



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Evaluación de la implementación de la tecnología de captura de carbono Ca-looping en una industria papelera.

Assessment of the implementation of Ca-looping carbon capture technology into a paper mill.

Autora

María Párraga Rojano

Directora

María Pilar Lisbona Martín

Energías Renovables y Eficiencia Energética

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

2022

Resumen

En este Trabajo Fin de Máster se van localizar y analizar las principales fuentes de emisiones de CO₂ generadas en el ciclo Kraft de una industria papelera. Se trata de un proceso cíclico que permite recuperar las sustancias químicas utilizadas durante la cocción de la biomasa de entrada en digestores para la obtención del papel. Las principales fuentes de generación de CO₂ son la caldera de cal, la caldera de recuperación y el horno de cal. La mayor parte proceden de la combustión de biocombustible por lo que son emisiones biogénicas. Tan sólo el horno de cal utiliza gas natural para la calcinación. El objetivo de este análisis reducir estas emisiones implementando un sistema de captura post-combustión con la tecnología *calcium looping*. Esta tecnología captura el CO₂ procedente de los gases emitidos por la industria papelera por carbonatación. A continuación, en el reactor de calcinación se calcina CaCO₃ que para generar una corriente de CO₂ pura que será capturada y comprimida y un sorbente regenerado. Este sistema de captura supone una penalización energética alta, principalmente por la producción de O₂ para la oxidación y la compresión del CO₂ capturado. Para compensar esta penalización energética, se integra la energía cedida por la planta de captura para la generación de vapor vivo y recalentamiento para en la central térmica. Por último, se comparan los resultados del balance de CO₂ y de potencia, sin y con la integración de la planta de captura de CO₂.

Abstract

In this Master Thesis, the main sources of CO₂ emissions generated in the Kraft cycle of a paper industry will be located and analysed. This is a cyclical process that allows the recovery of the chemical substances used during the cooking of the biomass input in digesters to obtain paper. The objective of this analysis is to reduce these emissions by implementing a post-combustion capture system using calcium looping technology. This technology captures CO₂ from the gases emitted by the paper industry by carbonation. CaCO₃ is then calcined in the calcination reactor to generate a pure CO₂ stream that will be captured, compressed and a sorbent regenerated. This capture system entails a high energy penalty, mainly due to the production of O₂ for oxy-combustion and compression of the captured CO₂. To compensate for this energy penalty, the energy transferred by the capture plant for the generation of live steam and reheating in the thermal power plant is integrated. Finally, the results of the CO₂ and power balance are compared, with/without the integration of the CO₂ capture plant.

Tabla de Contenidos

1.	Introducción	1
1.1.	Emisiones de GEI según sectores.....	1
1.2.	Relevancia del sector papelero.	2
2.	Proceso de producción de papel.....	3
2.1.	Descripción del proceso de producción del papel	3
2.2.	Descripción del proceso Kraft	4
3.	Sistemas de captura de carbono	7
3.1.	Ciclo de calcio o <i>Calcium Looping</i>	7
4.	Caso de estudio: planta de celulosa de referencia.....	11
4.1.	Línea de pulpa	11
4.1.1.	Datos e hipótesis de operación línea de pulpa	13
4.2.	Proceso Kraft.....	16
4.2.1.	Conceptos del proceso Kraft	16
4.2.2.	Descripción proceso Kraft	17
4.2.3.	Datos e hipótesis de operación proceso Kraft.....	19
4.3.	Ciclo de potencia.....	27
4.4.	Flujos másicos de la planta de referencia.	29
4.5.	Balace de energía de la planta	30
5.	Propuesta integrada	31
6.	Integración de calores.....	35
7.	Comparación de resultados	39
8.	Conclusiones.....	43
9.	BIBLIOGRAFÍA	45

1. Introducción

Como consecuencia de nuestros nuevos hábitos de consumo, la demanda mundial de energía primaria ha aumentado en las últimas décadas y se espera un aumento continuado de un tercio hasta 2035 [1]. Sin embargo, el avance de las energías renovables y las políticas de eficiencia energética no evitarán que en 2030 los combustibles fósiles sigan representando el 80% de la energía primaria mundial. Por ello, la energía relacionada con el CO₂ seguirá dominando las emisiones globales de gases de efecto invernadero (GEI). Lo que implica que, con esta tendencia, la concentración de GEI en la atmósfera alcanzará un valor de 1000 ppm de CO₂-equivalente a finales de este siglo. Esto se traduce a un aumento de la temperatura global de alrededor de 6 °C que conduciría a un cambio climático masivo [1].

Por este motivo, importantes organismos internacionales han destacado la importancia de la captura y almacenamiento de carbono de las grandes fuentes de CO₂ como medida factible para la mitigación del cambio climático a corto y medio plazo [1].

El objetivo principal de este trabajo es analizar desde un punto de vista técnico y ambiental una propuesta de descarbonización de una industria papelera mediante la implementación de un proceso de captura de CO₂ en el ciclo Kraft de la misma. Se evaluará la utilización de un sistema de captura de CO₂ con la tecnología Ca-looping. Esta implementación implica tanto el estudio y análisis de las principales fuentes de emisión de CO₂ de la planta, el estudio y análisis del sistema de captura que mejor se adapte a los gases a tratar y la integración de la tecnología en el proceso industrial (evaluación de consumo energético y posibilidad de integración de calor disponible).

1.1. Emisiones de GEI según sectores.

Según la hoja de ruta de 2050 [2] que la industria de fibra forestal ha creado para alcanzar una bioeconomía baja en carbono basada en normativa europea, el objetivo para la industria de la pulpa y el papel es reducir de aproximadamente 60 Mt de CO₂ en 1990 a 12 Mt de CO₂ para 2050, cubriendo 40 Mt de emisiones directas, 15 Mt de emisiones indirectas de la electricidad comprada y 5 Mt de emisiones de transporte.

Esta propuesta supone un gran desafío tecnológico. Según el modelo PRIMES de la hoja de ruta, se espera que la demanda final de energía para el sector disminuya en un 20% entre 2010 y 2050, mientras que las emisiones de CO₂ disminuyen aproximadamente en un 80%. Para lograr estas reducciones de emisiones, será necesario implementar tecnologías mejoradas y revolucionarias, destinadas a mejorar, entre otras, la eficiencia de recursos y eficiencia energética.

La hoja de ruta de reducción de emisiones de la Comisión Europea [2] asume el uso de CCS, otra tecnología disruptiva en fase de penetración al mercado. Una opción para el sector de la celulosa, según la Agencia Internacional de Energía, es la bioenergía con captura y almacenamiento de carbono (BECCS), que comenzará en 2020-2025 y el despliegue comenzará en 2030 [3]. Los gases de combustión de las fábricas de celulosa y papel contienen un 13% hasta 14% CO₂ y se consideran sitios de aplicación potenciales para BECCS [2].

Como se muestra en Figura 1, es posible una reducción del 50 al 60% de las emisiones de CO₂. Sin embargo, sólo es posible cumplir el objetivo de reducción del 80% de emisiones de CO₂ en

2050 respecto 1990 si se aplican tecnologías innovadoras, como la captura y el almacenamiento o uso del carbono (CCUS).

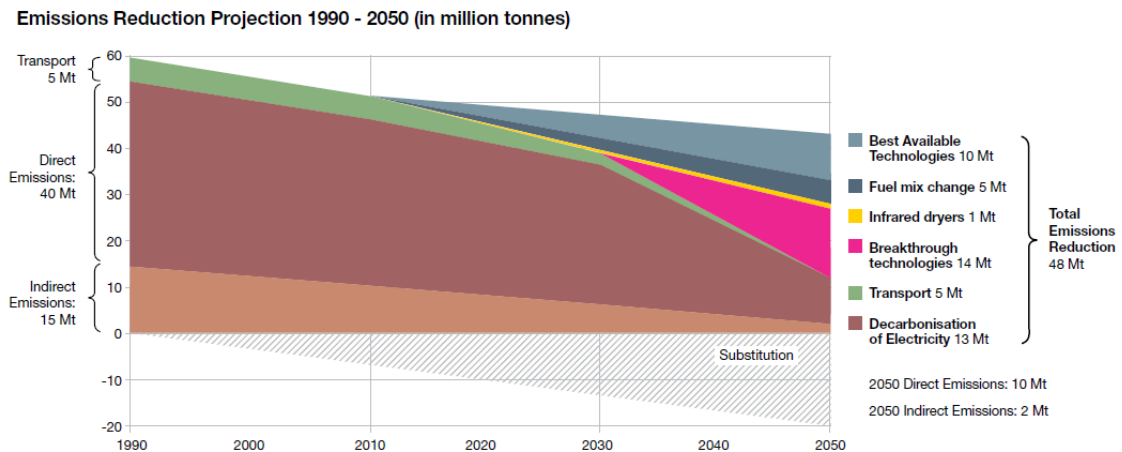


Figura 1. Objetivo reducción emisiones de CO₂ y Hoja de Ruta. [2]

1.2. Relevancia del sector papelero.

España cuenta con 81 plantas de producción distribuidas por el país, concretamente con 71 plantas de papel y 10 plantas de celulosa. El conjunto de todos los agentes que forman la cadena de valor del papel, desde las plantaciones destinadas a la producción de papel hasta la venta y/o reciclaje del mismo supone el 3% del PIB español, lo que equivale a 33.000 millones de euros de facturación. Respecto a la Unión Europea, España se sitúa en el sexto puesto como fabricante de papel y quinto como productor de celulosa, junto con Francia. El 57% de la facturación procede del comercio exterior. La UE supone el 61% de las exportaciones de papel y el 85% de las de celulosa, siendo los principales receptores Alemania, Francia, Italia, Portugal y Países Bajos [4].

