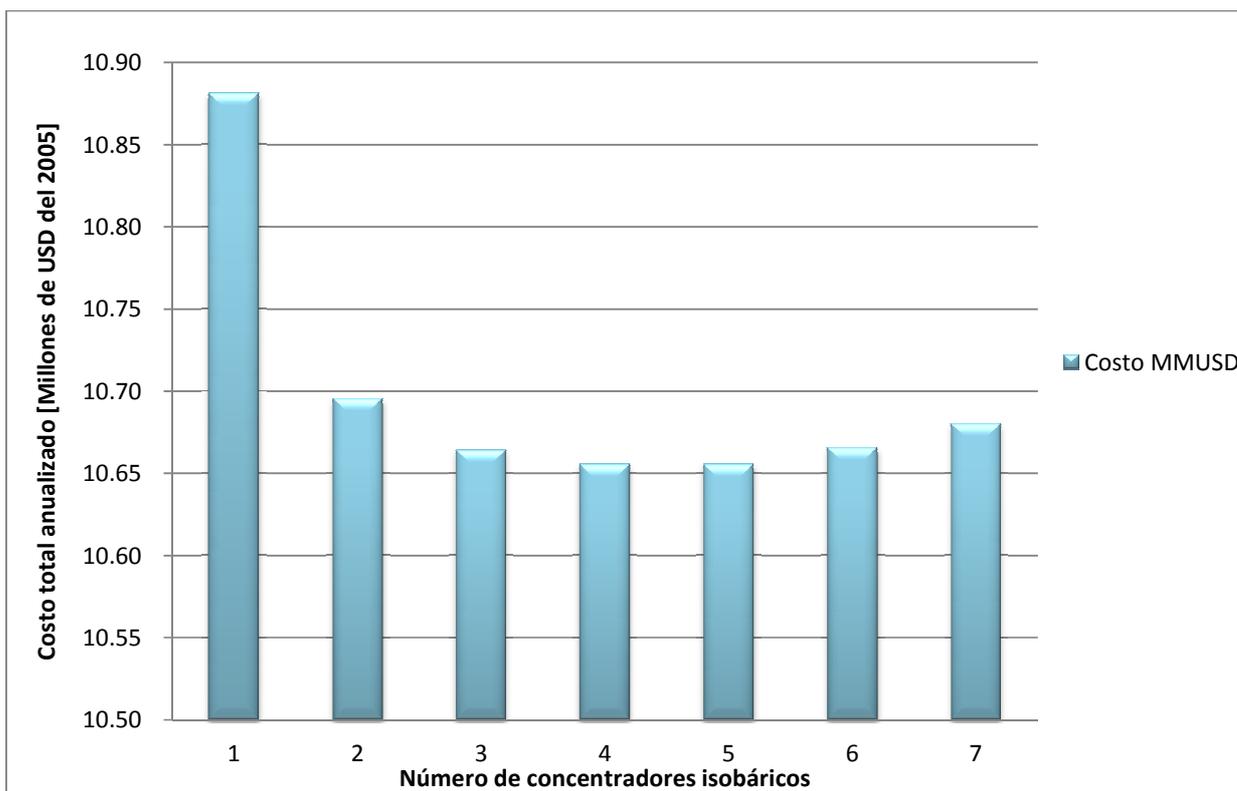


Figura 43 Costo total anualizado Vs No. de etapas de separación

Una opción más confiable, en lugar de analizar el comportamiento del sistema para los valores promedio de costos, es evaluar el sistema para un rango de valores, tanto en el costo del equipo como en el costo de energía eléctrica (base para el cálculo de energía térmica).

Por la razón anterior se evaluaron treinta casos distintos, analizando el número de etapas que minimizaban el costo total de la sección de concentración. El costo para energía eléctrica se varió en el intervalo de 85 a 110 dólares por megawatt-hora, en concordancia con los reportes y previsiones del Departamento de Energía de los Estados Unidos de América (DOE) (134), mientras que el rango en el precio unitario del metal, para tanques concentradores, se incrementó del valor originalmente citado (10-12 USD/kg) al nuevo rango de 9 a 13 dólares del 2005 por kilogramo de metal empleado.

Los resultados de este análisis se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 23 Selección del número óptimo de etapas para concentración flash

Resumen de escenarios						
	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5	Caso 6
USD/Mw	85	90	95	100	105	110
USD/kg Equipo	9	9	9	9	9	9
Ahorro real respecto a 1 etapa	2.02%	2.05%	2.08%	2.12%	2.15%	2.18%
Etapas de costo mín.	4	4	5	5	5	5
	Caso 7	Caso 8	Caso 9	Caso 10	Caso 11	Caso 12
USD/Mw	85	90	95	100	105	110
USD/kg Equipo	10	10	10	10	10	10
Ahorro real respecto a 1 etapa	1.95%	1.99%	2.02%	2.05%	2.08%	2.11%
Etapas de costo mín.	4	4	4	4	4	5
	Caso 13	Caso 14	Caso 15	Caso 16	Caso 17	Caso 18
USD/Mw	85	90	95	100	105	110
USD/kg Equipo	11	11	11	11	11	11
Ahorro real respecto a 1 etapa	1.88%	1.92%	1.96%	1.99%	2.02%	2.05%
Etapas de costo mín.	4	4	4	4	4	4
	Caso 19	Caso 20	Caso 21	Caso 22	Caso 23	Caso 24
USD/Mw	85	90	95	100	105	110
USD/kg Equipo	12	12	12	12	12	12
Ahorro real respecto a 1 etapa	1.82%	1.86%	1.90%	1.94%	1.97%	2.00%
Etapas de costo mín.	3	4	4	4	4	4
	Caso 25	Caso 26	Caso 27	Caso 28	Caso 29	Caso 30
USD/Mw	85	90	95	100	105	110
USD/kg Equipo	13	13	13	13	13	13
Ahorro real respecto a 1 etapa	1.78%	1.81%	1.84%	1.88%	1.91%	1.95%
Etapas de costo mín.	3	3	4	4	4	4

4.1.2 Conclusiones del sistema de concentración isobárico

A partir de los datos mostrados en la tabla 23, se puede observar que la configuración con cuatro etapas de separación, para el costo mínimo, es la que aparece con mayor frecuencia, por lo que, al igual que en el análisis con valores promedio, se sugiere esta configuración como la configuración óptima desde el punto de vista económico-energético.

Debe señalarse que la optimización termo-económica es adecuada para este proceso siempre y cuando se cuente con datos y modelos confiables para poder realizarla.

El simulador que funciona en Microsoft Excel, con las ecuaciones descritas en la sección 2.3, denominado SEAS, es adecuado para realizar la optimización de las secciones de concentración/descomposición del proceso Azufre-lodo de manera general, sin limitarse a un proceso específico o de patente, ya que cubre un amplio espectro de funciones termodinámicas y de equipo para los sistemas de ácido sulfúrico.

4.2 Destilación a vacío de ácido sulfúrico

Mediante el enfoque de interpolación de datos experimentales se puede realizar el cálculo de etapas de destilación para la concentración de ácido sulfúrico por medio de destilación al vacío.

La ventaja de la interpolación es que, no sólo define las variables de proceso, sino que también es capaz de leer automáticamente las concentraciones de equilibrio en la curva de equilibrio V-L, reduciendo significativamente la complejidad de buscar ecuaciones o realizar regresiones de forma manual.

La siguiente figura esquematiza el diagrama de equilibrio para el proceso de destilación a 0.07 bar de presión que se ubica corriente abajo de la concentración flash en el proceso S-I diseñado por General Atomics (22) (ver anexo 1).

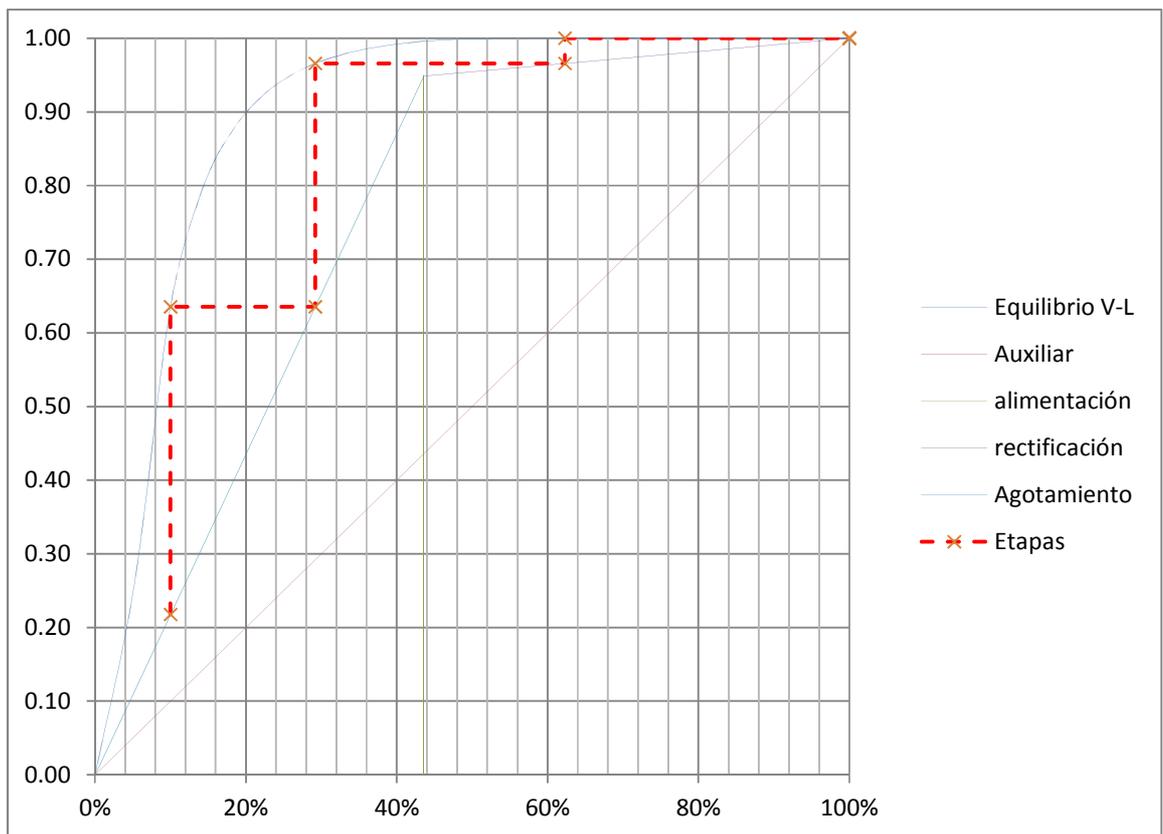


Figura 44 Destilación de ácido sulfúrico a partir de interpolación de datos experimentales

En la figura 44 se muestra una alimentación de 43.56% mol de agua que es destilada en 4 etapas con trazas de ácido sulfúrico en el destilado y un residuo de 10% mol o, en otras palabras, ácido sulfúrico concentrado al 90%.

La temperatura predicha para este valor es 239.6°C en fondos, la cual concuerda con la temperatura predicha por simulación en Aspen Plus de 240.2 °C, ver extracto del reporte de simulación en la figura 46.

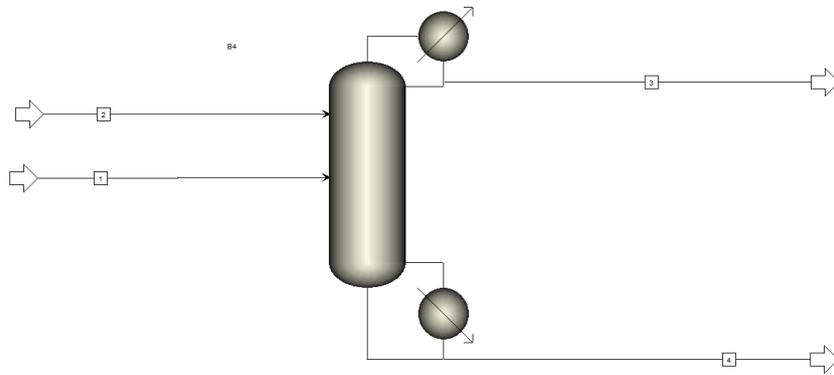


Figura 45 Simulación de destilación en 4 etapas de destilación de ácido sulfúrico

```

****   PROFILES   ****

**NOTE** REPORTED VALUES FOR STAGE LIQUID AND VAPOR RATES ARE THE FLOWS
          FROM THE STAGE EXCLUDING ANY SIDE PRODUCT. FOR THE FIRST STAGE,
          THE REPORTED VAPOR FLOW IS THE VAPOR DISTILLATE FLOW. FOR THE
          LAST STAGE, THE REPORTED LIQUID FLOW IS THE LIQUID BOTTOMS FLOW.
  
```

STAGE	TEMPERATURE C	PRESSURE BAR	ENTHALPY KCAL/MOL		HEAT DUTY MMKCAL/H
			LIQUID	VAPOR	
1	38.937	0.70000E-01	-68.062	-57.689	-50.2430
2	105.35	0.70000E-01	-113.04	-57.151	
3	191.74	0.70000E-01	-153.97	-59.525	
4	240.21	0.70000E-01	-174.80	-99.453	93.0799

STAGE	FLOW RATE KMOL/HR		FEED RATE KMOL/HR			PRODUCT RATE KMOL/HR	
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	MIXED	LIQUID	VAPOR
1	767.5	0.0000E+00				3837.2799	
2	326.3	4605.		10.1701			
3	0.1059E+05	4153.	.10253+05				
4	6426.	4161.				6425.5999	


```

****   MASS FLOW PROFILES   ****
  
```

STAGE	FLOW RATE KG/HR		FEED RATE KG/HR			PRODUCT RATE KG/HR	
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	MIXED	LIQUID	VAPOR
1	0.1383E+05	0.0000E+00				.69131+05	
2	0.1478E+05	0.8296E+05		186.4723			
3	0.7806E+06	0.8372E+05	.64772+06				
4	0.5788E+06	0.2018E+06				.57877+06	


```

****   MOLE-X-PROFILE   ****
  
```

STAGE	WATER	MOLE-X-PROFILE	
		H2SO4	O3S
1	1.0000	0.30776E-05	0.10000E-29
2	0.65922	0.34078	0.10000E-29

Figura 46 Reporte de simulación de destilación a vacío de ácido sulfúrico en Aspen Plus

Con respecto a la validez del modelo para la predicción de concentraciones en sistemas de destilación, se puede observar en la figura 47, que la corriente de fondos (corriente 4) es un efluente con composición molar de 90% de ácido sulfúrico, concordando estos resultados con los calculados en esta investigación, mostrados en la figura 44.

Material	
Vol. % Curves	
Wt. % Curves	
Display:	Streams
Format:	FULL
	4
Substream:	MIXED
Mole Flow kmol/hr	
WATER	642.5718
H2SO4	5783.028
H3O+	0.0
HSO4-	0.0

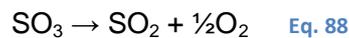
Figura 47 Resultados de flujo por componente en fondos de destilación de ácido sulfúrico

Debe notarse que esta temperatura de salida de fondos se seleccionó, por General Atomics, en el proceso original con la finalidad de poder aprovechar el calor proveniente de vapor en concentradores flash, esta intención de maximizar la integración térmica es la que define a su vez la concentración de salida del ácido sulfúrico en la destilación a vacío.

Por último, debe destacarse que el sistema de destilación sólo se emplea en sistemas con concentrador-descomposición de ácido sulfúrico seccionado; en el caso de reactores de descomposición de tipo bayoneta, el producto de los concentradores tipo flash pasa directo al reactor de descomposición.

4.3 Modelado de reactores tipo bayoneta

La sección de descomposición de ácido sulfúrico (DAS) requiere una comprensión adecuada de los fenómenos que la constituyen, para ello se desarrollaron algoritmos y modelos de representación de los sistemas ternarios agua, ácido y trióxido de azufre. Las siguientes ecuaciones químicas representan la descomposición del ácido sulfúrico.