El sector de fabricación de celulosa y papel es un sector en continuo cambio y evolución para adaptarse a las nuevas realidades de cada momento. Por esto, para liderar la bioeconomía baja en carbono, en la que el sector es pionero, la industria europea del papel plantea en su Hoja de Ruta 2050 el objetivo de reducir las emisiones de CO₂ en un 80% e incrementar la creación de valor añadido en un 50% para 2050 [2]. Por lo expuesto, se procede al estudio de la reducción de emisiones de CO₂ de una planta papelera en este Trabajo Fin de Máster.

2. Proceso de producción de papel

El principal objetivo de la industria papelera es la obtención de papel mediante un proceso productivo que puede dividirse en dos subprocesos principales: (i) obtención de la **pasta de celulosa** y (ii) obtención de **papel**. A continuación, se describe detalladamente cada una de las etapas que componen este proceso.

2.1. Descripción del proceso de producción del papel

Durante la producción de papel, se realizan una serie de procesos mecánicos, térmicos y químicos para transformar biomasa como materia prima en el producto final: el papel. El papel es una hoja delgada hecha de pasta de fibra vegetal, que tras ser molida y blanqueada se hace secar y endurecer por procedimientos específicos. De forma general, la producción de papel se puede dividir en seis etapas: (a) Preparación de la biomasa, (b) Despulpado, (c) Blanqueo, (d) Prensado, (e) Secado y (f) Acabado. Como se muestra en la *Figura 2*, estas operaciones pueden dividirse en dos subprocesos fundamentales: (i) obtención de la **pasta de celulosa** y (ii) obtención de **papel**, que tienen lugar en sus respectivas plantas industriales. La planta industrial de celulosa se dedica al procesamiento de la biomasa para la obtención de la pulpa o pasta, que es la materia prima del subproceso (ii). Las operaciones que ocurren en esta transformación son: preparación de la biomasa, obtención de pulpa y blanqueamiento. En el subproceso (ii) se le da forma, se seca y se da un acabado a esta pulpa, obteniendo el papel.

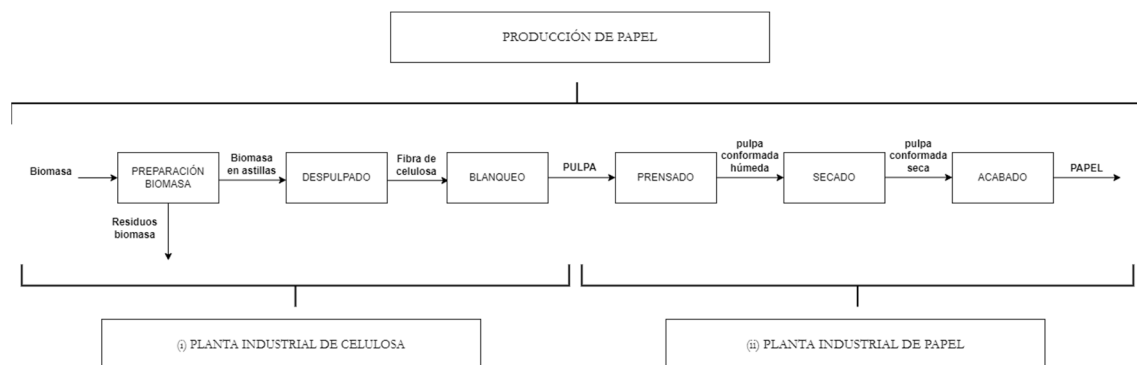


Figura 2. Etapas generales durante la producción de papel

Este trabajo se centra en el primer subproceso fundamental, que comprende desde la preparación de la biomasa hasta la obtención de la pulpa (*Figura 2*). Las etapas representadas en la *Figura 3* se describen en mayor detalle a continuación.

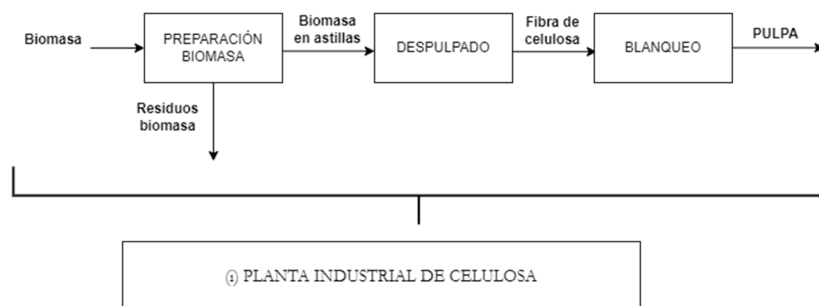


Figura 3. Etapas generales planta de celulosa

(a) Preparación de la madera.

La biomasa bruta llega a la planta de celulosa en forma de troncos con una humedad determinada. En esta etapa la biomasa se prepara según las especificaciones tales como especies, limpieza y dimensiones, y se recoge todos los materiales desechados en operaciones anteriores para su eliminación final.

La biomasa se transforma en astillas de tamaño adecuado para la transformación en pasta mediante: descortezado, aserrado, astillado y tamizado. Dado que es necesario que la posterior reacción en los digestores sea uniforme, tras astillar la biomasa se tamiza para seleccionar un tamaño determinado. Las astillas demasiado grandes se vuelven a pasar por la astilladora, y las menores almacenan como residuos combustibles junto con los materiales desechados en etapas anteriores. Todos estos residuos forestales se usan como biocombustible en la **caldera de biomasa**, para generar energía en forma de vapor.

(b) Despulpado o digestión

La **biomasa astillada** con las características de tamaño definidas se introduce en el digestor para que tenga lugar el proceso de cocción. El propósito del proceso de cocción es eliminar la lignina que mantiene las fibras de madera juntas y produce el color en la pulpa.

El digestor se carga de astillas por la parte superior del mismo y se añaden al mismo los productos químicos necesarios para llevar a cabo la cocción. El licor de cocción es alcalino y se denomina **licor blanco**. Esta mezcla se cuece a temperatura y presión elevada. La temperatura y el tiempo de cocción son variables que afectan al número de kappa que determina la cantidad de lejía que se debe agregar si el objetivo es un producto de papel blanco procesado y depende de la cantidad de lignina presente en la pulpa. A medida que aumenta el calor aportado y la presión del proceso, la lignina comienza a disolverse y las astillas a descomponerse. Sin embargo, no toda la lignina se puede eliminar ya que una cocción excesiva daña las fibras de la madera. La pasta delignificada con oxígeno en bruto se lleva a continuación hacia un tanque de contención.

(c) Blanqueo

A la salida del digestor se obtiene pasta en bruto de color pardo por lo que el objetivo de la etapa de blanqueo es eliminar la lignina que oscurece la pasta sin dañar las fibras. El blanqueo es la etapa en la esta se refina y aclara. Finalizada la última etapa, la pasta se criba través de series de tamices y se limpia para eliminar cualquier contaminante, como basura o plásticos. Esta pasta ya está lista almacenar y transportar, como materia prima de la planta industrial de papel.

2.2. Descripción del proceso Kraft

Durante la cocción de la etapa de despulpado, los enlaces de la estructura de la biomasa se rompen para separar la lignina de las fibras. Esta rotura puede ser mecánica o química. La mayor parte de la pasta se obtiene por procedimientos químicos: en medio alcalino (sulfato o Kraft) o en medio ácido (sulfito). El método más importante y utilizado para el despulpado es el **método Kraft**. Este método es un proceso cíclico que permite la recuperación de sustancias químicas (*Figura 4*) empleadas en la cocción de la biomasa (despulpado). Además, en este proceso se recupera energía calorífica mediante la combustión de los componentes orgánicos de la biomasa disueltos. La electricidad y el vapor resultantes suministran parte de las necesidades energéticas de la fábrica.

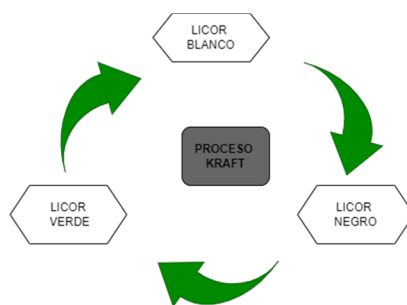


Figura 4. Ciclo de recuperación. Proceso Kraft.

El **licor blanco** utilizado en la cocción está compuesto principalmente por **hidróxido sódico (NaOH)** y **sulfuro de sodio (Na₂S)**. En la primera imagen de la *Figura 5* se representa la mezcla de biomasa y licor blanco, siendo las rayas marrones, las fibras; círculos marrones, lignina líquida y círculos blancos, licor blanco. Las fibras son el componente que mantiene unidas las fibras de las astillas. El licor blanco, que actúa como un jabón, separa las fibras y la lignina.



Figura 5. Proceso de separación de lignina y fibras en el digestor.

Tras el **proceso de cocción a alta temperatura y presión**, en la segunda imagen de la *Figura 5* se muestra el estado final de este proceso: por un lado, quedan las fibras y por otro una disolución acuosa formada por lignina descompuesta y restos de sustancias químicas procedentes del licor blanco. Es decir, se obtiene, por una parte, una pasta en bruto de color pardo y por otra, una solución acuosa de color negro que se denomina **licor negro débil**.

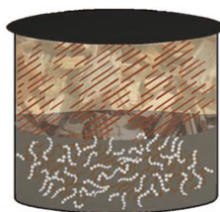


Figura 6. Obtención de fibras y licor negro débil.