En la primera fase de la investigación doctoral, se modeló el comportamiento en fase líquida y gas por separado, basándose para ello en la correlación de datos reales y en modelos teóricos. En la segunda etapa se desarrollaron nuevos algoritmos capaces de predecir las condiciones de equilibrio líquido-vapor, las funciones de entalpía, calores específicos y condiciones de equilibrio; éstos han sido evaluados y validados con información experimental.

Para el comportamiento general del reactor tipo bayoneta se empleó la información contenida en el *2009 DOE Hydrogen Program Review* con fines de validación, obteniéndose resultados satisfactorios.

A continuación se presentan algunas de las ecuaciones más relevantes para el balance de materia en sistemas con equilibrio de fase líquido-vapor.

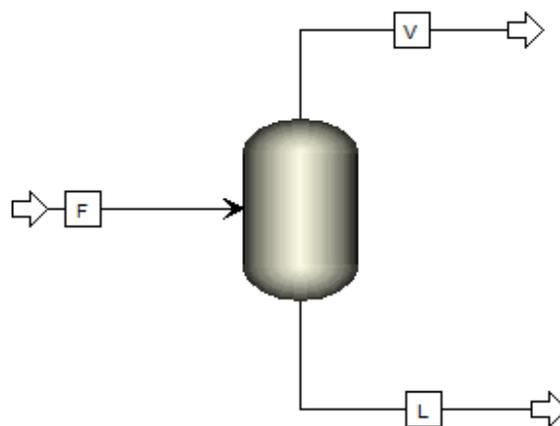


Figura 48 Sistema genérico Líquido-Vapor

$$F = V + L - R \quad \text{Eq. 89}$$

Donde:

F = Flujo molar alimentado al sistema [=] kmol/s

V = Flujo molar de vapor [=] kmol/s

L = Flujo molar líquido [=] kmol/s

R = Tasa de conversión de ácido a trióxido de azufre (eq. 87) [=] kmol/s

A partir de la composición inicial y final de líquido se puede calcular la tasa de conversión R mediante la siguiente ecuación; cabe señalar que esta ecuación fue desarrollada en la presente tesis con colaboración del comité tutor:

$$R = \frac{F x_{SO_3}^V (x_{H_2SO_4}^F - x_{H_2SO_4}^L)}{x_{SO_3}^V + x_{H_2SO_4}^V + (x_{SO_3}^V - 1) * x_{H_2SO_4}^L} \quad \text{Eq. 90}$$

Donde:

x_z^y = Fracción mol del compuesto "z" en la fase "y" [=] ---

Suponiendo conocida la presión y composición molar del líquido al equilibrio, los demás parámetros se obtienen mediante las ecuaciones indicadas en la sección 2.3, a saber:

$$x_{H_2SO_4}^V = \Phi_1(x_{H_2SO_4}^L, P) \quad \text{Eq. 91}$$

$$x_{H_2O}^V = \Phi_2(x_{H_2SO_4}^L, P) \quad \text{Eq. 92}$$

$$x_{SO_3}^V = \Phi_3(x_{H_2SO_4}^L, P) \quad \text{Eq. 93}$$

$$x_{H_2O}^L = (1 - x_{H_2SO_4}^L) \quad \text{Eq. 94}$$

Donde:

Φ_i = Funciones de correlación obtenidas con SEAS V0.1 [=] ---

P = Presión total [=] Bar

Si se define la fracción de vaporización como:

$$\alpha = \frac{V}{V+L} \quad \text{Eq. 95}$$

Se cumple que:

$$R = \frac{\alpha F x_{SO_3}^V}{1 - \alpha x_{SO_3}^V} \quad \text{Eq. 96}$$

Y mediante un método numérico, definiendo la función error "e":

$$x_{H_2SO_4}^V + \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right) x_{H_2SO_4}^L + x_{SO_3}^V - x_{H_2SO_4}^F \left(\frac{1-\alpha^* x_{SO_3}^V}{\alpha} \right) = e \quad \text{Eq. 97}$$

Se obtiene la composición del líquido en equilibrio.

$$\left(x_{H_2SO_4}^L \right)_{n+1} = \left(x_{H_2SO_4}^L \right)_n + \frac{x_{H_2SO_4}^V + \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right) x_{H_2SO_4}^L + x_{SO_3}^V - x_{H_2SO_4}^F \left(\frac{1-\alpha^* x_{SO_3}^V}{\alpha} \right)}{\left(\frac{\partial e}{\partial x_{H_2SO_4}^L} \right)_{P,\alpha}} \quad \text{Eq. 98}$$

Las ecuaciones anteriores así como otras para la valoración de energía han sido desarrolladas como funciones de Microsoft Excel y se han integrado al simulador SEAS.

En la siguiente figura se muestra un comparativo entre los resultados obtenidos con los modelos desarrollados y los reportados en el “2009 DOE Hydrogen Program Review” (129).

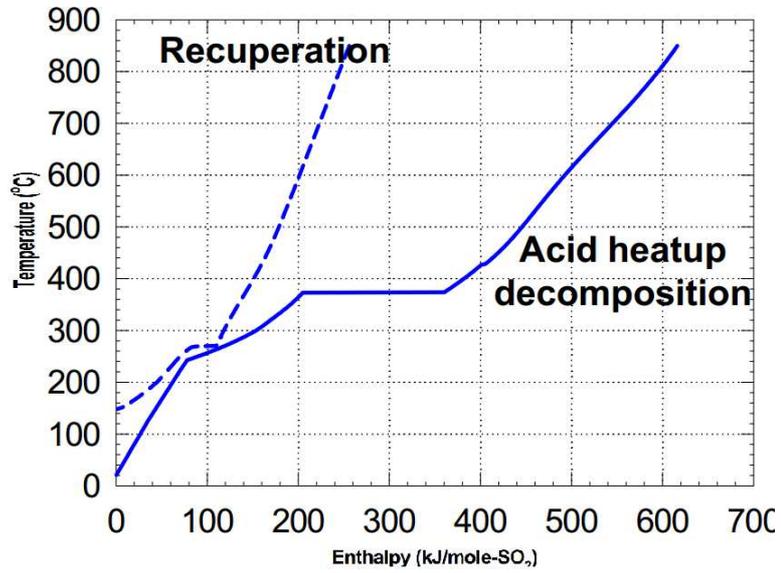


Figura 49 Comportamiento térmico reportado del reactor bayoneta

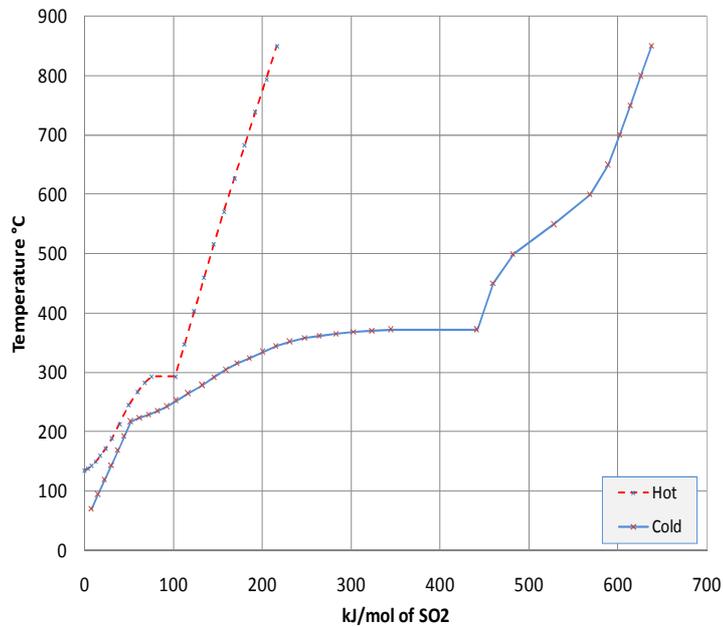


Figura 50 Comportamiento calculado del reactor bayoneta

Las figuras 49 y 50 muestran el requerimiento energético para mantener el reactor bayoneta en operación, bajo las condiciones del experimento llevado a cabo en los laboratorios SANDIA (59; 130), a 3 bar de presión y 40°C de temperatura en la alimentación.

La diferencia que se puede apreciar entre los datos experimentales y los del modelo SEAS corresponden a la propia definición de “alimentación”; para el caso experimental los datos se muestran por mol de SO₂ a la entrada del reactor, mientras que en el caso del modelo se toman a partir de la alimentación al sistema (antes de la recirculación), ver figura 51.

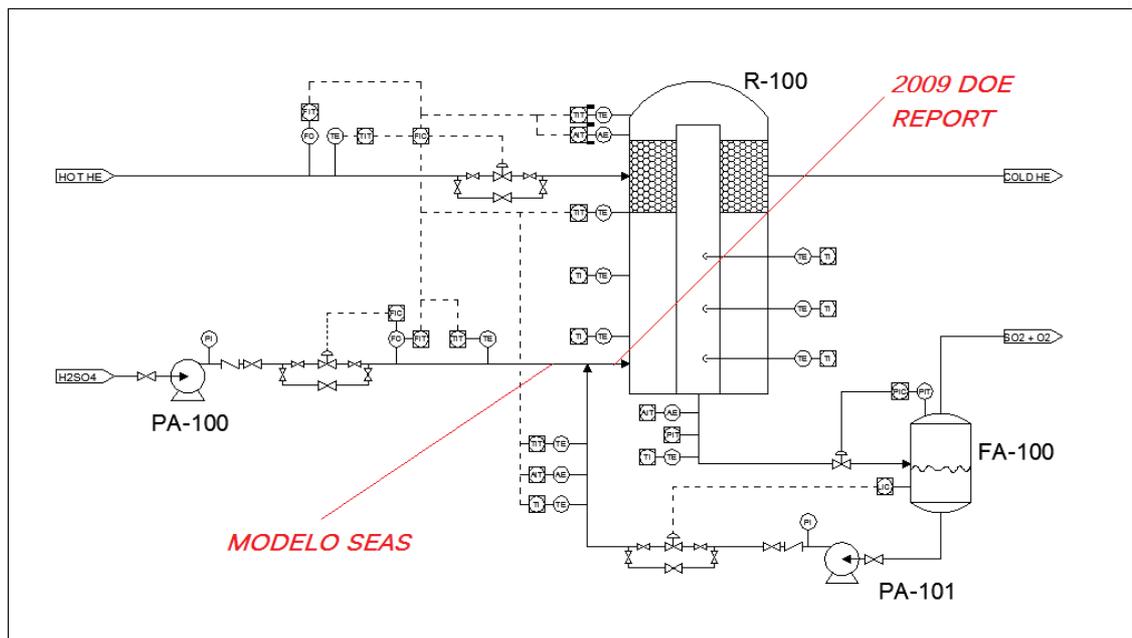


Figura 51 Reactor tipo bayoneta analizado

En SEAS se puede verificar la información a la entrada del reactor, la cual coincide con los datos experimentales en 375 kJ/mol de H₂SO₄ alimentado al reactor.

El modelo termodinámico toma en cuenta:

- El calentamiento de la solución de ácido sulfúrico
- La transición de fase líquida a vapor
- El calentamiento de la fase gas
- La descomposición del trióxido de azufre en dióxido de azufre y oxígeno
- El enfriamiento de la mezcla resultante
- Todas las reacciones químicas involucradas en el proceso
- Las implicaciones termodinámicas de fijar un valor para la fracción de vapor definida en la ecuación 94.

La siguiente figura muestra una pantalla de simulación del reactor tipo bayoneta con el software SEAS en la que se muestra el parámetro α como “*Vap final*”. Este parámetro es muy importante ya que define el balance de materia y energía del sistema.

Alimentación				Condiciones de Proceso a alimentación	
Flujo	1 kmol/s	Flujo mas.	50.00 kg/s	Temp	40 °C
Concentr.	40 % Mol	78.4 %W		Presión	3 bar
Requerim.	400 mol/s SO ₂			ΔP diseño	0.5 bar
Vaporización de prod. ***				Entalpía	-211.3 kJ/kg
75% Vap final				Ent. Total	-10564.5 kJ

Recirculación					
Flujo	0.33333 kmol/s	Flujo mas.	9.896 kg/s	Entalpía	72.95972505 kJ/kg
Concentr.	14.61% % Mol	48.226 %W		Ent. Total	721.9924808 kJ
T. retorno	134.933919				

Condiciones de entrada a bayoneta					
Flujo mol.	1.3333 kmol/s	Flujo mas.	59.896 kg/s	Entalpía	-164.33 kJ/kg
Concentr.	33.65 % Mol	Alim H2SO4	448.70 moles	Ent. Total	-9842.5 kJ
Concentr.	73.41 % W	PM	44.922 kg/kmol	Ent. Cál.	-164.33 kJ/kg
Pres. salida	2.5 bar	Temp:	70.90 °C		

Requerimiento energético	421.15 kJ/mol SO ₂	ó	Requerimiento energético	375.44 kJ/mol H2SO ₄ alimentado a bayoneta
--------------------------	-------------------------------	---	--------------------------	---

Figura 52 Pantalla de simulación del reactor tipo bayoneta

El uso de las ecuaciones desarrolladas en esta tesis, implementadas en hoja de cálculo, nombrado como SEAS, también tiene la capacidad de predecir los perfiles de concentración temperatura a lo largo del reactor; esto es útil para definir los requerimientos de materiales y para poder monitorear el desempeño real del reactor en operación.

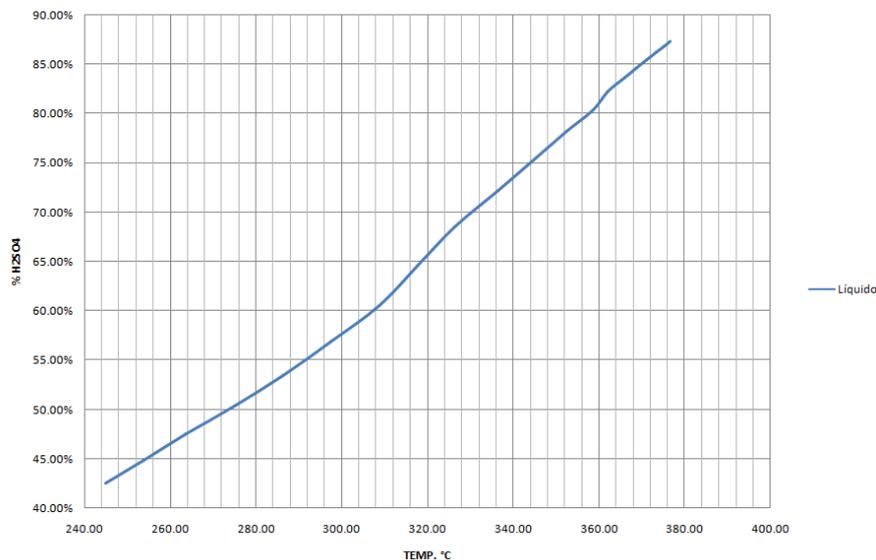


Figura 53 Perfil de concentración Vs T, fase líquida

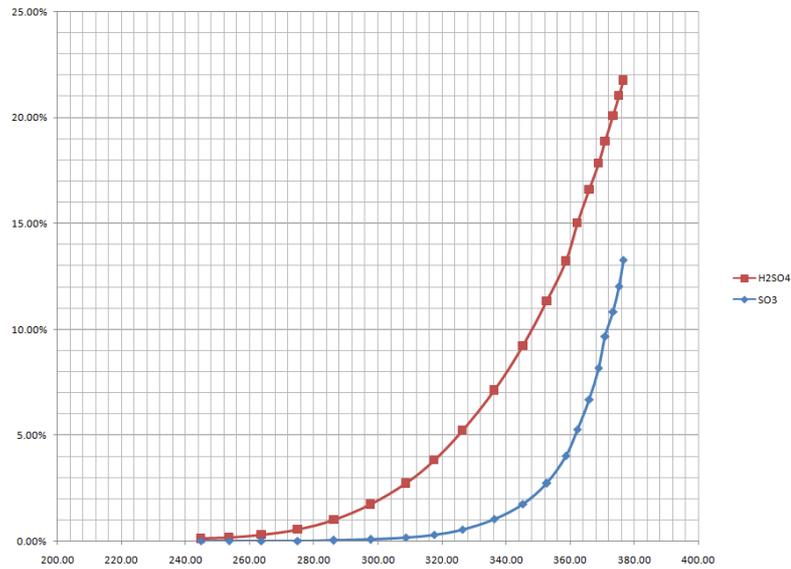


Figura 54 Perfil de concentración H₂SO₄ y SO₃ en fase gas Vs T

4.3.1 Optimización energética

Para condiciones de proceso S-I, en el rango de presiones de 10 a 25 bar y temperaturas de suministro al reactor bayoneta de 200 a 300°C (salida de concentradores flash), el factor α define el balance de materia y energía, por tanto la eficiencia neta de conversión es función de dicho parámetro.

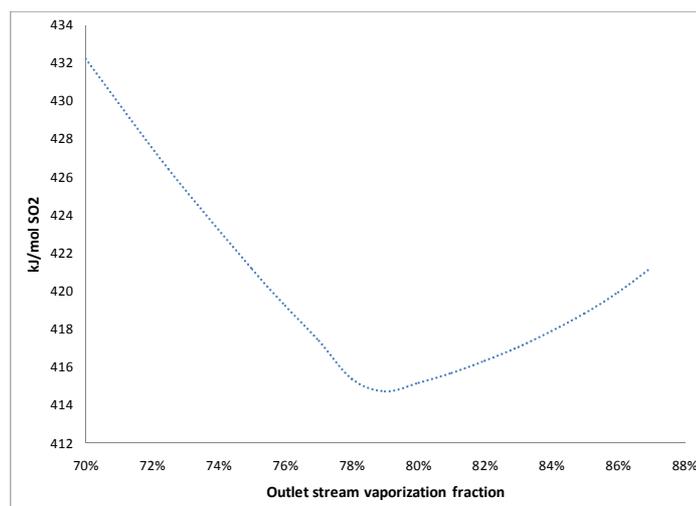


Figura 55 Demanda neta de energía térmica por mol de SO₂ producido

La figura 55 muestra claramente que existe un mínimo en el requerimiento energético para un valor de vaporización α de aproximadamente 78.8%, esto indica el mejor punto de aprovechamiento energético, sin embargo, no implica necesariamente el mejor punto de operación desde el punto de vista económico-operativo.

La gráfica fue generada mediante la simulación repetitiva del proceso, variando únicamente el factor α , manteniendo los demás valores constantes para las condiciones esperadas en el proceso S-I.

En la presente sección se puede concluir que existe un punto en el diseño que muestra un óptimo en cuanto a eficiencia de conversión de energía térmica a energía química, sin embargo, debido a la escasez de datos confiables sobre la economía del proceso, no se pueden realizar afirmaciones concluyentes acerca del punto óptimo de operación.

5 Análisis Probabilístico de Operatividad: Metodología para mejora económica a través de la paralelización de plantas de proceso

Hace más de 65 años Giuseppe Calabrese describió claramente la interacción entre redundancia o capacidad en reserva y economía de los sistemas (131; 132), en simples palabras su premisa es:

“Muy poca resulta en interrupción excesiva y mucha en costos excesivos. A mayor incertidumbre en la confiabilidad de cualquier sistema, mayor la inversión desperdiciada”

La anterior premisa es directa en lo que a economía se refiere, postula el dilema que se enfrenta al diseñar una nueva instalación:

¿Invertir más en equipos de reserva o aceptar un menor factor de planta?

Y establece las bases para la adopción de criterios de evaluación de la confiabilidad al introducir los términos de costo e interrupciones.

Mucho del trabajo realizado para dar solución al dilema confiabilidad vs costo ha sido enfocado a los sistemas de generación, distribución y uso de energía eléctrica (132), la razón es que este tipo de complejos resultan estratégicos para la economía de un país (133) y también porque al no poderse almacenar, la electricidad debe producirse de manera continua con la mínima cantidad posible de interrupciones.

Por otro lado, las plantas industriales normalmente no requieren niveles tan altos de confiabilidad, al menos en lo que operativamente respecta, debido a que sus productos normalmente pasan por una etapa de almacenamiento anterior a su disposición final. Esta condición ha propiciado el uso de: factores de sobrediseño (factor miedo) y redundancia de equipos críticos y división en paralelo de sistemas completos mediante criterios heurísticos conocidos en el argot de proceso como reglas de dedo.

Siendo producto de años de experiencia en el diseño de plantas, así como de una sólida formación académica y recopilación metódica de datos por parte de quienes las elaboran (117), las reglas de dedo proveen una propuesta rápida para la topología de planta, proporcionando aparentemente un adecuado nivel de confiabilidad, sin embargo, existen situaciones en las que las circunstancias exigen un distinto tipo de análisis para estos fines.

Factores como altos costos de inversión, impacto de paros de planta, filosofía de distribución y naturaleza del mercado para el producto son los responsables de los requerimientos de confiabilidad en cada tecnología. En ocasiones el requerimiento de confiabilidad puede ser originado por los costos de paro de planta (134).

En el caso de la producción de hidrógeno acoplada a reactores nucleares, y en general a prácticamente todo tipo de complejo nuclear, es claro que el costo de inversión es uno de los factores más importantes en la determinación del precio nivelado del producto, por tanto pertenecen al grupo de tecnologías que demandan un diseño soportado por criterios probabilísticos y no solamente por la heurística.

La necesidad de evaluar el comportamiento operatividad vs costo ha dado origen a algunas herramientas de evaluación general, el análisis probabilístico de confiabilidad o el de mantenimiento son ejemplos claros de estas herramientas, aunque no vinculan directamente el análisis económico en sus metodologías, sí se pueden emplear para tales fines (135).

En el presente estudio se propone una metodología para relacionar los costos y operatividad de sistemas mediante la evaluación de sistemas con redundancias en paralelo denominados en lo sucesivo paralelizados, mismos que serán generados mediante la construcción de un universo práctico de análisis.

Al final se presenta un caso de estudio simplificado para ejemplificar el uso y la practicidad de la metodología propuesta. El análisis se efectúa sobre la sección de descomposición de ácido sulfúrico de un proceso genérico de producción de hidrógeno nuclear.

5.1 Análisis probabilístico de operatividad

La metodología propuesta en el presente estudio emplea el índice de operatividad en su desarrollo, integrando los conceptos de confiabilidad y mantenimiento para hacer énfasis en su principal objetivo: aprovechar al máximo y de manera económica los recursos instalados en una planta industrial.

5.1.1 Concepto de operatividad

Hasta este momento se ha hablado del término confiabilidad, entendiéndose como la probabilidad que tiene un sistema, o parte del mismo, de funcionar libre de fallas por un periodo determinado de tiempo (134), cuando el sistema opera bajo sus condiciones de diseño. Pero también se puede entender como un componente de un término más general denominado efectividad.

Para Barringer (136) la efectividad es una figura de mérito útil para evaluar la oportunidad de producir los resultados esperados del sistema. En este sentido más amplio, la efectividad es el producto de cuatro factores distintos, que son: disponibilidad, confiabilidad, mantenimiento y capacidad.

Dado que estos términos pueden ser ambiguos (134; 136) y que en realidad lo que se persigue en cada tipo de planta industrial es distinto, en el presente estudio definimos un índice nuevo denominado operatividad.

La operatividad es una interpretación de la efectividad orientada a los tiempos y capacidades de producción y se define de la siguiente manera:

$$\xi = \frac{\tau(X)}{\Psi} \quad \text{Eq. 99}$$

Donde:

ξ	= Índice de operatividad	[=] ---
τ	= Tiempo esperado de operación (a una capacidad no menor de X%)	[=] h
X	= Capacidad operativa (típicamente 100% para análisis)	[=] %
Ψ	= Tiempo máximo de operación (8760 h para plantas continuas)	[=] h

Bajo esta definición el concepto es similar al término “factor de planta”, sin embargo, incluye los efectos no tomados en cuenta en metodologías deterministas, como el tiempo estocástico de operación.

5.1.2 Necesidad operativa

Como se ha explicado en la introducción, las características de cada proceso en particular establecen las necesidades operativas de sus plantas industriales, mientras mayor sea la afectación posible, mayor tendrá que ser la operatividad, además la naturaleza de dicha afectación es la base para el análisis subsecuente.

Por ejemplo, un complejo nucleo-químico requiere un alto nivel de operatividad en ambas plantas, la química y la nuclear, por las siguientes razones:

- Un paro inesperado en la planta química implica la pérdida de enfriamiento del reactor nuclear, situación que pone en riesgo la integridad del complejo.
- Paros en cualquiera de las dos plantas reducen la economía del sistema por la indisponibilidad de los recursos instalados.
- Las fallas operativas incrementan la probabilidad de fallas de seguridad en el complejo.

Otro ejemplo de naturaleza distinta es la operación de una planta municipal de potabilización de agua, en este caso los requerimientos de operatividad son:

- El paro de agitación en la sección de lodos activos puede provocar la muerte de los cultivos y por lo tanto una mayor indisponibilidad.
- El fallo de sistemas de cloración causa baja calidad en el producto.
- El fallo general de planta produce acumulación de aguas negras y falta en el suministro de agua potable a la población. Esto último puede afectar económica, social y políticamente al operador de la planta y causar malestar entre la población.

De los ejemplos anteriores se puede apreciar que los requerimientos de operatividad varían ampliamente dependiendo del tipo de planta de proceso; la misma situación ocurre con sus consecuencias, como se puede apreciar en la figura 56.

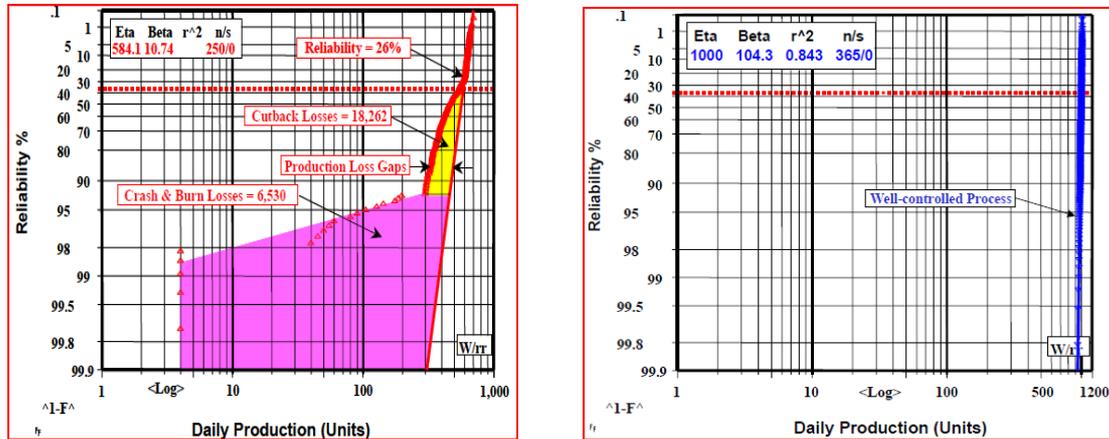


Figura 56 Impacto de la confiabilidad sobre la producción (134)

(A la izquierda proceso vulnerable y la derecha un proceso bien controlado)

La figura 56 (137) muestra el diagrama de Weibull para 2 procesos distintos. En el primero se aprecian problemas de confiabilidad desde valores tan bajos como 26% y que muestran un aumento de consecuencias por encima de 30%, hasta llegar a consecuencias críticas en el rango de 90%. El proceso de la derecha no muestra afectación para una confiabilidad superior a 99.9%. Este tipo de consecuencias se pueden traducir a términos económicos y de esta forma establecer un parámetro de contrapeso para el incremento de operatividad.

5.1.3 Factores para el análisis probabilístico de operatividad

Al ser una metodología simplificada, el análisis sólo toma en cuenta las indisponibilidades por falla independiente y de causa común de equipos críticos, así como las indisponibilidades por mantenimiento preventivo y operativo de los sistemas que así lo requieran.

Se requiere un estudio previo para la identificación de secciones de proceso y equipos críticos, que son aquellos que cumplen con una o más de las siguientes características:

- Son susceptibles a falla por sus condiciones de operación: por ejemplo aquellos sometidos a altas temperaturas, presiones o ataque químico por corrosión.
- Presentan tiempos elevados de reparación.
- Son parte de un sistema en serie y su principal funcionamiento es de impulsión o control de flujo: es el caso de bombas, compresores y sistemas de control, entre otros.
- Requieren mantenimiento periódico para conservar su funcionalidad: reactores catalíticos, secadores de aire, cambiadores de calor en condiciones de fluidos sucios e incluso reactores nucleares.

- Son responsables de sistemas de remoción de calor o de elementos de seguridad continuos.

Para realizar el análisis probabilístico de operatividad (APO) se emplean árboles de fallas capaces de cuantificar la probabilidad y el tiempo estimado de operación de subsistemas.

Los datos acerca de la indisponibilidad de equipos de proceso deben ser obtenidos de bases de datos de plantas de naturaleza similar (76), sólo en los casos que no se disponga de dicha información se deberán utilizar datos genéricos (76).

Los modos de falla a tomar en cuenta en el APO son:

- Falta de suministro eléctrico.
- Señal de paro espuria de detectores y sistema de control.
- Falla de equipos a permanecer funcionando.
- Falla de equipos de respaldo a arrancar.
- Fallas de causa común.
- Indisponible por mantenimiento.

Algunas fallas como el error humano a abrir o a cerrar válvulas no son consideradas debido a que llegar a un estado de operación normal implica que este tipo de falla debe haber sido superada durante el arranque del sistema.

El APO se desarrolla de forma similar al análisis probabilístico de confiabilidad o al de seguridad, la diferencia esencial radica en el nivel de detalle y tiempo requerido para su ejecución, mientras el análisis de seguridad requiere tomar en cuenta todos los factores que pueden llevar a un evento tope, el APO se enfoca sólo a aquellos con repercusión económica u operativa.

5.1.4 Incremento de nivel de operatividad

La operatividad de los sistemas de proceso se puede incrementar por varios métodos, desde cambiar la filosofía de operación, las especificaciones de equipo o incrementar el nivel de redundancia y capacidad en reserva de los componentes y equipos.

En el presente trabajo se utiliza la redundancia en paralelo de sistemas para lograr el objetivo de incremento en operatividad; esta filosofía de mejora garantiza el aumento de operatividad a cambio del sobre costo del equipo en paralelo.

5.2 Paralelización

Sean "X" e "Y" dos subsistemas de proceso conectados entre sí por un tren individual "A", formando un sistema no paralelizado (Figura 57), con una probabilidad de falla "F1" y una magnitud de consecuencias (producto dejado de producir) "M1".

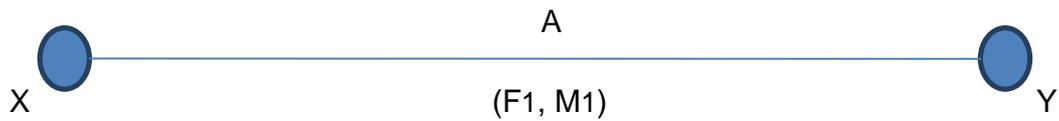


Figura 57 Sistema no paralelizado

La partición de flujos, asignando el total a 2 o más trenes independientes incrementa la probabilidad de fallas pero al mismo tiempo reduce la magnitud de los efectos negativos esperados.