La pasta de color pardo (mezcla superior de la *Figura 6*) se transporta a la fase de blanqueado para seguir siendo procesada. La mezcla inferior de la *Figura 6* es el del licor negro débil formado en el digestor. Contiene lignitos de madera, materia orgánica y compuestos inorgánicos oxidados en el proceso de cocción. Incluye productos químicos que no han reaccionado durante la cocción (Na₂CO₃, Na₂SO₄) y algunas partes de álcali (Na₂S y NaOH). La composición química exacta depende tanto de las características de la especie de la madera como de las condiciones de la cocción.

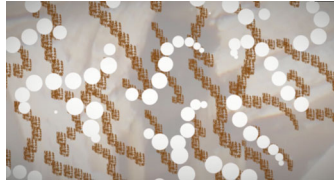


Figura 7. Composición licor negro salida del digestor.

A continuación, el licor se concentra por **evaporación** hasta que su contenido en agua es inferior al 40 % obtenido un **licor negro concentrado**. El licor negro entra directamente en el hogar de la **caldera de recuperación**. La parte orgánica de este licor se utilizará como combustible en la caldera de recuperación, generando calor que se recupera en forma de vapor a elevada temperatura. La parte inorgánica no quemada se recoge en el fondo de la caldera como una mezcla fundida que fluye fuera del horno y se disuelve en una solución cáustica débil, obteniéndose un licor, denominado **licor verde**, que contiene principalmente **Na₂S disuelto y carbonato sódico (Na₂CO₃)**.

En un proceso final, en la planta de caustificación, se agrega **cal apagada (Ca(OH)₂)**, para restaurar y reciclar la composición química original, formando **NaOH y carbonato cálcico (CaCO₃)**. En esta etapa la mezcla se conoce nuevamente como licor blanco y tras filtrarlo, está listo para comenzar el ciclo nuevamente en los digestores. El CaCO₃ se envía a un horno de cal, donde se calienta para regenerar cal viva (CaO).

El ciclo Kraft de recuperación descrito se representa en el esquema de la *Figura 8*.

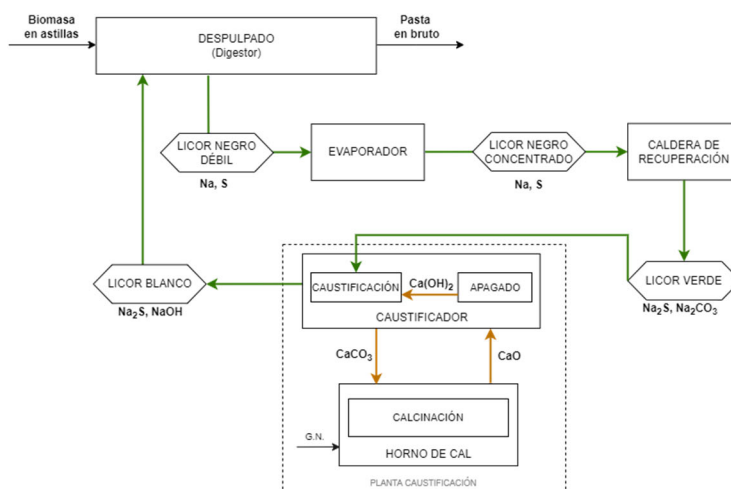


Figura 8. Esquema de ciclo Kraft en la fábrica de papel.

3. Sistemas de captura de carbono

Existen tres tipos básicos de tecnologías para la captura de CO₂ provenientes del uso de combustibles fósiles o biomasa, dependiendo de la ubicación de la etapa de separación en la cadena de utilización del combustible: (a) oxi-combustión, (b) captura en pre-combustión y (c) captura en post-combustión.

(a) Tecnología de oxi-combustión

Consiste en la combustión de un combustible utilizando como comburente una corriente de oxígeno casi puro. La combustión bajo estas circunstancias produce directamente un gas de combustión concentrado en CO₂ listo para su transporte y almacenamiento. Para moderar las altas temperaturas de llama generadas en la combustión de oxígeno y combustible, parte del gas de combustión rico en CO₂ puede ser recirculado a la cámara de combustión. El paso más crítico desde el punto de vista energético y económico está asociado con la tecnología de generación de oxígeno puro. Actualmente, el oxígeno se produce mediante la separación criogénica del aire, pero se están investigando nuevas técnicas, como membranas y ciclos basados en reacciones químicas de equilibrio.

(b) Sistemas de captura en pre-combustión

Los sistemas de captura previos a la combustión comprenden dos etapas principales. En primer lugar, la descarbonización del combustible se lleva a cabo mediante la adición subestequiométrica de oxígeno o aire y/o vapor para producir un gas sintético compuesto principalmente de CO y H₂ (procesos de gasificación de combustibles sólidos o de reformado de combustibles gaseosos). En un segundo paso, se hace reaccionar el CO con vapor en presencia de un catalizador a través de la llamada reacción *water-gas shift*, para producir CO₂ y más H₂. El gas debe ser posteriormente descarbonizado mediante la separación del CO₂ del resto de gases combustibles, donde representa un 15-60% en volumen. La relevancia estratégica de estos sistemas de captura depende del potencial y del creciente interés en la llamada economía del hidrógeno.

(c) Sistemas de captura en post-combustión

El objetivo es separar el CO₂ producido tras la combustión de combustibles fósiles y/o biomasa en presencia de aire. Presenta una serie de ventajas que la convierten en una de las opciones más factibles para mitigar el cambio climático a corto y mediano plazo. En primer lugar, las plantas de energía existentes pueden adaptarse añadiendo nuevos equipos aguas abajo y la energía liberada en el sistema de post-combustión puede integrarse en una nueva central térmica o en procesos industriales en su caso. Los sistemas en post-combustión tienen una alta flexibilidad operativa ya que pueden agregarse por etapas y operarse independientemente de la central. Hay varias tecnologías de proceso disponibles comercialmente que se pueden utilizar para CO₂ captura de gases de combustión como absorción de solventes, adsorción de sólidos y membranas. La tecnología más desarrollada a escala comercial en todo el mundo es la **absorción con aminas**.

3.1. Ciclo de calcio o *Calcium Looping*

El ciclo de calcio aprovecha la reacción sólido-gaseosa reversible (Ec. 1) para eliminar el CO₂ de una mezcla de gases procedentes de una central térmica o proceso industrial por **carbonatación**.

Posteriormente, el carbonato de calcio se calcina para generar una corriente pura de CO₂ lista para ser capturada y un sorbente regenerado.



Según la *Figura 9*, el CaO, que actúa como sorbente, y los gases que han sido emitidos por una central o industria entran al carbonatador a presión atmosférica y a unos 650-670 °C, temperatura a la que opera. La presión parcial del CO₂ y las condiciones de funcionamiento determinarán la eficiencia de eliminación del CO₂ del flujo de gases de combustión. Unas tasas de eliminación en torno al 80-90% parecen ser un objetivo razonable para esta tecnología [16]. La calcinación es una reacción endotérmica que tiene lugar a 900-950 °C en presencia de altos niveles de CO₂ a presión atmosférica. La energía necesaria para que tenga lugar esta reacción se suministra mediante oxidación. El carbonato de calcio se calcina produciendo una corriente concentrada de CO₂ lista para su captura y posterior compresión. El sorbente regenerado vuelve al carbonatador para comenzar un nuevo ciclo.

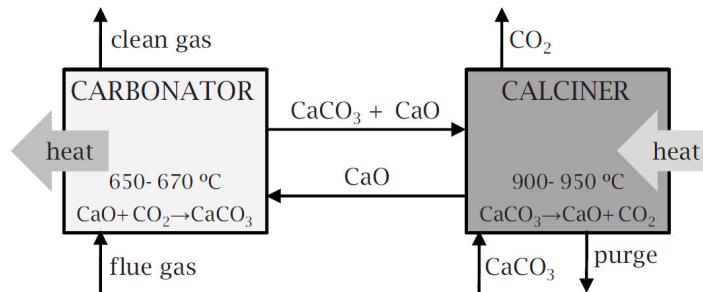


Figura 9. Diagrama básico del proceso Calcium looping [1]

Una de las principales desventajas de la captura basada en el proceso de *Calcium Looping* es el alto requerimiento de energía. Se necesita un consumo intensivo de combustible y oxígeno además de generar una cantidad significativa de CO₂ durante la oxidación que se lleva a cabo en el calcinador. Los principales consumos de energía en el ciclo de calcio provienen de la demanda de combustible en el **calcinador**, el proceso de separación de oxígeno (**ASU**) y la compresión del CO₂ capturado (*Figura 10*).

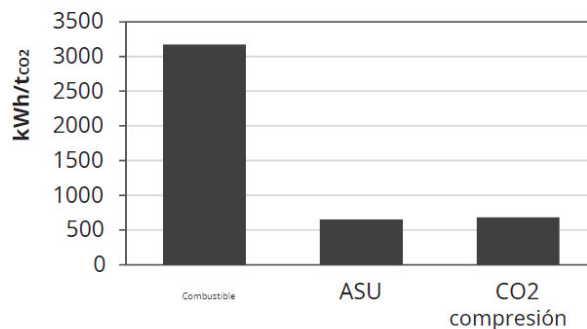


Figura 10. Consumo específico de energía primaria en la oxidación en calcinador, ASU y compresión de CO₂ (eficiencia eléctrica del 35%) [1].