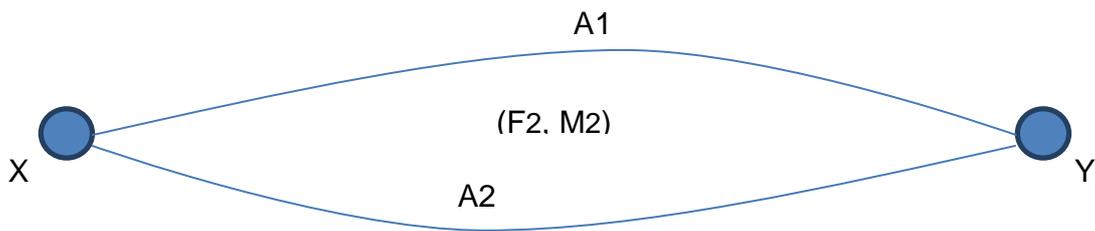


Figura 58 Sistema paralelizado simple

Si al sistema paralelizado simple se le agrega redundancia, se obtiene un sistema paralelizado compuesto. Para esta nueva configuración, ambos, la tasa de fallas y la magnitud de las consecuencias son reducidas.

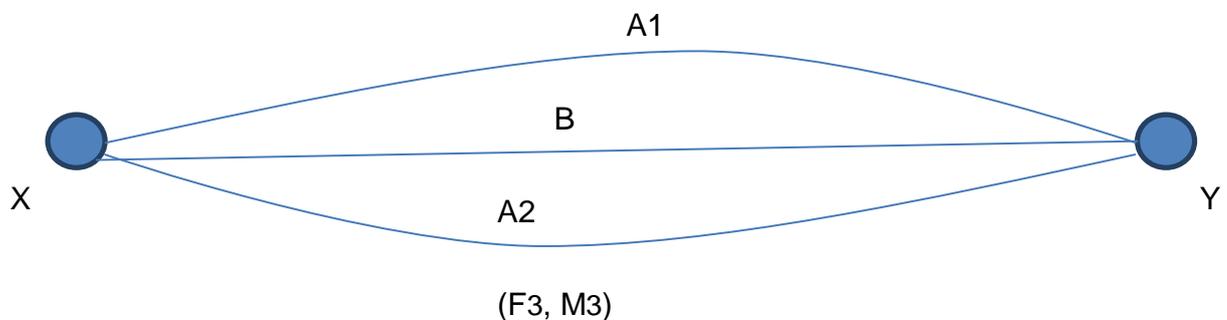


Figura 59 Sistema paralelizado compuesto

Dos formas simples de obtener redundancia en el sistema son: agregar equipo en reserva o sobredimensionar el equipo para absorber las fluctuaciones y la falla de uno de los componentes.

5.2.1 Efectos económicos de la paralelización

Operativamente se obtienen ventajas de sistemas paralelos, ya que la planta adquiere una mayor flexibilidad para funcionar a capacidades menores a la total instalada, esto puede ser benéfico en aquellas circunstancias en que se requiere una respuesta dinámica a la demanda en el mercado.

Las implicaciones económicas de paralelizar un sistema simple son varias; debido a que la escalación de precios de equipos normalmente obedece un comportamiento potencial, como se destacó en el capítulo 3, y no uno lineal, el costo de varios equipos de menor tamaño superará el costo del de uno simple con la misma capacidad instalada. Además, la colocación de varios equipos en lugar de uno sólo incrementa el espacio de planta, costo de instalación, requerimientos de instrumentación, diseño y mantenimiento.

A la diferencia entre el costo de un sistema simple y uno paralelizado se le denominará en lo sucesivo costo en exceso del sistema, y se define como:

$$C_{EX} = (C_p - C_m) \left(\frac{A}{P} \right)^{X\%, Zyears} \quad \text{Eq. 100}$$

Donde:

C_{EX} = Costo en exceso del sistema	[=] \$/año
C_p = Costo del sistema paralelizado	[=] \$
C_m = Costo del sistema simple	[=] \$
(A/P) = Factor de capital (x% tasa de retorno y z años de período)	[=] año-1

Otro efecto de un sistema paralelizado, como se puede apreciar al evaluarlo mediante un APO, es que reduce el número de horas fuera de operación del sistema general. La reducción en horas fuera de línea se refleja en el aumento de economía del sistema, pudiéndose expresar de la siguiente manera:

$$B = C_i (H_o - H_n) \quad \text{Eq. 101}$$

Donde:

B = Beneficio económico	[=] \$/año
C_i = Costo de indisponibilidad	[=] \$/h
H_o = Horas por año fuera de operación del sistema original	[=] h/año
H_n = Horas por año fuera de operación del sistema nuevo	[=] h/año

En la práctica resulta demasiado complejo tomar en cuenta todos los factores para la estimación del beneficio económico, sin embargo, debido a que el factor de capital es el que normalmente presenta mayor influencia en los tiempos fuera de operación, se puede realizar una aproximación razonable correlacionando la efectividad (horas de operación esperadas entre 8760 horas anuales) y el costo de inversión.

A partir de la ecuación base para el costo de inversión asignado a un producto:

$$i_c = \frac{\left(\frac{I}{K}\right) * \left[\frac{A}{P}\right]_{X\%, \text{Zaños}}}{8760 * L} \quad \text{Eq. 102}$$

Y su forma manipulada:

$$C_H = \frac{K \left(\frac{I}{K}\right) * \left[\frac{A}{P}\right]_{X\%, \text{Zaños}}}{8760} \quad \text{Eq. 103}$$

Donde:

i_c	= Costo de inversión por unidad de producto	[=] \$/unidad
I	= Valor de la inversión incluyendo interés de construcción	[=] \$
K	= Capacidad horaria del producto	[=] unidad /h
L	= Factor de planta esperado	[=] %
C_H	= Costo de inversión en base horaria	[=] \$/h

Es fácil demostrar mediante manipulación aritmética que el beneficio económico por la diferencia en horas fuera de línea del sistema es:

$$B = \frac{8760 * C_H [H_o - H_I]}{8760 - H_o - H_I + \frac{H_o H_I}{8760}} \quad \text{Eq. 104}$$

Expresado en forma más conveniente en términos de operatividad como:

$$B = \frac{8760 * C_H [\xi_2 - \xi_1]}{\xi_1 \xi_2} \quad \text{Eq. 105}$$

Donde:

ξ_1	= Operatividad de sistema original	[=] %
ξ_2	= Operatividad de sistema paralelizado	[=] %

Dado que el valor máximo para la operatividad es la unidad, a partir de la ecuación 104 se puede obtener el beneficio tope (BT), por encima del cual una inversión no se considera viable, o en forma similar el valor presente neto para esta inversión.

$$I_L = \frac{I[1 - \xi_1]}{\xi_1} \quad \text{Eq. 106}$$

Donde:

I_L = Valor presente del límite de inversión para mejoras en operatividad [=] \$/h

Al analizar la ecuación 106 se puede apreciar que la operatividad, además de ser un indicador del aprovechamiento de las instalaciones en el proceso, también es un parámetro de indicación económica eficaz para la evaluación de adquisición de sistemas de redundancia.

Combinando las ecuaciones 99 y 104, se obtiene el beneficio real por cambio en topología del sistema.

$$B_R = B - C_{EX}$$

5.3 Metodología para la mejora económica

Una vez introducidos los términos de análisis probabilístico de operatividad y paralelización se procede a establecer la metodología para mejora económica de procesos (MEP), vinculando ambos conceptos y sometiéndolos a una función económica de evaluación.

5.3.1 Requerimiento previo a la aplicación de la metodología

Antes de proceder al análisis MEP es necesario contar con datos confiables de equipo e instalaciones, principalmente en lo referente a costos y tasas de falla. El origen de la información depende de la etapa en la que se encuentre el proyecto de ingeniería.

En el aspecto económico es deseable que al menos el costo libre a bordo de los equipos esté disponible por proveedores, de no ser así, se pueden emplear técnicas de estimación de costos como la descrita en el Manual del Ingeniero Químico, capítulo 9 (114) para plantas y equipos de proceso. Para las tasas de falla la recopilación de datos se efectuará como se indica en la sección 5.1.3.

También se debe contar con el balance de materia y energía, los diagramas de flujo de proceso, un DTI preliminar de las secciones a evaluar y las restricciones de seguridad y confiabilidad de la planta, mismas que pueden provenir de requerimientos no económicos.

5.3.2 Algoritmo MEP

Para poder realizar el MEP es necesario tomar como base un sistema que al menos cumpla con el mínimo aceptable de operatividad establecido para el proceso.

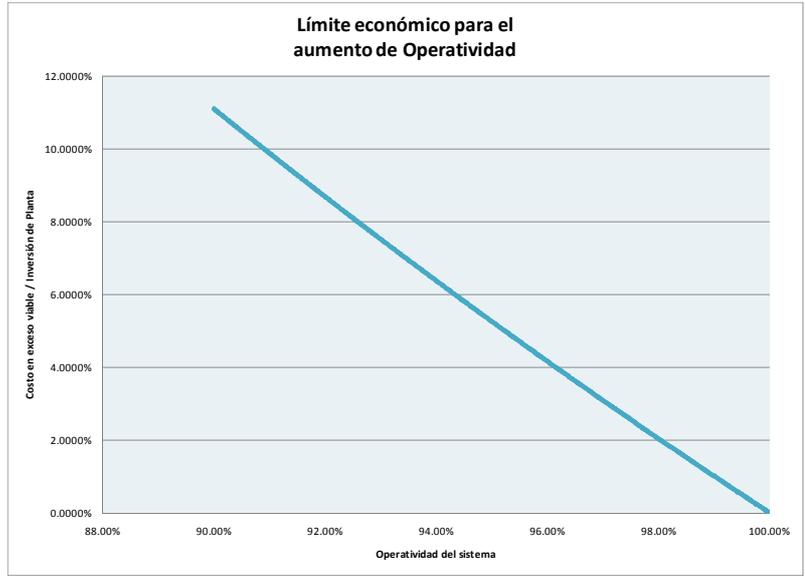


Figura 60 Límite económico para el aumento de operatividad

El siguiente paso es evaluar el potencial para la mejora económica, es decir si hay equipos a incluir en el sistema que eleven notoriamente la operatividad y cuyo valor presente se encuentre por debajo del límite de inversión rentable, como se muestra en la figura 60.

En la figura 61 se presenta de manera esquemática la metodología para la mejora económica basada en paralelización de procesos.

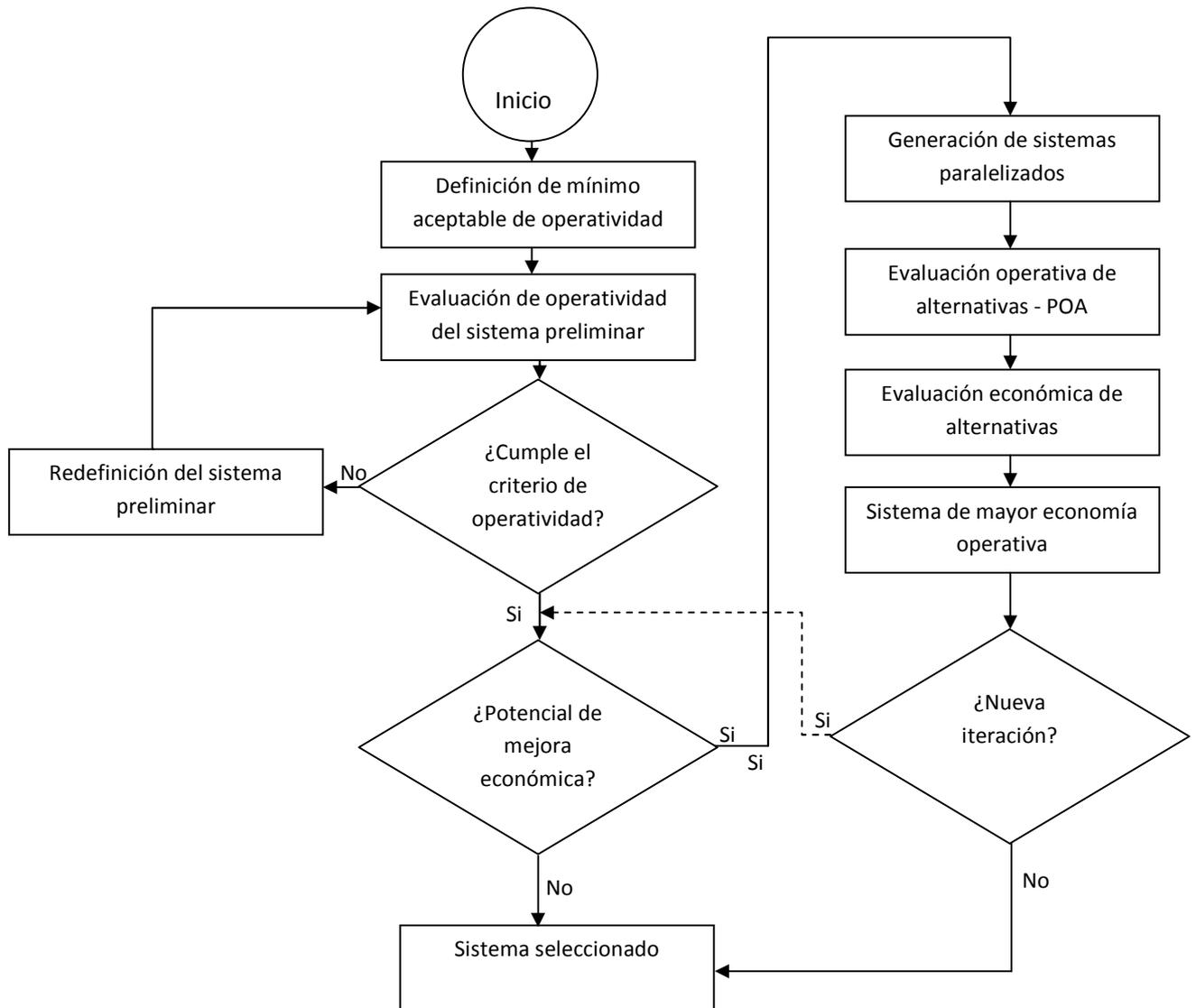


Figura 61 Algoritmo MEP

La generación de sistemas paralelizados es determinante en la obtención de resultados satisfactorios, se debe realizar con base en el criterio y experiencia del ingeniero de proceso. Una guía sugerida para generar el conjunto de sistemas a analizar es la siguiente.

Bombas, compresores y equipos de impulsión:

- 1 Principal en operación y 1 secundaria en respaldo, ambas al 100% de diseño.
- En operación, ambas al 80% de diseño operando al 50% cada una y 1 Respaldo de 20%

- En operación , diseñadas al 50% cada una (operación de 2 de 3 garantiza el flujo total)
- En operación , diseñadas al 33% cada una (operación de 3 de 4 garantiza el flujo total)
- En caso de N trenes paralelos N bombas y una bomba de respaldo general.

Sistemas de control:

- Un sistema independiente por tren
- Redundancia simple en sistemas individuales
- Diversificación de variables de disparo para sistemas críticos

Cambiadores de calor, reactores y equipos con tiempo prolongado de mantenimiento:

- 1 en operación +1 respaldo general
- N trenes con un factor de sobrediseño de $N/(N-1)$

Equipos en general:

- No agregar redundancia a equipos con alto factor de fallas de causa común
- Agregar redundancia a equipos con alta tasa de fallas

5.4 Caso de estudio en producción de hidrógeno nuclear

A continuación se presenta la aplicación de la metodología sobre la sección de descomposición de ácido sulfúrico en un proceso genérico de producción de hidrógeno acoplado a un reactor nuclear. El caso ha sido sumamente simplificado y se presenta únicamente con fines ejemplificativos.

En la figura 62 se puede observar el sistema preliminar propuesto.