Las necesidades de oxígeno están íntimamente relacionadas con la demanda de energía en el reactor de regeneración (calcinador). Una reducción del consumo de energía en el calcinador significa una reducción inmediata de los requisitos de la unidad de separación de aire. El

consumo de energía específico para una ASU se aproxima a los valores alrededor de 220 kWh/tO₂ supone casi un 60% de la potencia total consumo de CCS en aplicaciones de oxidación y reduce la eficiencia general de la planta de energía en aproximadamente 7-9 puntos porcentuales. Los requisitos de energía para el acondicionamiento y la compresión de CO₂ a 100-120 bar suelen ser de 90-120 kWh/tCO₂. Este valor reduce la eficiencia general de la central eléctrica en aproximadamente 3-4 puntos porcentuales.

4. Caso de estudio: planta de celulosa de referencia

En esta sección se describe, modela y simula la planta de producción de celulosa de referencia tomada como caso base para localizar los focos de emisión de CO₂ y cuantificar tanto el consumo como la producción energética de los distintos equipos que existen. Dicha planta está situada en Äänekoski, Finlandia [5][6]. El proceso de obtención de celulosa que se va a analizar se muestra en la *Figura 11* en la que se indican los diferentes flujos másicos y energéticos que intervienen en los procesos involucrados en la producción de la pulpa de papel (1.0.3.).

La planta está diseñada para operar durante 350 días anuales con una entrada diaria de 10007 toneladas biomasa seca, es decir, un total de 20014 t/d de biomasa de entrada (1.0.0.) con un 50% de humedad. La biomasa que se utiliza como materia prima es **madera blanda** de pino.

El vapor generado en las calderas se utiliza parcialmente como vapor de proceso y parcialmente para generar electricidad mediante un ciclo Rankine de potencia. Los caudales y las condiciones del **vapor de proceso** necesario en la planta son 73,88 kg/s de vapor a 28 bar y 337 °C (vapor de proceso de media presión) y 154,08 kg/s de vapor a 5 bar y 160,1 °C (vapor de proceso de baja presión).

4.1. Línea de pulpa

Inicialmente la biomasa que llega a la planta en forma de troncos (1.0.0.) se limpia, descorteza, transforma en astillas y tamiza en la unidad de preparación. A continuación, las astillas se clasifican según dimensiones. Para la transformación en pasta es necesario que la reacción de digestores sea uniforme por lo que las de menor tamaño se transportan hacia los digestores (1.0.1.). En cambio, las menores se almacenan como residuos y son tratados en una etapa de secado (1.0.4.) para reducir su humedad. Posteriormente se usan como biocombustible en la caldera de biomasa (1.2.4.), para generar vapor. Cuando la biomasa es de origen sostenible, las operaciones de la fábrica pueden considerarse biogénicas, por tanto, la mayor parte del CO₂ emitido por la caldera de biomasa es biogénico.

El proceso que se lleva a cabo en los digestores tiene como objetivo separar las fibras de la lignina. El digestor se carga de astillas por la parte superior (1.0.1.) y se añade **licor blanco** (1.2.3.) La mezcla se cuece a temperatura y presión elevada. A medida que aumenta el calor y la presión, la lignina se disuelve y las astillas se descomponen. La lignina descompuesta sale del digestor (1.1.0.) como **licor negro diluido**. Por último, las astillas descompuestas se lavan, criban y delignifican con oxígeno. Se obtiene una **pasta bruta de color pardo** (1.0.2.) que se transporta a la fase de blanqueo.

En esta fase de **blanqueo** se elimina la lignina restante que oscurece la pasta bruta sin dañar con agentes blanqueantes. Después, la pasta se lava con agentes cáusticos para eliminar los agentes blanqueadores y disolver la lignina. Por último, la pasta se criba a través de tamices y lava para eliminar cualquier contaminante. La pasta blanqueada ya está lista para almacenar y/o transportar como materia prima del papel (1.0.3.).

4.1.1. Datos e hipótesis de operación línea de pulpa

(a) Unidad de biomasa

La biomasa con la que se alimenta la planta (1.0.0.) contiene un 50% de humedad (w_{100}). Es pino y está compuesta por celulosa (39%), hemicelulosa (30%), lignina (27%) y extractivos (4%). Los extractivos se refiere a componentes minoritarios como proteínas, lípidos o azúcares solubles. En la *Tabla 1* se muestra análisis inmediato y elemental del pino.

Tabla 1. Análisis inmediato y elemental del pino (1.0.0) [7]

Composición de biomasa: Pino		
PCS	20,5	kJ/g
Análisis inmediato		
Volátiles	82,5	%b.s.
Cenizas	0,5	%b.s.
Carbono fijo	17,0	%b.s.
Análisis elemental		
C	48,9	%b.s.
H	6,0	%b.s.
N	0,1	%b.s.
O	44,5	%b.s.
Cenizas	0,5	%b.s.

El flujo másico de biomasa (1.0.0) es una entrada al modelo e incluye la biomasa seca contabilizando su propia humedad (w_{100}). Tanto la biomasa en forma de astillas que entra al digestor (1.0.1.) como el residuo generado (1.0.4.) contiene un 50% de humedad (w_{104}).

Se tiene en cuenta que la biomasa que se introduce contiene un 11% de corteza, que será desechado. Durante las operaciones de corte y manipulación existen unas pérdidas del 3%. Además, se obtiene un 2% de astillas demasiadas finas para el digestor, que se añadirán a los residuos de biomasa. El residuo generado se obtiene a partir de *Ec. 2*:

$$\dot{m}_{104} = \dot{m}_{100} \cdot \left(\frac{\%corteza + \%perd + \%bio_fina}{100} \right) \quad \text{Ec. 2}$$

El residuo generado (1.0.4.), que se utiliza como combustible de la caldera de biomasa (1.2.4.), pasa por una etapa de secado previa para reducir su humedad hasta el 15% (w_{124}). Además, es necesario elevar la temperatura de este combustible (1.2.4.) hasta los 115°C a su entrada a la caldera.

La cantidad de agua evaporada (0.9.8.) en el proceso de secado es la diferencia entre el 50% del flujo másico de entrada (\dot{m}_{104}) y el 15% del flujo másico a la salida (\dot{m}_{124}). Se calcula a partir de la *Ec. 3*:

$$\dot{m}_{098} = \dot{m}_{104} \cdot w_{104} - \dot{m}_{124} \cdot w_{124} \quad \text{Ec. 3}$$

El combustible utilizado en la caldera de biomasa (\dot{m}_{124}), cuya composición se muestra en *Tabla 1*, contiene un 15% de humedad. Este flujo másico de combustible que entra a la caldera de biomasa se calcula, *Ec. 4*.

$$\dot{m}_{104} \cdot (1 - w_{104}) = \dot{m}_{124} \cdot (1 - w_{124}) \quad \text{Ec. 4}$$

El aporte de energía (Q_{097}) que se indica en *Figura 11*, necesario para reducir la humedad de 50% (1.0.4.) a 15% (1.2.4.) y elevar la temperatura comentada, se calcula realizando el balance de energía de *Ec. 5*.

$$Q_{097} = \dot{m}_{104} \cdot C_p(T_{media}) \cdot (100^\circ\text{C} - T_{104}) + m_{098} \cdot \Delta h_{vap}(100^\circ\text{C}) + \dot{m}_{098} \cdot (h(T_{124}) - h(100^\circ\text{C})) + \dot{m}_{124} \cdot C_p(T_{media}) \cdot (T_{124} - 100^\circ\text{C}) \quad \text{Ec. 5}$$

Se obtiene $Q_{097} = 43,26 \text{ MW}$. Este proceso utiliza vapor a baja presión. Siendo la temperatura de salida del vapor de 60°C , este proceso requiere 1486 t/d de vapor de baja presión.

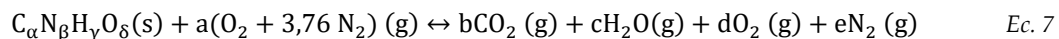
(b) Caldera de Biomasa

Por otro lado, para precalentar el aire de entrada a la combustión desde 25°C (0.9.5.) hasta 150°C (1.0.5.) es necesario un aporte de energía (Q_{083}), como se indica en *Figura 11*. Siendo $\dot{m}_{095} = \dot{m}_{105}$, este aporte se realiza se calcula con el siguiente balance de energía, *Ec. 6*:

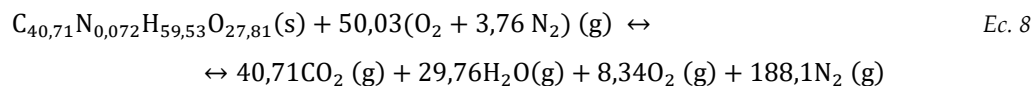
$$Q_{083} = \dot{m}_{124} \cdot C_{p_{aire}}(T_{media}) \cdot (T_{105} - T_{095}) \quad \text{Ec. 6}$$

Se obtiene $Q_{083} = 16,12 \text{ MW}$. Siendo la temperatura de salida del vapor de 60°C , este proceso requiere 553,6 t/d de vapor de baja presión.

La reacción de combustión que tiene lugar en la caldera de biomasa viene dada por la *Ec. 7* con un **exceso de aire del 20%**.



La reacción de combustión ajustada (*Ec. 8*), cuyos coeficientes están en mol/kg astillas y siendo la composición de la biomasa y el exceso de aire datos de entrada, queda:



En la *Figura 12* se representa las entradas y salida de la caldera de biomasa:

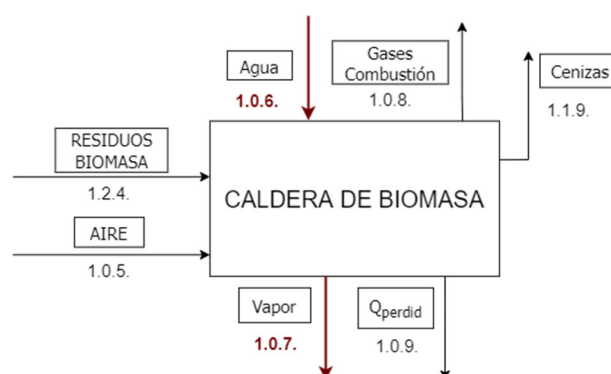


Figura 12. Diagrama caldera de biomasa de la fábrica de referencia.