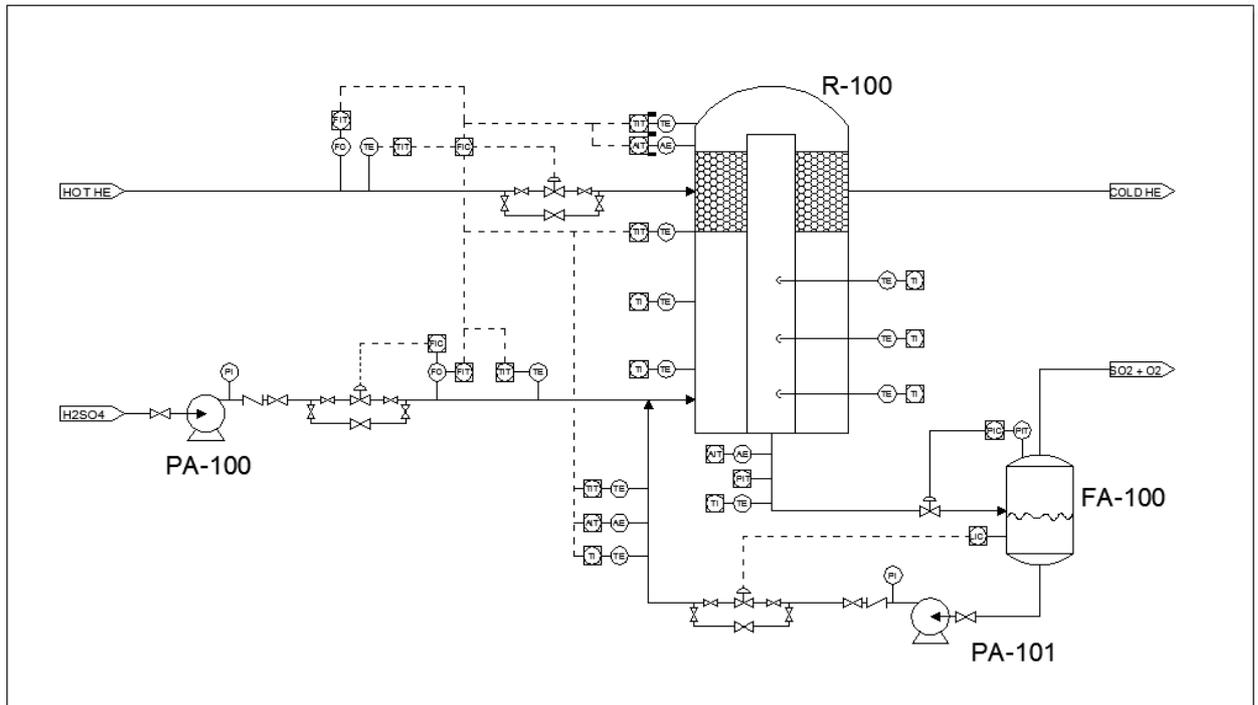


Figura 62 Sistema preliminar de descomposición de ácido sulfúrico

En este sistema se bombea (PA-100) una solución de ácido sulfúrico 40% molar hacia el reactor de descomposición tipo bayoneta (R-100), donde es evaporado y descompuesto en oxígeno y dióxido de azufre, la fase líquida efluente del reactor es ácido sulfúrico concentrado que se bombea (PA-101) y retorna al reactor. El efluente gaseoso es separado (FA-100) y enviado a otra sección del proceso.

A partir de la filosofía de operación se sabe que el reactor R-100 requiere mantenimiento periódico de 15 días anuales para la carga de catalizador y actividades preventivas, y que el suministro de calor está supeditado a los mantenimientos y cargas de combustible en el reactor nuclear.

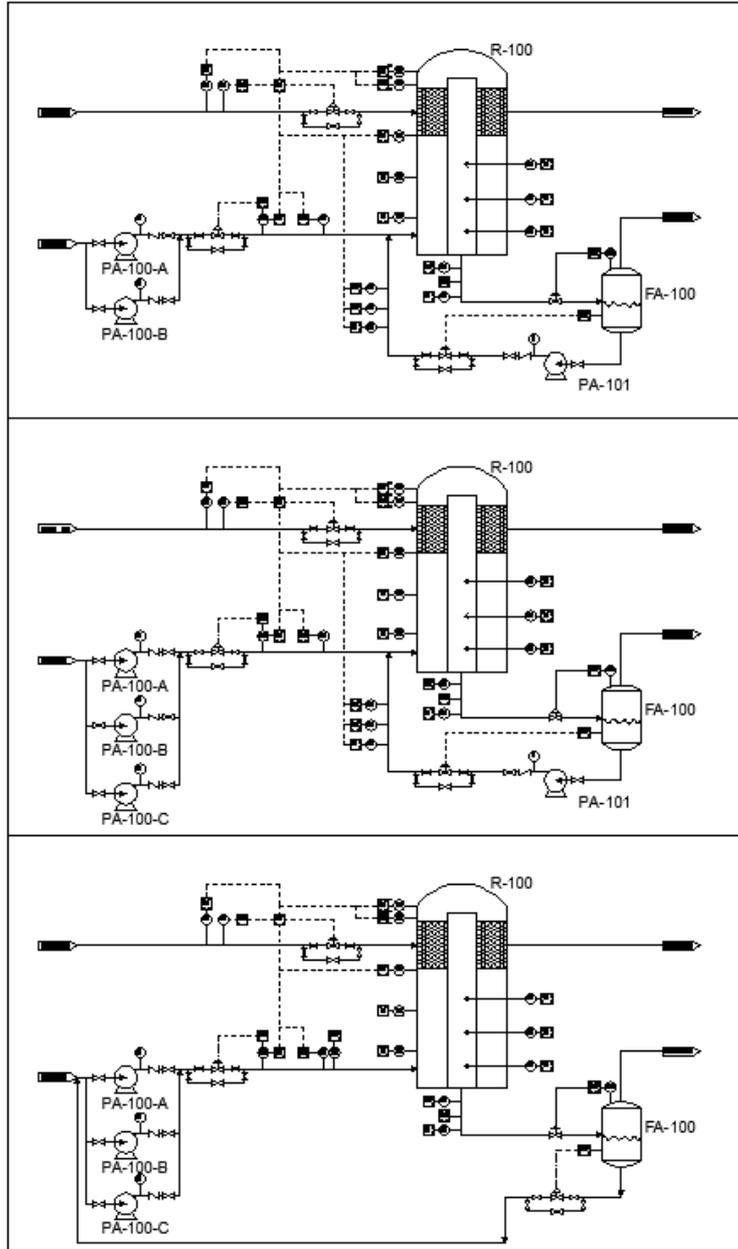


Figura 63 Reconfiguraciones propuestas al sistema preliminar

En la figura 63 se muestran tres posibles alternativas al sistema preliminar (generadas mediante la aplicación de criterios anteriormente expuestos). En las primeras dos opciones sólo se agrega redundancia al bombeo mayor, mientras que en la tercera además de agregar redundancia se elimina la bomba PA-101 para aumentar la operatividad del sistema.

Como en este caso se realiza un MEP simplificado, sólo se tomó en cuenta el equipo que aparece en la figura 63 y se considerará que el suministro de calor es constante y libre de falla. Un análisis completo del sistema se está realizando de forma paralela a este trabajo.

El costo de la bomba de ácido sulfúrico para elevar la presión a 7 bar de 2.5 kmol/s se estima en \$166,000 USD, mediante el software de estimación de costos CAPCOST versión 2.0, y el costo de un reactor tipo bayoneta se estima con fines ejemplificativos en 40 millones de dólares al no contarse con información detallada para tal equipo. Los exponentes para escalación de costos se consideran 0.67 para bombas y 0.59 para el reactor bayoneta (114).

El valor del costo horario de producción se estimó en \$9,600/h a partir de los datos de Mendoza y Bartels (25; 12).

En la tabla 24 se presentan los resultados del análisis MEP para el sistema planteado, en el que se consideran una tasa de fallas para bombas de 1E-04/h y un factor de fallo por causa común de 2E-02.

Tabla 24 Análisis MEP del sistema

Sistema	Operatividad	Costo en exceso	Ahorro supuesto	Beneficio neto	Potencial de ahorro
Original	93.49%	\$---	\$---	\$---	\$ 43,814,562
A	95.84%	\$ 166,000	\$ 16,517,507	\$ 16,351,507	\$ 27,297,056
B	95.84%	\$ 164,843	\$ 16,517,507	\$ 16,352,664	\$ 27,297,056
C	95.87%	\$ 154,843	\$ 16,681,875	\$ 16,527,033	\$ 27,132,687

En la tabla 24 se puede apreciar que las tres opciones presentan beneficios netos muy cercanos entre sí, sin embargo, al tener una mayor operatividad la alternativa C es la más económica y por tanto la que se seleccionaría en la primera iteración.

El potencial de ahorro limita la topología del sistema a operar sin redundancia el reactor bayoneta ya que su costo de reserva es mayor que el máximo ahorro alcanzable. Posibles ahorros y aumento en la operatividad se pueden obtener reduciendo los tiempos de mantenimiento de este equipo.

5.5 Conclusiones

El análisis MEP constituye una forma analítica para el cálculo económico y operativo de redundancia en sistemas complejos. Además respalda formalmente la adquisición o no de equipos críticos en áreas de proceso a través de la incorporación de la función de beneficio real.

La precisión del análisis depende ampliamente de la calidad de los datos suministrados, razón por la cual se recomienda emplear datos económicos de proveedor y tasas de falla de equipos reales.

Debe precisarse que aunque el análisis de seguridad es complementario a esta metodología, al incrementar los niveles de operatividad se aumenta implícitamente la confiabilidad y por tanto se tiene un impacto positivo en la seguridad del proceso.

6 Conclusiones

En la presente tesis se realizaron estudios energéticos, económicos y de seguridad-confiabilidad a las secciones más representativas y repetitivas de los procesos de producción de hidrógeno nuclear, pero más allá de realizar estudios específicos se desarrollaron métodos y herramientas de cálculo disponibles para la comunidad académica de la universidad.

Es importante no sólo investigar acerca de procesos específicos, sino aportar un valor agregado, sin perder de vista el lado práctico de la ingeniería.

De la presente investigación se concluye:

- II) Se puede encontrar un punto medio entre los modelos 100% teóricos y aquellos carentes de teoría mediante el adecuado procesamiento de datos experimentales.
- III) Los procesos de producción de hidrógeno nuclear son fuertemente sensibles a cambios pequeños en variables de proceso en todos sus aspectos: energético, seguridad-operatividad y económico.
- IV) Existe un rango óptimo de temperatura, desde el punto de vista económico y en concordancia con los criterios energéticos y de seguridad de planta, para el helio de retorno del intercambiador de calor intermedio (IHX) lado nuclear. Dicho rango de temperatura es 400 a 425°C.
- V) A pesar de haber cuestionado inicialmente la seguridad del sistema de turbo-compresión en circuito primario, dado que éste se encontraría dentro del edificio principal de proceso, se propone este sistema como la mejor opción, al ofrecer ventaja significativa sobre los otros sistemas.
- VI) Para el proceso S-I, en la configuración inicialmente planteada por General Atomics, existe un número óptimo de concentradores tipo flash isobáricos, dicho número, basándose en la simulación energético-económica es 4. No resulta sorprendente que éste sea el número seleccionado por G-A.
- VII) La temperatura óptima de los concentradores isobáricos en los procesos S-I depende de si presentan o no sistemas de destilación de ácido sulfúrico. En tal caso obedecerá a la que provea la máxima integración térmica con estos sistemas.
- VIII) Para los reactores tipo bayoneta existe un valor óptimo de fracción de vaporización molar, correspondiente a la máxima eficiencia térmica de descomposición de ácido

sulfúrico. Para un sistema con características similares a las del proceso S-I este valor es 78.8%.

- IX) El análisis MEP constituye una forma analítica para el cálculo económico y operativo de redundancia en sistemas complejos. Además respalda formalmente la adquisición o no de equipos críticos en áreas de proceso a través de la incorporación de la función de beneficio real.
- X) Todos los modelos y ecuaciones desarrollados en esta tesis resultan válidos al compararse con datos experimentales en los intervalos de proceso esperados para los procesos de producción de hidrógeno nuclear.
- XI) Los modelos y software desarrollado no sólo son válidos para procesos de producción de hidrógeno nuclear, sino también para procesos distintos que manejen helio o ácido sulfúrico o incluso aquellos que aun siendo de naturaleza distinta, presenten altos requerimientos de operatividad.
- XII) La metodología POA propuesta en esta tesis ha sido implementada en varios estudios de disponibilidad y operatividad para la construcción del ducto de gas natural del noroeste, con la aprobación de Comisión Federal de Electricidad.

Conclusión personal

- XIII) *El aislamiento de la comunidad científica es el peor error que un investigador pueda cometer.*

Trabajos citados

1. *Fukushima accident: What happened?* **Baba, M.** s.l. : Elsevier, 2013, Radiation Measurements, Vol. In press. 1350-4487.
2. *The future of the nuclear industry reconsidered: Risks, uncertainties, and continued promise.* **Kessides, Ioannis N.** 1, s.l. : Elsevier, 2012, Energy Policy, Vol. 48, pp. 185-208. 0301-4215.
3. **Onishi, Norimitsu, Fountain, Henry and Zeller, Tom Jr.** Crisis Underscores Fears About Safety of Nuclear Energy. *The New York Times*. Marzo 12, 2011, p. A12.
4. *Accident like the Fukushima unlikely in a country with effective nuclear regulation: Literature review and proposed guidelines.* **Wang, Qiang, Chen, Xi and Yi-chong, Xu.** 1, s.l. : Elsevier, 2013, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 17, pp. 126-146. 1364-0321.
5. *The effect of the Fukushima nuclear accident on stock prices of electric power utilities in Japan.* **Shingo, Kawashima and Fumiko, Takeda.** 6, s.l. : Elsevier, 2012, Energy Economics, Vol. 34, pp. 2029-38. 0140-9883.
6. **Nava, Ángel.** Fukushima vive el peor accidente nuclear desde Chernóbil. *El País*. Marzo 12, 2011, p. 3.
7. *A review of nuclear hydrogen production.* **Yalçin, S.** 8, s.l. : Elsevier, 1989, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 14, pp. 551-61. 0360-3199.
8. **Yang, Xing L. and Hino, Ryutaro.** *Nuclear Hydrogen Production Handbook*. Boca Ratón, FL. : CRC Press, 2011. 978-1-4398-1083-5.
9. *The dual challenge of sustainability transitions.* **Kempa, René and Lente, Harro van.** 1, s.l. : Elsevier, 2011, Environmental Innovation and Societal Transitions, Vol. 1, pp. 121-124. 2210-4224.
10. **Dimian, Alexandre C. and Bildea, Costin Sorin.** *Chemical Process Design*. Berlin, Alemania : Wiley-VCH, 2008. 978-3-527-62159-0.
11. **C., Christ.** *Production-Integrated Environmental Protection and Waste Management in the Chemical Industry*. Weinheim, Alemania : Wiley-VCH, 2008. 978-3-527-61387-8.
12. *An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources.* **Bartels, Jeffrey, Pate, Michael B. and Olson, Norman K.** 16, s.l. : Elsevier, 2010, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 8371-84. 0360-3199.
13. *Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review.* **L., Barelli, et al.** 4, s.l. : Elsevier, 2008, Energy, Vol. 33, pp. 554-70. 0360-5442.

14. *Safety Aspects of Combined HTTR/Steam Reforming Complex for Nuclear Hydrogen Production*. **K., Verfondern and T.Nishihara**. 1, s.l. : Elsevier, 2005, Progress in nuclear energy, Vol. 47, pp. 527-34. 0149-1970.
15. *Synergistic hydrogen production by nuclear-heated steam reforming of fossil fuels*. **Hori, Masao, et al.** 1-4, s.l. : Elsevier, 2005, Progress in Nuclear Energy, Vol. 47, pp. 519-526. 0149-1970.
16. *Water Resources: Agriculture, the Environment, and Society*. **Pimentel, David, et al.** 2, Los Angeles, California : American Institute of Biological Sciences, 1997, BioScience, Vol. 47, pp. 97-106. 0006-3568.
17. *Use Sustainability Metrics to Guide Decision-Making*. **J, Schwarz, B, Beloff and E., Beaver**. s.l. : AICHE, Julio 202, Chemical Engineering Progress, pp. 58-63. 0360-7275.
18. **Baasel, William D.** *Preliminary chemical engineering plant design*. Nueva York, E.E.U.U. : Elsevier Science Publishing, 1990. 0-442-23440-6.
19. **Towler, Gavin and Sinnott, Ray.** *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. Londres, Inglaterra : Elsevier, 2008. 978-0-7506-8423-1.
20. *Energy efficiency limits for a recuperative bayonet sulfuric acid decomposition reactor for sulfur cycle thermochemical hydrogen production*. **Gorensek, M.B. and Edwards, T.B.** 15, s.l. : ACS Publications, 2009, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 48, pp. 7232-45. DOI: 10.1021/ie900310r.
21. *Methodology fo Thermal Analysis of Bayonet Reactor*. **Mendoza, Alexander, et al.** 1, s.l. : Elsevier, 2012, AASRI Procedia, Vol. 2, pp. 256-61. 2212-6716.
22. **Brown, L.C., et al.** *Alternative Flowsheet for the Sulfur-Iodine Thermochemical Hydrogen Cycle*. General Atomics. San Diego, California : s.n., 2003. GA-A24266.
23. **ABB.** *Power Generation Energy Efficient Design of Auxiliary Systems in Fossil-Fuel Power Plants*. Zurich, Suiza : ABB Energy Efficiency Handbooks, 2009.
24. **Government of India.** *Auxiliary Power Consumption in the Thermal Power Stations*. Nueva Delhi, India : India Ministry of Power, 2000.
25. *Thermo-economic Analysis of Helium Circulation Systems for a VHTR-SI Hydrogen Production Plant*. **Mendoza, Alexander, Francois, Juan-Luis and Nelson, Pamela.** Kuala Lumpur, Malasia : s.n., 2011. 3rd International Conference on Fuel Cells and Hydrogen Technology.
26. **Brown, L.C., et al.** *High efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear power*. General Atomics. San Diego, Ca. : GA, 2002. GA-A24285.
27. *Thermochemical hydrogen production: Past and present*. **Funk, James E.** 3, s.l. : Elsevier, 2001, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 26, pp. 185-90. 0360-3199.

28. *Development of durable and efficient electrodes for large-scale alkaline water electrolysis.* **Kjartansdottir, C., Nielsen, L. and Moller, P.** 20, s.l. : Elsevier, 2013, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, pp. 8221-8231. 0360-3199.
29. **Pillay, G.** *Industrial Electrolysis and Electrochemical Engineering (General).* Nueva Jersey, Estados Unidos : Electrochemical Society (Ecs) Staff, 2008. 1604238852.
30. **Smith, J.M., Ness, H.C. Van and Abbott, M.M.** *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics.* Nueva York : McGraw Hill, 2004. 0073104450.
31. **Dincer, Ibrahim and Rosen, M.A.** *Exergy: Energy, Environment and Sustainable Development.* Londres, Inglaterra : Elsevier, 2007. 978-0-08-097089-9.
32. *High temperature water vapor electrolysis (HOT ELLY).* **Doenitz, W., et al.** 2, s.l. : Elsevier, 1980, Vol. 5.
33. *Evaluation of the high temperature electrolysis of steam to produce hydrogen.* **Shin, Youngjoon, et al.** 10, s.l. : Elsevier, 2007, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 1486-91. 0360-3199.
34. *Demonstration and System Analysis of High Temperature Steam Electrolysis for Large-Scale Hydrogen Production Using SOFCs.* **McKellar, M.G., et al.** Lucerna : s.n., 2008. 8th EUROPEAN SOFC Forum.
35. *Composite cathode based on Fe-loaded LSCM for steam electrolysis in an oxide-ion-conducting solid oxide electrolyser.* **Xu, Shanshan, et al.** 2, s.l. : Elsevier, 2013, Journal of Power Sources, Vol. 239, pp. 332-340. 0378-7753.
36. *Thermal stability of a new solid oxide fuel/electrolyzer cell seal glass.* **Jin, T. and Lu, K.** 4, s.l. : Elsevier, 2010, Journal of Power Sources, Vol. 195, pp. 195-203. 0378-7753.
37. *Safety issues of nuclear production of hydrogen.* **Mireia Piera, José M. Martínez-Val, Ma José Montes.** 17, s.l. : Elsevier, 2006, Energy Conversion and Management, Vol. 47, pp. 2732-39. 0196-8904.
38. *Hydrogen Production by High Temperature Electrolysis of Water Vapor.* **Doenitz, W., Schmidberger, R. and Steinheil, E.** s.l. : Pergamon Press Ltd, 1980, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 5, pp. 55-63. 0360-3199.
39. *CONCEPTS AND DESIGN FOR SCALING UP HIGH TEMPERATURE WATER VAPOUR ELECTROLYSIS.* **Doenitz, W. and Schmidberger, R.** 4, s.l. : Elsevier, 1982, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 7, pp. 321-30. 0360-3199.
40. *Composite cathode based on Ni-loaded La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃Ld for direct steam electrolysis in an oxide-ion-conducting solid oxide electrolyzer.* **Li, Yuanxin, et al.** 25, s.l. : Elsevier, 2013, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, pp. 10196-10207. 0360-3199.

41. *Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)*. **Ni, Meng, Leung, Michael and Leung, Dennis**. 9, s.l. : Elsevier, 2008, Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC), Vol. 33. 0360-3199.
42. *High temperature electrolyzer based on solid oxide co-ionic electrolyte: A theoretical model*. **Demin, Anatoly, Gorbova, Elena and Tsiakaras, Panagiotis**. 1, s.l. : Elsevier, 2007, Journal of Power Sources, Vol. 171, pp. 205-2011. 0378-7753.
43. **Wang, Haijiang, Li, Hui and Yuan, Xiao-Zi**. *PEM Fuel Cell Failure Mode Analysis*. Boca Ratón, FL. : CRC Press, 2011. 9781439839171.
44. *Competitiveness of hydrogen production by High Temperature Electrolysis: Impact of the heat source and identification of key parameters to achieve low production costs*. **Rivera-Tinoco, R., Mansilla, C. and Bouallou, C**. 12, s.l. : Elsevier, 2010, Energy Conversion and Management, Vol. 51, pp. 2623-34. 0196-8904.
45. *Comparison of sulfur–iodine and copper–chlorine thermochemical hydrogen production cycles*. **Wang, Z.L., et al**. 10, s.l. : Elsevier, 2010, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 4820-30. 0360-3199.
46. *Comparison of thermochemical, electrolytic, photoelectrolytic and photochemical solar-to-hydrogen production technologies*. **Wang, Z., et al**. 21, s.l. : Elsevier, 2012, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, pp. 16287-301. 0360-3199.
47. *Performance measurements of SOECs for hydrogen production*. **JE, O'Brien, CM, Stoots and JS, Herring**. 1, s.l. : ASME, 2005, Journal of Fuel Cell Science and Technology, Vol. 2, pp. 156-63. 1551-6989.
48. *Hydrogen production by high temperature electrolysis with nuclear reactor*. **Fujiwara, Seiji, et al**. 1, s.l. : Elsevier, 2009, Progress in Nuclear Energy, Vol. 50, pp. 422-26. 0149-1970.
49. *The High-Temperature Electrolysis Integrated Laboratory-Scale Experiment*. **Stoots, Carl M., et al**. 1, s.l. : ANS, 2009, Nuclear Technology, Vol. 166, pp. 32-42. 0029-5450.
50. *Improved durability of SOEC stacks for high temperature electrolysis*. **Zhang, Xiaoyu, et al**. 1, s.l. : Elsevier, 2013, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, pp. 20-28. 0360-3199.
51. *The High-Temperature Electrolysis Program at the Idaho National Laboratory: Observations on Performance Degradation*. **O'Brien, J. E., et al**. Idaho, Estados Unidos : INL, 2009. International Workshop on High Temperature Water Electrolysis Limiting Factors . INL/CON-09-15564.
52. *Hydrogen production using the sulfur–iodine cycle coupled to a VHTR: An overview*. **Vitart, X., Duigou, A. Le and Carles, P**. 17, s.l. : Elsevier, 2006, Energy Conversion and Management, Vol. 47, pp. 2740-47. 0196-8904.

53. *A Study of a Nuclear Hydrogen Production Demonstration Plant.* **Chang, Jonghwa, et al.** 2, 2007, Nuclear Engineering and Technology, Vol. 39, pp. 111-22. 1738-5733.
54. *Upper bound and best estimate of the efficiency of the iodine sulphur cycle.* **Goldstein, Stephen, Borgard, Jean-Marc and Vitart, Xavier.** 6, s.l. : Elsevier, 2005, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 30, pp. 619-26. 0360-3199.
55. *Bunsen section thermodynamic model for hydrogen production by the sulfur–iodine cycle.* **Hadj-Kali, Mohamed Kamel, et al.** 16, s.l. : Elsevier, 2009, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34, pp. 6625-35. 0360-3199.
56. *Improved solvation routes for the Bunsen reaction in the sulphur iodine thermochemical cycle: Part I – Ionic liquids.* **Taylor, Marie L., et al.** 4, s.l. : Elsevier, 2013, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, pp. 1765-74. 0360-3199.
57. **U.S. Department of Energy.** *II.G.2 Sulfur-Iodine Thermochemical Cycle.* Wasington, D.C. : DOE, 2009. FY 2009 Annual Progress Report.
58. *Continuous Bunsen reaction and simultaneous separation using a counter-current flow reactor for the sulfur–iodine hydrogen production process.* **Kim, Hyo Sub, et al.** 14, s.l. : Elsevier, 2013, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, pp. 6190-96. 0360-3199.
59. **Russ, Benjamin.** *Sulfur Iodine Process Summary for the Hydrogen Technology Down-Selection.* San Diego, Estados Unidos. : General Atomics, 2009.
60. **Gelbard, Fred, et al.** *High Pressure Sulfuric Acid Decomposition Experiments for the Sulfur-Iodine Thermochemical Cycle.* Sandia National Laboratories. Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94550 : s.n., 2005. SAND2005-5598.
61. *Exergy efficiency evaluation of the production of sulfuric acid from liquid sulfur.* **Rasheva, D.A. and Atanasova, L.G.** 1, s.l. : Elsevier, 2002, Exergy, An International Journal, Vol. 2, pp. 51-54. 0360-5442.
62. *A study on the dynamic behavior of a sulfur trioxide decomposer for a nuclear hydrogen production.* **Kim, Jihwan, et al.** 24, s.l. : Elsevier, 2008, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33, pp. 7361-70. 0360-3199.
63. *Membrane distillation of HI/H₂O and H₂SO₄/H₂O mixtures for the sulfur–iodine thermochemical process.* **Caputo, Giampaolo, et al.** 18, s.l. : Elsevier, 2007, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 4736-43. 0360-3199.
64. *Vapour reactive distillation process for hydrogen production by HI decomposition from HI–I₂–H₂O solutions.* **Belaissaoui, B., et al.** 3, s.l. : Elsevier, 2008, Chemical Engineering and Processing, Vol. 47, pp. 396-407. 0255-2701.

65. *H₂ concentration by electro-electrodialysis using stacked cells for thermochemical water-splitting IS process.* **Chen, Songzhe, et al.** 8, s.l. : Elsevier, 2013, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, pp. 3146-53. 0360-3199.
66. **Norman, J.H., et al.** *Thermochemical water-splitting cycle, bench-scale investigations, and process engineering.* San Diego, Estados Unidos : General Atomics, 1982. GA-A-16713.
67. *Thermochemical water splitting through direct HI-decomposition from H₂O/HI/I₂ solutions.* **Roth, M. and Knoche, K.F.** 8, s.l. : Elsevier, 1989, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 14, pp. 545-49. 0360-3199.
68. *Process simulations of HI decomposition via reactive distillation in the sulfur–iodine cycle for hydrogen manufacture.* **Murphy, James E. and O’Connell, John P.** 5, s.l. : Elsevier, 2012, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, pp. 4002-11. 0360-3199.
69. *Energy requirement of HI separation from HI–I₂–H₂O mixture using electro-electrodialysis and distillation.* **Guo, Hanfei, et al.** 19, s.l. : Elsevier, 2012, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, pp. 13971-82. 0360-3199.
70. *Development of a dynamic simulation code for the sulfur-iodine process coupled to a very high-temperature gas-cooled nuclear reactor.* **Chang, J., et al.** 2, s.l. : SAGE, 2013, Simulation, Vol. 89, pp. 139-55. DOI: 10.1177/0037549712464716.
71. *Sulfur–iodine plant for large scale hydrogen production by nuclear power.* **Cerri, Giovanni, et al.** 9, s.l. : Elsevier, 2010, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 4002-14. 0360-3199.
72. *Corrosion resistance of structural materials in high-temperature aqueous sulfuric acids in thermochemical water-splitting iodine–sulfur process.* **Kubo, Shinji, et al.** 16, s.l. : Elsevier, 2013, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, pp. 6577-85. 0360-3199.
73. *Construction materials development in sulfur–iodine thermochemical water-splitting process for hydrogen production.* **Wong, B., et al.** 4, s.l. : Elsevier, 2007, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 497-504. 0360-3199.
74. *Numerical study of sulfur trioxide decomposition in bayonet type heat exchanger and chemical decomposer with porous media zone and different packed bed designs.* **Nagarajan, Vijaisri, et al.** 22, s.l. : Elsevier, 2008, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33, pp. 6445-55. 0360-3199.
75. *CFD modeling and experimental validation of sulfur trioxide decomposition in bayonet type heat exchanger and chemical decomposer for different packed bed designs.* **Nagarajan, Vijaisri, et al.** 6, s.l. : Elsevier, 2009, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34, pp. 2543-57. 0360-3199.

76. *Use of PSA for design of emergency systems in a sulfur–iodine cycle.* **Nelson, Pamela F., Mendoza, Alexander and François, Juan-Luis.** 12, s.l. : Elsevier, 2010, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 6131-39. 0360-3199.
77. *Application of the accident consequence analysis in the emergency system design of an SI cycle hydrogen production plant.* **Ruiz-Sánchez, Teresa, et al.** 8, s.l. : Elsevier, 2011, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, pp. 6965-75. 0360-3199.
78. *Prediction of phase equilibria of Hlx system using artificial neural network: Experimental verification.* **Mandal, Subhasis and Jana, Amiya K.** 3, s.l. : Elsevier, 2013, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, pp. 1244-50. 0360-3199.
79. *Phase equilibrium measurements for the I₂–H₂O and I₂–HI–H₂O systems of the sulfur–iodine cycle using a continuous-flow apparatus.* **Mena, Sarah E., et al.** 8, s.l. : Elsevier, 2010, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 3347-57. 0360-3199.
80. *Membrane electrolysis of Bunsen reaction in the iodine–sulphur process for hydrogen production.* **Immanuel, V., Gokul, K.U. and Shukla, Anupam.** 4, s.l. : Elsevier, 2012, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, pp. 3595-3601. 0360-3199.
81. *Plant sizing and evaluation of hydrogen production costs from advanced processes coupled to a nuclear heat source. Part I: Sulphur–iodine cycle.* **Leybros, J., et al.** 3, s.l. : Elsevier, 2010, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 1008-1018. 0360-3199.
82. *Summary of the Sulfur-Iodine Process Integrated Laboratory-Scale Experiment.* **Russ, Benjamin, et al.** 1, s.l. : ANS, 2012, Nuclear Technology, Vol. 178, pp. 94-110. 0029-5450.
83. *The Westinghouse Sulfur Cycle for the thermochemical decomposition of water.* **Brecher, L.E., Spewock, S. and Warde, C.J.** 1, s.l. : Elsevier, 1977, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 2, pp. 7-15. 0360-3199.
84. *Numerical modeling for preliminary design of the hydrogen production electrolyzer in the Westinghouse hybrid cycle.* **Jomard, F., Feraud, J.P. and Caire, J.P.** 4, s.l. : Elsevier, 2008, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33, pp. 1142-52. 0360-3199.
85. *Sustainable hydrogen production options and the role of IAHE.* **Dincer, Ibrahim and Zamfirescu, Calin.** 21, s.l. : Elsevier, 2012, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, pp. 16266-86. 0360-3199.
86. *Hybrid sulfur cycle flowsheets for hydrogen production using high-temperature gas-cooled reactors.* **Gorensek, Maximilian B.** 20, s.l. : Elsevier, 2011, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, pp. 12725-41. 0360-3199.
87. *Technological aspects of sulfur dioxide depolarized electrolysis for hydrogen production.* **Lu, P.W.T.** 10, s.l. : Elsevier, 1983, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 8, pp. 773-781. 0360-3199.