Para llevar a cabo el balance de energía a este equipo, los datos de presión y temperatura de las corrientes de gases y de agua que entran en juego se detallan en *Tabla 2*:

Tabla 2. Hipótesis para cálculo de energía durante la combustión en la caldera de biomasa [8].

Corriente	P [bar]	T [°C]	Ref
1.2.4. Entrada de biomasa a caldera	1	115	[8]
1.0.5. Entrada de aire a caldera biomasa	1	150	[8]
1.0.6. Entrada de agua líquida	84	295	[9]
1.0.7. Salida de vapor de agua	84	486	[9]
1.0.8. Salida de gases de combustión	1	190	[8]

Para calcular el calor recuperado en forma de vapor ($\dot{m}_{\text{vapor}107}$) generado por la quema de los residuos de biomasa que contiene el flujo 1.2.4., el balance de energía de la caldera de recuperación se plantea en *Ec. 9*:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{124} \cdot (1 - w_{124}) \cdot PCS_{bio} = & \dot{m}_{124} \cdot w_{124} \cdot Cp_{agua}(T_{media}) \cdot (T_{124} - T_{ref}) + \dot{m}_{105} \cdot \\ & Cp_{aire}(T_{media}) \cdot (T_{105} - T_{ref}) + \dot{m}_{gs} \cdot Cp_{gs}(T_{media}) \cdot (T_{108} - T_{ref}) + \dot{m}_{\text{vapor}108} \cdot \\ & (Cp_{\text{vapor}}(T_{media}) \cdot (T_{108} - T_{ref}) + \Delta h_{\text{vap}}(T_{108})) + \dot{m}_{\text{agua}106} \cdot Cp_{agua}(T_{media}) \cdot \\ & (T_{106} - T_{ref}) + \dot{m}_{\text{vapor}107} \cdot (Cp_{\text{vapor}}(T_{media}) \cdot (T_{107} - T_{ref}) + \Delta h_{\text{vap}}(T_{107})) + \dot{m}_z \cdot C_z \cdot \\ & (T_{108} - T_{ref}) \end{aligned} \quad \text{Ec. 9}$$

Para la resolución de este balance de energía, se supone constante $C_z = 0,85 \text{ kJ/kg k}$. El $C_{bio}(T_{media})$ se ha calculado con la aproximación C_{medio} expresada en *Ec. 10*:

$$C_{medio}(T) = \sum_{i=1}^N g_i \cdot C_i \quad \text{Ec. 10}$$

Siendo g_i fracción másica de cada componente i de la biomasa y C_i calor específico del componente i .

Tras cálculos, la caldera de biomasa genera un flujo másico de vapor de $\dot{m}_{107} = 8209 \text{ t/d}$.

La composición de los gases de la caldera de recuperación debidos a combustión del licor negro se muestra en *Tabla 3*. Dado que el combustible de esta caldera es biomasa, el CO_2 emitido es biogénico.

Tabla 3. Composición gases combustión caldera de biomasa

Componente	t/d
CO_2 , caldera bio	2869
O_2 , caldera bio	427,1
N_2 , caldera bio	8438
H_2O , caldera bio	1141

(c) Despulpado

La biomasa en forma de astillas con el tamaño adecuado (1.0.1.) se transporta a la fase de despulpado. Conociendo la entrada diaria de biomasa (\dot{m}_{101}) y el residuo generado (\dot{m}_{104}), las astillas que alimentan al digestor para la cocción se obtienen *Ec. 11*:

$$\dot{m}_{101} = \dot{m}_{100} - \dot{m}_{104} \quad Ec. 11$$

En esta fase se producen tres operaciones: cocción, cribado y delignificación con oxígeno. Para la cocción de la biomasa (\dot{m}_{101}) en el digestor se introduce **licor blanco** (1.2.3.). Este sufre una pérdida de agua del 6% durante la cocción. El licor blanco restante formará parte del **licor negro** producido tras la cocción (1.1.0.). El rendimiento de este proceso es del 46%. Esto significa que tan sólo este porcentaje de biomasa se utilizará en las siguientes etapas de la línea de pulpa para la obtención del papel (1.0.3.) y el porcentaje restante formará parte del **licor negro** que se obtiene tras la cocción (1.1.0.).

La pasta cocida que se obtiene (Ec. 12) tiene una humedad del 90% (w_{cocc}). Durante el cribado se producen unas pérdidas de pulpa del 3% y en la delignificación con oxígeno la pasta sufre una reducción del 1,5%. Tras estas etapas se obtiene la **pulpa bruta de color pardo** (Ec. 13), también con una humedad del 90% (w_{102}).

$$\dot{m}_{cocc} = \dot{m}_{101} \cdot \eta_{cocc} \quad Ec. 12$$

$$\dot{m}_{102} = \dot{m}_{cocc} \cdot (1 - (\%perd_crib + \%Red_delig)) \quad Ec. 13$$

(d) Blanqueado

La pulpa parda pasa a la unidad de blanqueamiento, que, tras ser lavada y cribada, sufre unas pérdidas del 3%, obteniéndose la **pulpa blanca** deseada (\dot{m}_{103}), cuya humedad es 90% (w_{103}). Se obtiene de la Ec. 14:

$$\dot{m}_{103} = \dot{m}_{102} \cdot (1 - \%blanq) \quad Ec. 14$$

Esta fábrica de papel produce $\dot{m}_{103} = 7164 \text{ t/d}$ de pulpa blanca.

4.2. Proceso Kraft

4.2.1. Conceptos del proceso Kraft

A continuación, se definen algunos términos necesarios para describir adecuadamente y entender los diferentes pasos que incluye el proceso Kraft. Los términos que vamos a presentar son los distintos licores utilizados en el proceso, la eficiencia de reducción, el álcali activo, la sulfidez y la eficacia de caustificación.

- **Licor blanco.** Es la lejía de cocción usada en los digestores que se obtiene por caustificación de la lejía verde.
- **Licor negro.** Licor del digestor. Se puede incorporar en un 40-60% al digestor con lo que se recupera parte del calor, aumenta la sulfidez, diluye la lejía blanca y añade materiales activos.
- **Licor verde.** Se prepara disolviendo la torta del horno de recuperación de licor negro y después se diluye antes de la dilución.
- **Eficiencia de reducción (R)** es la relación molar entre Na_2S y la suma de Na_2S y Na_2SO_4 en el **licor verde**. Esta es una medición de la eficiencia de reducción de especies de azufre en la caldera de recuperación. Se calcula a partir de la Ec.15 [10].

$$R = \frac{Na_2S}{Na_2S + Na_2SO_4} \cdot 100 \quad Ec.15$$

- **Álcali activo (AA)** es el porcentaje en base molar de ingredientes activos (NaOH + Na₂S) en el proceso de cocción de la pulpa [10]. Se calcula a partir de la ecuación Ec.16.

$$AA = (NaOH + Na_2S) \cdot 100 \quad Ec.16$$

- **Sulfidez (S)** es la relación molar de Na₂S con el álcali activo, generalmente expresado como porcentaje. Se calcula a partir de la Ecuación Ec. 17 [10].

$$S = \frac{Na_2S}{NaOH + Na_2S} \cdot 100 \quad Ec. 17$$

- **Eficiencia de caustificación (EC)** es la relación molar entre NaOH y la suma de NaOH y Na₂CO₃ (como Na₂O). Esto se utiliza como una medida de cómo de eficiente es el proceso de caustificación. Se calcula a partir de la Ecuación Ec. 18.

$$EC = \frac{NaOH}{NaOH + Na_2CO_3} \times 100 \quad Ec. 18$$

4.2.2. Descripción proceso Kraft

(a) Digestores de despulpado

El proceso Kraft comienza en los digestores donde se cuecen las astillas de biomasa (1.0.1.) con **licor blanco** (1.2.3.). La temperatura de los digestores se sube lentamente hasta alcanzar unos 170 °C [10] y se mantiene a ese nivel durante 3 ó 4 horas. Esta etapa del proceso Kraft se ha descrito anteriormente en la sección que describe la línea de pulpa ya que es compartida en ambos procesos.

El **licor blanco** se caracteriza mediante el contenido de álcali activo y la sulfidez. Está compuesto principalmente por hidróxido sódico (NaOH) y sulfuro de sodio (Na₂S). Tras la cocción de la pulpa, se obtiene **licor negro débil** (1.1.0.) que es una mezcla compleja de sólidos orgánicos e inorgánicos parcialmente disueltos en una solución acuosa:

- La fracción **orgánica** de los sólidos proviene principalmente de la hemicelulosa y del lignito retirado de las fibras de celulosa integrantes de las fibras de la biomasa.
- La fracción **inorgánica** está constituida por compuestos de: carbonato de sodio (Na₂CO₃), hidrosulfuro de sodio (NaHS) y óxido de S.
- También pueden incluir K, Cl, Al, Fe, Si, Mg o P, procedentes del agua de aporte o impurezas que entran con la biomasa [8].

(b) Planta de evaporadores

El **licor negro** se procesa en las siguientes operaciones que se incluyen el ciclo Kraft. En la planta de evaporadores, el licor negro diluido obtenido de digestores se concentra por evaporación hasta que su contenido en agua es inferior al 40 % obteniendo un **licor negro concentrado** (1.1.2.).