88. *Plant sizing and evaluation of hydrogen production costs from advanced processes coupled to a nuclear heat source: Part II: Hybrid-sulphur cycle.* **Leybros, J., et al.** 3, s.l. : Elsevier, 2010, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 1019-28. 0360-3199.
89. **Gorensek, M. and Summers, W.** *THE EFFECT OF ANOLYTE PRODUCT ACID CONCENTRATION ON HYBRID SULFUR CYCLE PERFORMANCE.* Essen, Alemania : SRNL, 2010. SRNL-STI-2010-00193.
90. *Adiabatic UT-3 Thermochemical process for hydrogen production.* **Sakurai, M., et al.** 10, s.l. : Elsevier, 1996, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 21, pp. 865-70. 0360-3199.
91. *Physicochemical and thermodynamic investigation of the UT-3 hydrogen production cycle: A new technological assessment.* **Lemort, F., et al.** 7, s.l. : Elsevier, 2006, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31, pp. 906-918. 0360-3199.
92. *Technological and chemical assessment of various thermochemical cycles: From the UT3 cycle up to the two steps iron oxide cycle.* **Lemort, F., et al.** 14, s.l. : Elsevier, 2006, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31, pp. 2063-75. 0360-3199.
93. *A critical pathway energy efficiency analysis of the thermochemical UT-3 cycle.* **Teo, E.D., et al.** 5, s.l. : Elsevier, 2005, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 30, pp. 559-64. 0360-3199.
94. *Hydrogen energy research and developments in Japan.* **Ohta, T. and Abe, I.** 5, s.l. : Pergamon Press LTD., 1985, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 10, pp. 275-79. 0360-3199.
95. *Clean hydrogen production with the Cu-Cl cycle - Progress of international consortium, II: Simulations, thermochemical data and materials.* **Naterer, G.F., et al.** 24, s.l. : Elsevier, 2011, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, pp. 15472-85. 0360-3199.
96. *Design of systems for hydrogen production based on the Cu-Cl thermochemical water decomposition cycle: Configurations and performance.* **Orhan, Mehmet F., Dincer, Ibrahim and Rosen, Marc A.** 17, s.l. : Elsevier, 2011, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, pp. 11309-20. 0360-3199.
97. *A comparative life cycle analysis of hydrogen production via thermochemical water splitting using a Cu-Cl cycle.* **Ozbilen, Ahmet, Dincer, Ibrahim and Rosen, Marc A.** 17, s.l. : Elsevier, 2011, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, pp. 11321-27. 0360-3199.
98. *High performance ceramic carbon electrode-based anodes for use in the Cu-Cl thermochemical cycle for hydrogen production.* **Ranganathan, Santhanam and Easton, E. Bradley.** 3, s.l. : Elsevier, 2010, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 1001-7. 0360-3199.
99. *Synergistic roles of off-peak electrolysis and thermochemical production of hydrogen from nuclear energy in Canada.* **Naterer, G.F., et al.** 23, s.l. : Elsevier, 2008, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33, pp. 6849-57. 0360-3199.

100. *Recent research for the hydrolysis reaction sensitivity studies. Cu-Cl cycle research and development at the Argonne National Laboratories.* **Lewis, M.A.** Ontario, Canada : s.n., 2007. Canadian workshop on hydrogen production from non-fossil sources.
101. *Use of Legendre Transforms in Chemical Thermodynamics.* **Alberty, Robert A.** 8, s.l. : IUPAC, 2001, Pure Appl. Chem., Vol. 37, pp. 1349-80.
102. **Moran, Michael J., et al.** *Fundamentals of Engineering Thermodynamics.* 7. Nueva York : Wiley, 2010. 9780470495902.
103. **Baxi, C.B. and Pérez, E.** *Evolution of the Power Conversion Unit Design of the GT-MHR.* General Atomics. San Diego, California : s.n., 2006. GA-A25381.
104. **Shenoy, A.S.** *GT-MHR COMMERCIALIZATION STUDY.* General Atomics. San Diego, California : s.n., 2001. GA-A24622.
105. *A cooling system for the secondary helium loop in VHTR-based SI hydrogen production facilities.* **Shin, Youngjoon, et al.** 14, s.l. : Elsevier, 2013, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, pp. 6182-89. 0360-3199.
106. **J.B.Zgliczynski, F.A.Silady and Neylan, A.J.** *The Gas Turbine-Modular Helium Reactor (GT-MHR), High Efficiency, Cost Competitive, Nuclear Energy for the Next Century.* General Atomics. San Diego, California : s.n., 1994. GA-A21610.
107. **McDonald, C.F., Orlando, R.J. and Cotzas, G.M.** *Helium turbomachinery design for GT-MHR power plant.* General Atomics. San Diego, California : s.n., 1994. GA-A21720.
108. *Helium turbomachinery operating experience from gas turbine power plants and test facilities.* **McDonald, Colin F.** 1, 2012, Applied Thermal Engineering, Vol. 44, pp. 108-142. 1359-4311.
109. *A PSA of the HTTR-IS hydrogen production plant.* **Kudo, J.** San Diego, Ca. : ANS, 2010. Proceedings of the Second International Topical Meeting on the Safety and Technology of Nuclear Hydrogen Production, Control, and Management (ST-NH2). pp. 216-217. 978-89448-076-8.
110. **Petersen, Helge.** *The properties of helium: density, specific heats, viscosity and thermal conductivity at pressures from 1 to 100 bar and from room temperature to about 1800K.* Copenhagen : Danish Atomic Energy Commission, 1970. RISO 224.
111. *Thermodynamic Properties of Helium 4 from 2 to 1500 K at Pressures to 10^8 Pa.* **McCarty, Robert D.** 04, s.l. : American Chemical Society, 1973, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 02, pp. 923-1042. 0047-2689.
112. **General Atomics.** *GT-MHR Conceptual Design Description Report.* San Diego, California : General Atomics, 1996. GA-910720.

113. **Rodwell, E. and Sandell, L.** *Evaluation of Material Issues in the PBMR and GT-MHR*. Palo Alto, Ca. : EPRI, 2002. TR-1007505.
114. **Perry, R.** *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8va. Edición. Nueva York : Mcgraw Hill, 1997.
115. **AspenTech.** *Aspen Physical Property System*. Burlington, Estados Unidos : Aspen Technology, 2012. 1981-2012.
116. **General Chemical.** *General Chemical Data*. Toronto, Ontario : Chemtrade Logistics Inc., 1991.
117. *Heuristics Rules for Process Equipment*. **Anaya-Durand, Alejandro.** s.l. : Mcgraw Hill, 2006, Chemical Engineering, Vol. Octubre, pp. 44-47. 0009-2460.
118. **Mendoza, Alexander.** *Aspectos técnicos, económicos y ambientales de la producción de hidrógeno por el método S-I con un reactor nuclear de alta temperatura*. México D.F. : Tesis de Maestría, 2009.
119. **Biegler, L., Grossmann, I., Westerberg, A.** *Systematic Methods of Chemical Process Design*. New York : Prentice Hall, 1997. 978-0134924229.
120. **Ulrich, G., Vasudevan, P.** *A Guide to Chemical Engineering Process Design and Economics*. New York : John Wiley & Sons, 2009. 978-0471082767.
121. **Viguri, Javier R.** *Chemical Process Design*. Cantabria, España : University of Cantabria, 2012.
122. **Etzel, K., et al.** *GT-MHR Power conversion system: design status and technical issues*. General Atomics. San Diego, Ca. : U.S. Department of Energy, 1994. GA-A21827.
123. *Notas del curso Termodinámica Química*. **Bazúa-Rueda, Enrique.** México : FQ - UNAM, 2000.
124. **DOE, US.** Página del Departamento de Energía de los Estados Unidos – DOE H2A Analysis. [Online] [Cited: 12 8, 2014.] http://www.hydrogen.energy.gov/h2a_analysis.html.
125. **KEPCO.** *PROCEEDINGS OF THE TRAINING PROGRAM FOR MEXICAN NUCLEAR POWER EXPERTS*. Seoul, Corea. : KEPCO, 2011.
126. *Energy and economic assessment of an industrial plant for the hydrogen production by water-splitting through the sulfur-iodine thermochemical cycle powered by concentrated solar energy*. **Liberatore, Raffaele, et al.** 12, s.l. : Elsevier, 2012, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, pp. 9550-65. 0360-3199.
127. **U.S Department of Energy.** *Hydrogen Posture Plan An Integrated Research Development and Demonstration Plan*. Washington, D.C. : DOE, 2006. HPP2006.
128. *A Demonstration Study on a Closed-Cycle Hydrogen Production by the Thermochemical Water-Splitting Iodine-Sulfure process*. **Kubo, Shinji, et al.** 1, s.l. : Elsevier, 2004, Nuclear Engineering and Design, Vol. 233, pp. 347-54. 0029-5493.

129. *An Integrated Laboratory-Scale Experiment on the Sulfur-Iodine Thermochemical Cycle for Hydrogen Production*. **Moore, R.C., E. Parma, Russ, B., Sweet, W., Helie, M., Pons, N., and P. Pickard**. Washington D.C. : 4th International Meeting on High Temperature Reactor Technology, 2008.
130. **Gelbard, Fred, Moore, Robert and Parma, Edward**. *Status of Initial Testing of the H2SO4 Section of the ILS Experiment*. Sandia National Laboratories. Albuquerque, Nuevo México : SNL, 2007. SAND2007-7841.
131. *Generating Reserve Capacity Determined by the Probability Method*. **Giuseppe, Calabrese**. 1, s.l. : AIEE, 1947, Transactions of the American Institute of Electrical Engineers, Vol. 66, pp. 1439-50. 0096-3860 .
132. **Billinton, Roy and Allan, R.N.** *Reliability Evaluation of Power Systems*. North Ireland : Pitman Press, 1996. 0-273-08485-2.
133. **Energy networks association**. *National strategy for smart electricity networks*. Australia : ENA, 2010.
134. *Reliability Issues From a Management Perspective*. **Barringer, Paul H.** San Antonio, Texas : s.n., Abril 18, 2001. 52nd API Pipeline Conference.
135. *Monte Carlo-based assessment of system availability. A case study for cogeneration plants*. **Crespo, Adolfo, Sánchez, Antonio and lung, Benoit**. 1, s.l. : Elsevier, 2005, Reliability Engineering and System Safety, Vol. 88, pp. 273-89. 0951-8320.
136. *Availability, Reliability, Maintainability, and Capability*. **Barringer, Paul H.** Beaumont, Texas : TCTVI, Febrero 18, 1997. Triplex Chapter Of The Vibrations Institute.
137. *Process Reliability and Six-Sigma*. **Barringer, Paul H.** Chicago, Illinois : s.n., 2000. National Manufacturing Week Conference - Track For Manufacturing Process and Quality.
138. **Greuning, J. van**. *Material Selection and Optimization of a High-Temperature Compact Heat Exchanger. Tesis de Maestría*. Seattle : North-West University, 2006.
139. *Design of a physical model of the PBMR with the aid of Flownet*. **Greyvenstein, G.P. and Rousseau, P.G.** 2, s.l. : Elsevier, 2003, Nuclear Engineering and Design, Vol. 222. 0029-5493.
140. **Nash, James S.** *Dual Density Header Fin for Unit-Cell Plate-Fin Heat Exchanger*. US2002-0185265 A1 Estados Unidos, Diciembre 12, 2002. Aplicación.
141. *Optimization of the Process Parameters of an Electrochemical Cell in the IS Process*. **Nomura, Mikihiro, et al.** 24, s.l. : Elsevier, 2005, Chemical Engineering Science, Vol. 60, pp. 7160-67. 0009-2509.

142. *Thermal Efficiency Evaluation of Open Loop Si Thermochemical Cycle for the Production of Hydrogen, Sulfuric Acid and Electric Power.* **Zhou, Junhu, et al.** 5, s.l. : Elsevier, 2007, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 567–75. 0360-3199.
143. *Exergoeconomic analysis of hydrogen production from plasma gasification of sewage sludge using specific exergy cost method.* **Kalinci, Yildiz, Hepbasli, Arif and Dincer, Ibrahim.** 17, s.l. : Elsevier, 2011, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36. 0360-3199.
144. *Energy and exergy analyses of thermal power plants: A review.* **Kaushik, S.C., Reddy, V. Siva and Tyagi, S.K.** 4, s.l. : Elsevier, 2011, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 15, pp. 1857–1872. 1364-0321.
145. *Energy and exergy efficiency of a daily heat storage unit for buildings heating.* **Hazami, M., et al.** 2, 2009, Revue des Energies Renouvelables, Vol. 12, pp. 185-200.
146. *Thermodynamics and kinetics modeling for reactions and thermal efficiency evaluation of open-loop Si thermochemical cycle.* **Zhou, Junhu, et al.** Lyon, Francia : s.n., 2006. 16 World Hydrogen Energy Conference, 13-16 June 2006.
147. **L. Sandell.** *High Temperature Gas-Cooled Reactors for the Production of Hydrogen: Establishment of the Quantified Technical Requirements for Hydrogen Production that will Support the Water-Splitting Processes at Very High Temperatures.* EPRI. 2004. 1009687.
148. *Energy- and exergy-based comparison of coal-fired and nuclear steam power plants.* **Rosen, Marc A.** 3, s.l. : Elsevier, 2001, Exergy, an International Journal, Vol. 1, pp. 180-92. 0360-5442.
149. **Valero, A. and Torres, C.** *Termodinámica algebraica de sistemas energéticos.* Zaragoza, España : UZ, 1988.
150. *Methodology for the optimal thermo-economic, multi-objective design of thermochemical fuel production from biomass.* **Gassner, Martin and Maréchal, Francois.** 3, s.l. : Elsevier, 2009, Computers and Chemical Engineering, Vol. 33. 0098-1354.
151. *Methodology for Calculating Exergy in Chemical Process.* **Lozano, M.A. and Valero, A.** 1, s.l. : ASME, 1988, ASME AES, Vol. 4, pp. 77-86. G00449.
152. *Determinación de la exergía para sustancias de interes industrial.* **Lozano, M.A. and Valero, A.** Madrid : s.n., Marzo 1986, Ingeniería Química, pp. 119-28.
153. *An improved process for H₂SO₄ decomposition step of the sulfur-iodine cycle.* **Öztürk, I.T., Hammache, A. and Bilgen, E.** 1, s.l. : Elsevier, 1995, Energy Conversion and Management, Vol. 36, pp. 11-21. 0196-8904.
154. *Integrated exergy load distribution method and pinch analysis.* **Sorin, M. and Parin, J.** 4, s.l. : Elsevier, 1998, Computers & Chemical Engineering, Vol. 23, pp. 497-507. 0098-1354.