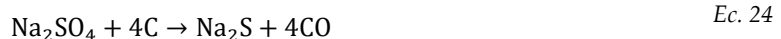
(c) Caldera de Recuperación

El licor negro concentrado se pulveriza en la caldera de recuperación con objeto de que tenga lugar la **combustión** de los materiales orgánicos y **reducción** de sus componentes inorgánicos. La caldera de recuperación se divide en una zona inferior, donde ocurre la reducción y una zona superior, donde ocurre la oxidación.

- Zona **superior** de **oxidación**, donde las sustancias orgánicas se oxidan con la consiguiente generación de calor. El licor negro entra en el hogar directamente desde el último concentrador de la planta de evaporación. Los quemadores atomizan el licor negro en pequeñas gotas, del orden de 2mm, con el objetivo de secarlas en su camino hacia el fondo del hogar fundido. El licor atomizado en el hogar sufre diferentes fases durante el proceso de combustión, (i) **secado** de la corriente de licor: toda el agua contenida en la gota de licor se evapora, (ii) **pirólisis**: la llama aparece (ignición) y parte de la materia orgánica se volatiliza principalmente en forma de CH₄ y se quema (iii) **combustión** del carbón fijo: el residuo carbonoso, que incluye sales inorgánicas en forma sólida y fundida, se quema. Las principales reacciones que tienen lugar en esta zona de la caldera son (i) la combustión de volátiles orgánicos, *Ec.19*, (ii) la combustión parcial y total del carbono fijo, *Ec. 20* y *Ec. 21* y (iii) la oxidación inorgánica del sodio, *Ec. 22*.



- Zona **inferior** de **reducción**, donde las sustancias inorgánicas se reducen y separan constituyendo el fundido inorgánico en el fondo, Na₂S y Na₂CO₃. La parte inorgánica no quemada se recoge en el fondo de la caldera, donde se crea un ambiente con deficiencia de oxígeno para que se forme preferiblemente sulfuro de sodio (Na₂S). La extensión de la reacción de formación de sulfuro sobre el sulfato se mide por la eficiencia de reducción, normalmente superior al 90%. El resto del sodio reacciona a carbonato. La mezcla fundida, conocida como **licor verde**, fluye fuera de la caldera (1.1.3.) y se disuelve en una solución cáustica débil, obteniéndose un licor verde que contiene principalmente Na₂S disuelto y carbonato sódico (Na₂CO₃). Las principales reacciones que tienen lugar en la zona inferior de la caldera son (i) la reducción del sodio, *Ec. 23*, *y Ec. 24*, (ii) la vaporización de compuestos inorgánicos con contenido de potasio y cloro (se obtienen KCl y HCl y NaOH de la vaporización de NaCl), *Ec. 25*, *Ec. 26* y *Ec. 27*



Los gases generados por la combustión del licor negro (1.1.7.) salen hacia la parte superior del hogar y fluyen a través de las superficies de intercambio de calor convectivo que se recupera en la parte superior de la caldera en forma de vapor (1.1.6.) a elevada presión y temperatura. El CO₂

biogénico de la caldera de recuperación sale de la chimenea de la caldera de recuperación junto con el resto de gases de combustión. Por lo general, se utilizan combustibles fósiles durante el arranque y el apagado de la instalación.

(d) Planta de caustificación

El **caustificador** y el **horno de cal** comprenden en su conjunto la planta de caustificación. El proceso principal es la caustificación del licor verde recuperado de la caldera de recuperación para la reconstitución del licor blanco. Por su parte, el horno de cal permite recuperar la cal utilizada en la caustificación.

- **Caustificador.** La cal **CaO** (1.3.1.) procedente del horno de cal se introduce en el **apagador** donde a alta temperatura y sometida a agitación se produce un rápido apagado de la cal, obteniendo hidróxido de calcio Ca(OH)_2 (1.3.2.). La Ecuación Ec. 28 muestra la reacción química de apagado.



El **licor verde** (1.1.3.) se introduce junto con el hidróxido de calcio Ca(OH)_2 (1.3.2.) en unos tanques de agitación que facilitan que se complete la lenta reacción de **caustificación**, convirtiendo el carbonato de sodio Na_2CO_3 en hidróxido de sodio **NaOH** (1.2.3.). Con la obtención del NaOH se ha recuperado el licor blanco (1.2.3.) que puede volver a ser utilizado en el digestor de la línea de pulpa. La conversión de esta reacción se mide por eficiencia de caustificación que típicamente toma valores entre el 80-85%. La reacción de caustificación se presenta a continuación en la ecuación Ec. 29.



- **Horno de cal.** El producto de la reacción de caustificación, carbonato de calcio (CaCO_3) (1.3.0.), se regenera a cal viva CaO en el horno de cal con calor procedente de la quema de combustible típicamente fósil (1.4.0.) según la reacción de calcinación que se muestra a continuación Ec. 30.



Para este proceso, por lo general es razonable alimentar un flujo de caliza fresca de 1% (1.3.3.). También en el horno hay una corriente de purga que compensa la caliza fresca alimentada y mantiene el balance de materia (1.3.7.). La reacción de calcinación produce CO_2 biogénico (1.3.4.). Los gases de combustión del horno de cal (1.4.2.). Típicamente, los combustibles fósiles se utilizan para alcanzar la temperatura requerida para la calcinación, al menos 850 °C.

4.2.3. Datos e hipótesis de operación proceso Kraft

A continuación, se presentan las principales hipótesis de operación de cada uno de los bloques incluidos en el proceso Kraft.

(a) Digestores de despulpado

Para calcular el flujo de licor blanco (1.2.3.) que se introduce en los digestores para la cocción de la biomasa se parte de los datos ya conocidos: $AA=0,23$, $S=0,35$ y el flujo másico $\dot{m}_{\text{NaOH}_{123}}$ (Ec. 57) obtenido tras la caustificación.

Con el álcali activo (AA) y la sulfidez (S), aplicando las ecuaciones Ec.16 y Ec. 17 se obtienen las concentraciones de $NaOH_{123}$ y Na_2S_{123} que hay de estos compuestos en el flujo (1.2.3). También se conoce que el licor blanco está compuesto por NaOH, Na₂S, otros inorgánicos y una cantidad de agua (Ec. 31):

$$\dot{m}_{123} = \dot{m}_{NaOH_{123}} + \dot{m}_{Na_2S_{123}} + \dot{m}_{otros_{123}} + \dot{m}_{123Agua} \quad Ec. 31$$

Durante la cocción el licor blanco pierde el 6% de agua que contiene (Ec. 32). Los sólidos restantes forman parte de los sólidos del licor negro.

$$\dot{m}_{123Agua} = \%perd_aguaLB \cdot \dot{m}_{123} \quad Ec. 32$$

Para obtener la cantidad de \dot{m}_{123} se calcula a partir de la Ec. 33.

$$\dot{m}_{NaOH_{123}} = NaOH_{123} \cdot \dot{m}_{123} \quad Ec. 33$$

Una vez conocido \dot{m}_{123} , se obtiene $\dot{m}_{Na_2S_{123}}$ de Ec. 34:

$$\dot{m}_{Na_2S_{123}} = Na_2S_{123} \cdot \dot{m}_{123} \quad Ec. 34$$

A partir de valores obtenidos $\dot{m}_{NaOH_{123}}$ y $\dot{m}_{Na_2S_{123}}$ y de la Ec. 31 se conoce ya el valor de $\dot{m}_{123Agua}$ y $\dot{m}_{otros_{123}}$.

Tras los cálculos se obtiene un flujo másico de licor negro $\dot{m}_{123} = 1720 t/d$ y unas concentraciones: $Na_2S_{123} = 0,0805 g/l$ que supone un 8,05% del flujo másico y $NaOH_{123} = 0,2695 g/l$ que supone un 26,95% de dicha corriente.

Tras la cocción, se obtiene un **licor negro diluido** (1.1.0.), cuyos sólidos están constituidos por los sólidos orgánicos no cocidos en digestores y por el licor blanco restante, tras la pérdida de agua.

$$\dot{m}_{110Soid} = \dot{m}_{110SoidOrg} + \dot{m}_{110SoidLB} \quad Ec. 35$$

Los sólidos orgánicos de \dot{m}_{110} procedentes de la biomasa (1.0.1) y, por tanto, contienen una humedad del 50% (w_{101}), se calculan:

$$\dot{m}_{110SoidOrgHum} = \dot{m}_{101} \cdot (1 - \eta_{cocc}) \quad Ec. 36$$

Los sólidos orgánicos, conociendo su humedad, se calculan:

$$\dot{m}_{110SoidOrg} = \dot{m}_{110SoidOrgHum} \cdot (1 - w_{101}) \quad Ec. 37$$

El agua que contiene sólidos orgánicos, conociendo su humedad, se calculan:

$$\dot{m}_{110AguaSoidOrg} = \dot{m}_{110SoidOrgHum} \cdot (w_{101}) \quad Ec. 38$$

Durante la cocción, el licor blanco pierde el 6% de agua. El resto forma parte de los sólidos del licor negro diluido. Los sólidos de \dot{m}_{110} provenientes del licor blanco (1.2.3.) se calculan:

$$\dot{m}_{110SoidLB} = \dot{m}_{123} - \dot{m}_{123Agua} \quad Ec. 39$$

Tras los cálculos se obtiene un flujo másico de los sólidos de licor negro diluido de $\dot{m}_{110Soid} = 6148 t/d$

Para la cocción se necesita $\dot{Q}_{080} = 235,6 MW$.

$$\dot{m}_{101} \cdot c_{bio}(T_{101}) \cdot T_{101} + \dot{m}_{123} \cdot c_{LB} \cdot T_{123} + \dot{Q}_{080} = \dot{m}_{cocc} \cdot c_{bio}(T_{cocc}) \cdot T_{cocc} + \dot{m}_{110} \cdot c_{LN} \cdot T_{110} + \dot{m}_{123agua} \cdot \Delta h_{vapo}(100^\circ C) \quad Ec. 40$$

Siendo la temperatura de salida del vapor de 60°C, este proceso cede 8092 t/d de vapor a baja presión.