155. *Thermodynamic properties of the aqueous sulfuric acid system to 350 K.* **Zeleznik, F.J.** 6, s.l. : American Institute of Physics, 1991, Chemical Reference Data, Vol. 20.
156. *Towards an international legal reference environment.* **Szargut, Jan, et al.** Trondheim, Norway : s.n., 2005. ECOS 2005 - 18th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems.
157. **Sato, Norio.** *Chemical Energy and Exergy: An Introduction to Chemical Thermodynamics for Engineers.* Holanda : Elsevier, 2004. 0-444-51645-X.
158. *Safety study of the coupling of a VHTR with a hydrogen production plant.* **Bertrand, F., et al.** 7, s.l. : Elsevier, 2011, Nuclear Engineering and Design, Vol. 241, pp. 2580-96. 0029-5493.
159. *Transient analysis of coupled high temperature nuclear reactor to a thermochemical hydrogen plant.* **Revankar, Shripad T.** 14, s.l. : Elsevier, 2013, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, pp. 6174-81. 0360-3199.
160. *Exergoeconomic analysis and performance assessment of hydrogen and power production using different gasification systems.* **Kalincia, Yildiz, Hepbasli, Arif and Dincer, Ibrahim.** 1, s.l. : Elsevier, 2012, Fuel, Vol. 102, pp. 187-98. 0016-2361.
161. *Fabrication and design aspects of high-temperature compact diffusion bonded heat exchangers.* **Mylavarapu, Sai K., et al.** s.l. : Elsevier, 2012, Nuclear Engineering and Design, Vol. 249, pp. 49-56. 0029-5493.
162. *Preliminary issues associated with the next generation nuclear plant intermediate heat exchanger design.* **Natesan, K., Moiseytshev, A. and Majumdar, S.** 2, s.l. : Elsevier, 2009, Journal of Nuclear Materials, Vol. 392, pp. 307-15. 0022-3115.
163. *Assessment of GT-MHR Spent Fuel Characteristics and Repository Performance.* General Atomics. San Diego, Ca. : U.S. Department of Energy, 2002. PC-000502.
164. **ISO.** Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework. 2006. ISO 14040.
165. *Simulation study about the effect of pressure on purification of H₂SO₄ and HIx phases in the iodine-sulfur hydrogen production cycle.* **Wang, Laijun, et al.** 17, s.l. : Elsevier, 2012, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, pp. 12967-72. 0360-3199.
166. *Energy requirements in the production of hydrogen from water.* **Funk, J. E. and Reinstrom, R. M.** 3, s.l. : American Chemical Society, 1966, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 5, pp. 336-42. 0196-4305.
167. *Energy and exergy analysis of a new hydrogen-fueled power plant based on calcium looping process.* **Wang, Dong, et al.** 13, s.l. : Elsevier, 2013, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, pp. 5389-5400. 0360-3199.

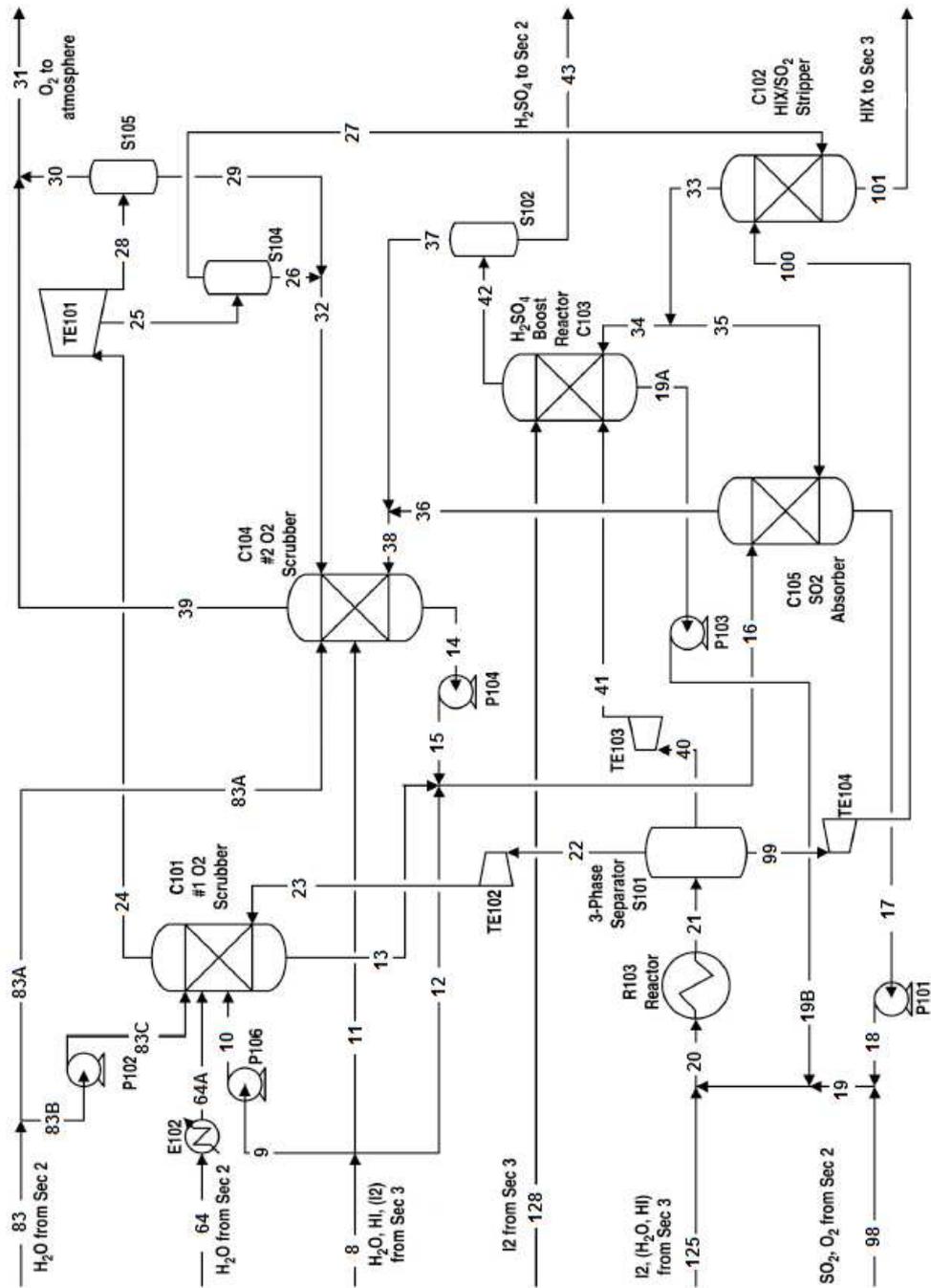
168. *Exergoeconomic and environmental impact analyses of a renewable energy based hydrogen production system*. **Caliskan, Hakan, Dincer, Ibrahim and Hepbasli, Arif**. 14, s.l. : Elsevier, 2013, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, pp. 6104-11. 0360-3199.
169. *Energy and exergy analyses of a Cu–Cl cycle based integrated system for hydrogen production*. **Ratlamwala, T.A.H. and Dincer, I.** 1, s.l. : Elsevier, 2012, Chemical Engineering Science, Vol. 84, pp. 564-573. 0009-2509.
170. *Sulphur based thermochemical cycles: Development and*. **Roeb, M., Haussene, S. and Steinfeld, A.** s.l. : Elsevier, 2013, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. In Press. 0360-3199.
171. *Power Conversion System (PCS) options for generation IV nuclear plant*. **Persson, J. and Donaldson, A.J.** Bruselas : ASME, Julio 12-16, 2009. 17th International Conference on Nuclear Engineering, ICONE17. Vol. 1, pp. 925-33. C.80453.
172. *Preliminary design analysis of hot gas ducts for a nuclear hydrogen system of 200 MWt*. **Song, K.N and Kim, Y.W.** Washington, D.C : ANS, Septiembre 28, 2008. Proceedings of the 4th International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology, HTR 2008. Vol. 2, pp. 699-703. C. 76972.
173. *Performance analyses of VHTR plants with direct and indirect closed Brayton*. **El-Genk, Mohamed S. and Tournier, Jean-Michel**. 3, s.l. : Elsevier, 2009, Progress in Nuclear Energy, Vol. 51, pp. 556-72. 0149-1970.
174. *Co-benefits analysis on climate change and environmental effects of wind-power: A case study from Xinjiang, China*. **Ma, Zhixiao, et al.** s.l. : Elsevier, 2013, Renewable Energy, Vol. 57, pp. 35-42. 0960-1481.
175. *Global warming and South Indian monsoon rainfall—lessons from the Mid-Miocene*. **Reuter, Markus, et al.** 3, s.l. : Elsevier, 2013, Gondwana Research, Vol. 23, pp. 1172-77. 1342-937X.
176. *Analysis of solar chemical processes for hydrogen production from water splitting thermochemical cycles*. **Charvin, Patrice, et al.** 6, s.l. : Elsevier, 2008, Energy Conversion and Management, Vol. 49, pp. 1547-56. 0196-8904.
177. *High temperature solar reactors for hydrogen production*. **Bilgen, E. and Galindo, J.** 2, s.l. : Elsevier, 1981, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 6, pp. 139-152. 0360-3199.
178. *Feasibility of hydrogen production by direct water splitting at high temperature*. **Ihara, S.** 3, s.l. : Elsevier, 1978, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 3, pp. 287-96. 0360-3199.
179. *Dynamic safety analysis of process systems by mapping bow-tie into Bayesian network*. **Khakzada, Nima, Khana, Faisal and Amyotteb, Paul.** 1, s.l. : Elsevier, 2013, Process Safety and Environmental Protection, Vol. 91, pp. 46-53. 0957-5820.

180. *Safety analysis in process facilities: Comparison of fault tree and Bayesian network approaches.* **Khakzad, Nima, Khan, Faisal and Amyotteb, Paul.** 8, s.l. : Elsevier, 2011, Reliability Engineering & System Safety, Vol. 96, pp. 922-32. 0951-8320.
181. *A data base oriented dynamic methodology for the failure analysis of closed loop control systems in process plant.* **Mahbubul, Hassan and Tunc, Aldemir.** 3, s.l. : Elsevier, 1990, Reliability Engineering & System Safety, Vol. 27, pp. 275-322. 0951-8320.
182. *Multi-objective energy management of CHP (combined heat and power)-based micro-grid.* **Motevasel, Mehdi, Seifi, Ali Reza and Niknam, Taher.** 1, s.l. : Elsevier, 2013, Energy, Vol. 51, pp. 123-36. 0360-5442.
183. *The total energy approach: Evolution of combined heat and power for district heating and/or cooling.* **Babus'Haq, R.F., Probert, S.D. and Shilston, M.J.** 2, s.l. : Elsevier, 1986, Applied Energy, Vol. 25, pp. 97-166. 0306-2619.
184. *Combined heat-and-power market-penetration in the UK: Problems and opportunities.* **Babus'Haq, R.F. and Probert, S.D.** 4, s.l. : Elsevier, 1994, Applied Energy, Vol. 48, pp. 315-34. 0306-2619.
185. *Combined heat-and-power implementation in the UK: Past, present and prospective developments.* **Babus'Haq, R.F. and Probert, S.D.** 1, s.l. : Elsevier, 1996, Applied Energy, Vol. 53, pp. 47-76. 0306-2619.
186. *Using integrated toxic release consequences analysis tool for inherently safer design of process plant at preliminary design stage.* **Shariff, Mohd and Zaini, D.** s.l. : Elsevier, 2013, Clean technologies and environmental policy, pp. 1-8.
187. **U.S. Department of Energy.** *FY 2012 Progress Report for the DOE Hydrogen and Fuel Cells Program.* Washington, D.C. : DOE, 2012. DOE/GO-102012-3767.
188. —. *An Integrated Strategic Plan for the Research, Development, and Demonstration of Hydrogen and Fuel Cell Technologies.* Washington, D.C. : DOE, 2011. SN.
189. —. *Nuclear Energy Research and Development Roadmap.* Washington, D.C. : DOE, 2010. Report to congress, 2010.
190. *Some computational improvements in process system reliability and safety analysis using dynamic methodologies.* **Mohamed, Belhadj and Tunc, Aldemir.** 3, s.l. : Elsevier, 1996, Reliability Engineering & System Safety, Vol. 52, pp. 339-47. 0951-8320.
191. *Nuclear power at the crossroads of liberalised electricity markets and CO2 mitigation – Case Finland.* **Syri, Sanna, et al.** 4, s.l. : Elsevier, 2013, Energy Strategy Reviews, Vol. 1, pp. 247-54. 2211-467X.

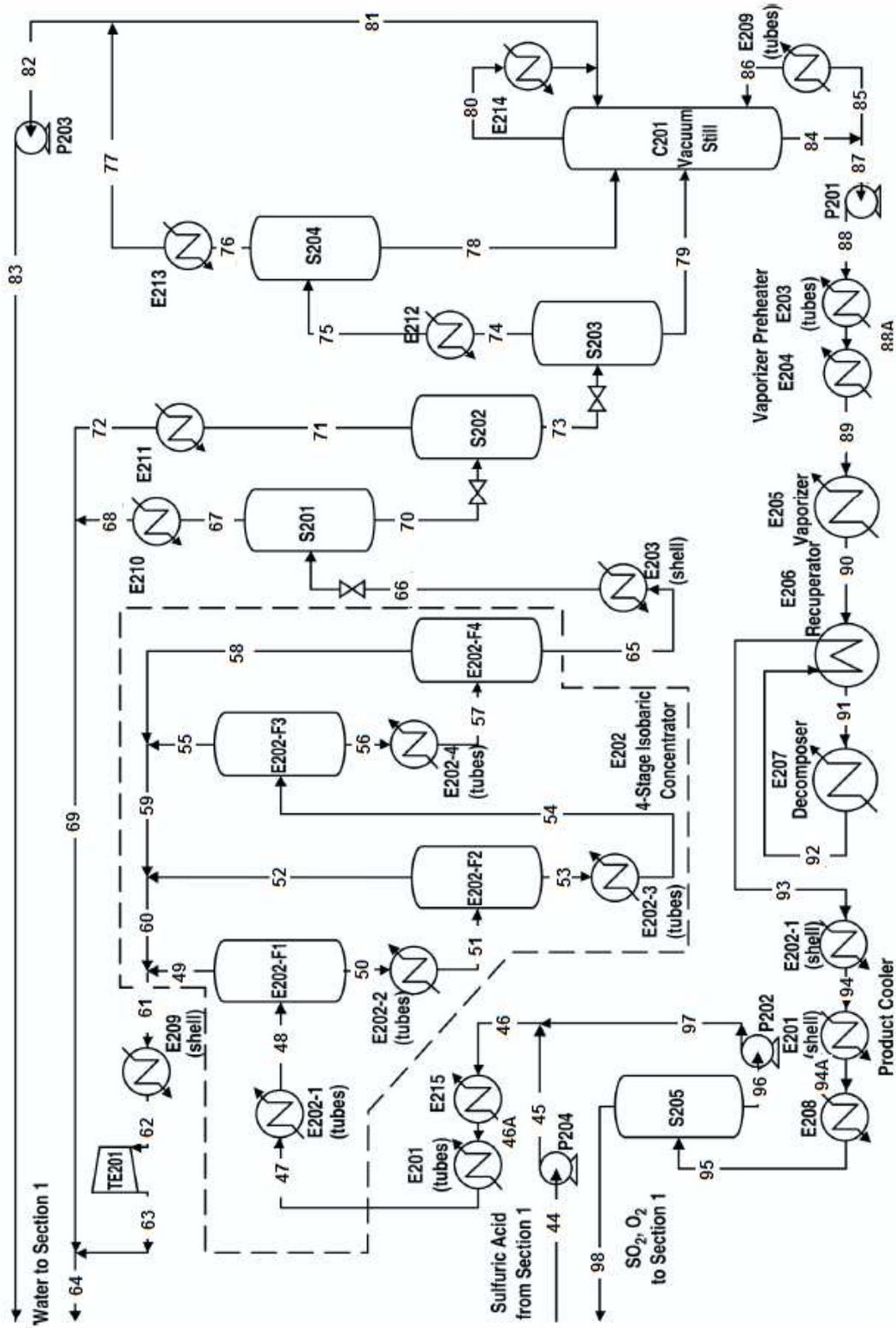
192. *Does the Fukushima Accident Significantly Increase the Nuclear Footprint?* **Andrews, Clinton J.** 6, s.l. : Elsevier, 2011, *The Electricity Journal*, Vol. 24, pp. 36-39. 1040-6190.

Anexo 1.0

Diagramas de Flujo de Proceso de la planta original, propuesta por G.A.



Sección I Bunsen



Sección II concentración y descomposición de ácido sulfúrico