(b) Planta de evaporadores

Tras la cocción, se obtiene **licor negro diluido** (1.1.0.) con una humedad del 83% (w_{110}) a una temperatura de 170°C. El porcentaje restante son sólidos ($\dot{m}_{110Solid}$). Dado que este licor entra a la planta de evaporadores a 90°C (1.2.0.), previamente es necesario disminuir esa temperatura extrayendo calor. Siendo que $\dot{m}_{110} = \dot{m}_{120}$ y $w_{110} = w_{120}$, para calcular estos flujos se aplica la Ec. 41:

$$\dot{m}_{110Solid} = (1 - w_{110}) \cdot \dot{m}_{110} \tag{Ec. 41}$$

Se obtiene $\dot{m}_{110} = \dot{m}_{120} = 36163 \text{ t/d}$

El calor extraído se calcula con el siguiente balance de energía, Ec. 42:

$$\dot{Q}_{090} = \dot{m}_{110} \cdot (1 - w_{110}) \cdot c_{pLN} \cdot (T_{120} - T_{110}) + \dot{m}_{110} \cdot w_{110} \cdot c_{p\text{agua}}(T_{media}) \cdot (T_{120} - T_{110}) \tag{Ec. 42}$$

Tras cálculos, se obtiene un $\dot{Q}_{090} = -97,46 \text{ MW}$. Siendo la temperatura de salida del vapor de 60°C, este proceso cede 2342 t/d de vapor a baja presión.

Tras la evaporación, se obtiene un **licor negro concentrado** (1.1.2.) cuya humedad se ha reducido hasta el 15% (w_{112}). Tanto para calcular la cantidad de agua evaporada (\dot{m}_{111}) como para conocer el flujo de licor negro concentrado (\dot{m}_{112}), se realiza balance de masa parcial de agua (Ec. 43) y de licor negro (Ec. 44) a la planta de evaporadores, obteniéndose las siguientes ecuaciones:

$$\dot{m}_{111} = \dot{m}_{120} \cdot w_{120} - \dot{m}_{112} \cdot w_{112} \tag{Ec. 43}$$

$$\dot{m}_{112} \cdot (1 - w_{112}) = \dot{m}_{120} \cdot (1 - w_{120}) \tag{Ec. 44}$$

A partir de este sistema de ecuaciones, se obtienen unos flujos máscicos $\dot{m}_{112} = 7233 \text{ t/d}$ y $\dot{m}_{111} = 28931 \text{ t/d}$

En esta etapa el licor negro también se precalienta para alcanzar una temperatura entre 100-125 °C antes de su combustión [8]. Por ello se toma una temperatura media (115°C). La temperatura de salida del vapor es la misma que la del licor negro concentrado.

Los datos de presión y temperatura de las corrientes de la planta de evaporadores se detallan en *Tabla 4*.

Tabla 4. Hipótesis para cálculo de energía durante la evaporación del licor negro [8]

Corriente	P [bar]	T [°C]	Ref
1.2.0. Entrada de licor negro diluido	1	90	[8]
1.1.1. Salida de vapor de agua	1	115	[8]
1.1.2. Salida de licor negro concentrado	1	115	[8]

Tanto para evaporar el agua hasta la concentración descrita y como para precalentar este licor hasta la temperatura de salida ha sido necesario un aporte de energía (0.9.1.). Esta energía es cedida por la corriente 2.1.7. de vapor a media presión. El vapor ($\dot{m}_{217}=6383 \text{ t/d}$) entra a la planta

a 337°C y sale a 300°C. Esta energía se calcula con el siguiente balance de energía, ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.:

$$\dot{Q}_{091} = \dot{m}_{217} \cdot (h_{in} - h_{sal}) \quad \text{Ec. 45}$$

Tras cálculos, se obtiene un $\dot{Q}_{091} = 12,37 \text{ MW}$.

(c) Caldera de Recuperación

El flujo (112) tiene una humedad del 15%. La cantidad de sólidos secos del combustible de licor negro que se quema en la caldera de recuperación es:

$$\dot{m}_{112LNSS} = \dot{m}_{112} \cdot (1 - w_{112}) \quad \text{Ec. 46}$$

Se quema $\dot{m}_{112LNSS} = 7233 \text{ t/d}$

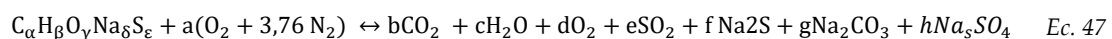
El combustible licor negro \dot{m}_{112} precalentado entra directamente al hogar de la caldera de recuperación donde se pulveriza y distribuye. La **composición de los sólidos secos de licor negro** ($\dot{m}_{112LNSS}$) que entra a la caldera de recuperación se muestra a continuación en la *Tabla 5*.

Tabla 5. Datos caldera de recuperación de la fábrica de referencia [12][13]

Descripción		Unidad
PCS licor negro	14,07	MJ/kg
Análisis elemental licor negro:		
Carbono, C	34,50	% masa, seca
Hidrógeno, H	3,40	% masa, seca
Nitrógeno, N	0,10	% masa, seca
Azufre, S	4,10	% masa, seca
Sodio, Na	20,00	% masa, seca
Potasio, K	2,20	% masa, seca
Cloro, Cl	0,20	% masa, seca
Oxígeno, O	35,4	% masa, seca

La combustión se produce con un **20% de exceso de aire** (1.1.4.). La temperatura mínima de los humos que salen de la caldera se fija normalmente entre 175-200°C, para minimizar la corrosión [8], tomando una temperatura 200°C. Los materiales fundidos que salen del hogar de la caldera recuperadora (1.1.3.) requieren para su fusión 1237kJ/kg a una temperatura de 843°C [8].

Las reacciones que se tienen en cuenta para simplificar el proceso que tiene lugar en la caldera de recuperación son la combustión de volátiles orgánicos que consume todo el hidrógeno contenido en el combustible, la combustión del carbono fijo y la reducción del sulfato de sodio combinadas en una sola reacción que se muestra en la *Ec. 47*.



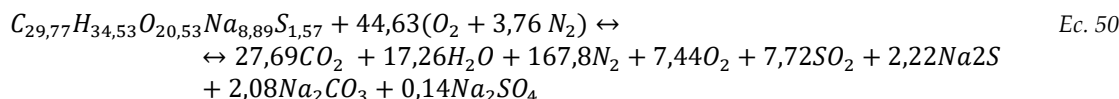
El grado de formación de sulfuro sobre el sulfato se mide por la eficiencia de reducción, *R*. El resto del sodio reacciona al carbonato. Por ello, con la *Ec.15* y con la ecuación *Ec. 48*, que relaciona los moles contenidos de sodio en Na_2S , Na_2SO_4 y Na_2CO_3 se obtienen los coeficientes mol/kg licor negro seco (*Ec. 47*).

$$\frac{g}{2} = \frac{f}{2} - \frac{h}{2} \quad \text{Ec. 48}$$

Se tiene en cuenta que, la cantidad de sodio (ε) que reacciona es $R \cdot \varepsilon$, que coincide con el sodio destinado para formar Na_2S y Na_2SO_4 . El sodio que no reacciona, $(1 - R) \cdot \varepsilon$ es el que formará SO_2 . Esta repartición se expresa en la Ec. 49:

$$\varepsilon = (1 - R) \cdot e + \frac{R}{2} \cdot f + \frac{R}{2} \cdot h \quad \text{Ec. 49}$$

Por tanto, la reacción global con los coeficientes en coeficientes mol/kg licor negro seco será la siguiente:



A partir de la resolución del balance de masa se puede calcular la composición tanto de los gases de combustión como del licor verde ($\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$).

Al igual que en la caldera de biomasa, para precalentar el aire de entrada a la combustión (1.1.4.) desde 25 °C (0.9.4.) hasta 200 °C (1.1.4.) es necesario un aporte de energía (0.8.4.), como se indica en la Figura 11. Siendo $\dot{m}_{094} = \dot{m}_{114}$, para conocer este aporte se realiza un balance de energía como el planteado en la Ec. 53.

$$Q_{084} = \dot{m}_{114} \cdot c_{p_{aire}}(T_{media}) \cdot (T_{114} - T_{094}) \quad \text{Ec. 51}$$

La energía necesaria es $Q_{084} = 95,26$ MW. Siendo la temperatura de salida del vapor de 60°C, este proceso necesita 2662 t/d de vapor de baja presión.

En la Figura 13 se representa las entradas y salida de la caldera de recuperación:

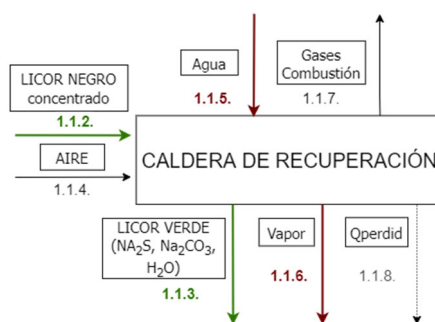


Figura 13. Diagrama de caldera de recuperación de la fábrica de referencia

Para el balance de energía al equipo en el que se produce la combustión del licor negro, los datos de presión y temperatura de entrada del combustible (1.1.2.), entrada del aire (1.1.4.) y salida de gases de combustión (1.1.7.) se detallan en la Tabla 6. El calor generado se recupera en forma de vapor. Las condiciones de entrada de agua y salida de vapor también se incluyen en la Tabla 6.

Tabla 6. Hipótesis para cálculo del balance de energía en la caldera de recuperación [8].

Corriente	P [bar]	T [°C]	Ref
1.1.2. Entrada de licor negro concentrado	1	115	[8]
1.1.4. Entrada aire de combustión	1	200	[8]

1.1.5. Entrada agua líquida	84	295	[9]
1.1.6. Salida vapor de agua	84	486	[9]
1.1.7. Salida de gases de combustión	1	190	[8]
1.1.3. Salida de licor verde	1	843	[8]

Para calcular el calor recuperado en forma de vapor ($\dot{m}_{vapor116}$) generado por la quema de los sólidos secos de licor negro (LNSS) que contiene el flujo 1.1.2., el balance de energía de la caldera de recuperación se plantea en Ec. 52.:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{112} \cdot (1 - w_{112}) \cdot PCS_{LN} = \dot{m}_{114} \cdot Cp_{aire}(T_{114}) \cdot (T_{114} - T_{ref}) + \dot{m}_{gs} \cdot Cp_{gs}(T_{117}) \cdot \\ (T_{117} - T_{ref}) + \dot{m}_{vapor117} \cdot (Cp_{vapor}(T_{117}) \cdot (T_{114} - T_{ref}) + \Delta h_{vap}(T_{117})) + E_{licor\ verde} + \\ \dot{m}_{agua115} \cdot (Cp_{agua}(T_{115}) \cdot (T_{115} - T_{ref}) + \dot{m}_{vapor116} \cdot (Cp_{vapor}(T_{116}) \cdot (T_{116} - T_{ref}) + \\ \Delta h_{vap}(T_{116})) \end{aligned} \quad \text{Ec. 52}$$

El calor específico del licor negro oscila entre 2700 J/kg°C y 3900 J/kg°C dependiendo de la composición y la temperatura [14]. Para este trabajo se ha considerado un valor de 2700 J/kg°C.

El cálculo de la energía del licor verde Ec. 53:

$$E_{Licor\ verde} = \dot{m}_{Na_2S} \cdot C_{Na_2S}(T_{113}) \cdot (T_{113} - T_{ref}) + \dot{m}_{Na_2CO_3} \cdot C_{Na_2CO_3}(T_{113}) \cdot (T_{113} - T_{ref}) \quad \text{Ec. 53}$$

Dónde el C de componentes como el licor verde se utiliza la aproximación C_{medio} (Ec. 54):

$$C_{medio}(T) = \sum_{i=1}^N g_i \cdot C_i \quad \text{Ec. 54}$$

Siendo g_i fracción másica del componente i y C_i calor específico del componente i .

Tras cálculos, se obtiene un flujo de vapor a alta presión de $\dot{m}_{116} = 22030 \text{ t/d}$.

Tras el balance de masa, la composición de los gases de combustión que se han obtenido al quemar el licor negro en la caldera de recuperación se muestra en *Tabla 7*:

Tabla 7. Composición gases combustión caldera de recuperación debido a combustión de licor negro.

	t/d
CO ₂ , LN caldera recup	7493
O ₂ , LN caldera recup	1463
N ₂ , LN caldera recup	28898
H ₂ O, LN caldera recup	1912

(d) Planta de caustificación: Caustificador

El licor verde (1.1.3.) obtenido de caldera de recuperación, contiene principalmente Na₂S y carbonato sódico (Na₂CO₃). Este se envía a la planta de caustificación donde reacciona con cal (CaO) (1.3.1.) para convertir el Na₂CO₃ de licor verde (1.1.3.) en hidróxido de sodio (NaOH) de licor blanco (1.2.3). El diagrama de la planta de caustificación se muestra en *Figura 14*.

Conociendo la cantidad de NaOH que compone el licor verde obtenido a la salida de la caldera de recuperación ($n_{Na_2CO_3_{113}}$) y la relación molar que existe con el Na_2CO_3 tras la reacción de caustificación (Ec. 29), ya se puede obtener los moles de Na_2CO_3 que componen el flujo \dot{m}_{123} :

$$n_{Na_2CO_3_{113}} = 2 \cdot n_{NaOH_{123}} \quad \text{Ec. 56}$$

Por tanto, el flujo masico $\dot{m}_{NaOH_{123}}$ se calcula:

$$\dot{m}_{Na_2CO_3_{113}} = n_{Na_2CO_3_{113}} \cdot PM_{Na_2CO_3} \quad \text{Ec. 57}$$

Para continuar con el cálculo de \dot{m}_{123} ir a Ec. 31.

El diagrama de la planta de caustificación se muestra en Figura 5:

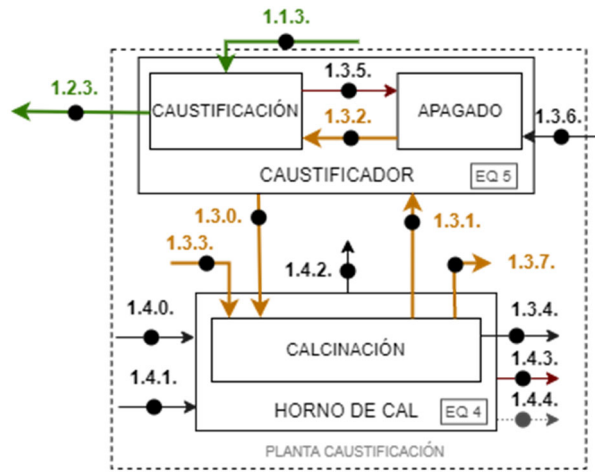


Figura 15. Esquema planta de calcinación

La reacción de apagado tiene lugar en un reactor químico, llamado *slaker*, a una temperatura de 99-105 °C en el que la cal se mezcla con el licor verde [10].

(e) Planta de caustificación: Horno de cal

El horno de cal consume gas natural (1.4.0.) para su funcionamiento. Este se quema con un **exceso de aire del 20%**. Se supone que el 100% del gas natural es CH_4 (74,87% de C y 25,13% de H) y su PCI es 48 MJ/kg. El gas natural suministran el combustible para lograr la alta temperatura (1200 °C requerida[10]). Los gases de combustión corren a contracorriente del flujo de cal. El diagrama del horno de cal se muestra en Figura 16.

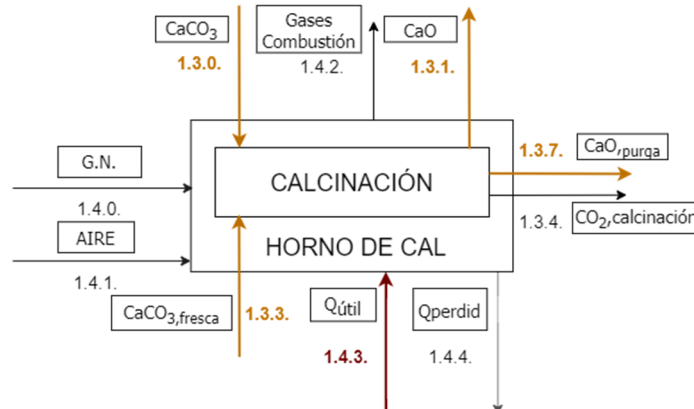


Figura 16. Diagrama de horno de cal de la fábrica de referencia

Para plantear el balance de energía del horno de cal, primero hay que conocer los flujos másicos de las distintas sustancias que participan en el este proceso. De nuevo, conociendo la relación molar entre Na_2CO_3 que entra al caustificador y CaCO_3 que sale hacia el horno de calcinación, según la reacción de caustificación (Ec. 39), se puede calcular el flujo $\dot{m}_{\text{CaCO}_3_{130}}$:

$$n_{\text{CaCO}_3_{130}} = n_{\text{Na}_2\text{CO}_3_{113}} \quad \text{Ec. 58}$$

Por tanto, el flujo masico $\dot{m}_{\text{CaCO}_3_{130}}$ se calcula:

$$\dot{m}_{\text{CaCO}_3_{130}} = n_{\text{CaCO}_3_{130}} \cdot PM_{\text{CaCO}_3} \quad \text{Ec. 59}$$

Se obtiene un flujo másico $\dot{m}_{\text{CaCO}_3_{130}} = 1287 \text{ t/d}$

Según la reacción de calcinación (Ec. 30), la relación molar existente entre CaO y CaCO_3 es:

$$n_{\text{CaO}}[131] = n_{\text{CaCO}_3}[133] \quad \text{Ec. 60}$$

Para el proceso de calcinación es necesario realizar un aporte de CaCO_3 fresca (1.3.3.) de manera continua. Para que no exista acumulación, también se realiza un purgado de CaO (1.3.7.). La cantidad de CaCO_3 que se aporte es igual a la cantidad de CaO que se purga:

$$n_{\text{CaCO}_3}[133] = n_{\text{CaO}}[137] \quad \text{Ec. 61}$$

La purga (p) de CaO a la salida del calcinador (1.3.7.) es de 3,5% del total de sólidos que se introducen en el mismo. La cantidad de CaO (1.3.7.) purgada se calcula:

$$n_{\text{CaO}}[137] = p \cdot (n_{\text{CaCO}_3}[130] + n_{\text{CaCO}_3}[133]) \quad \text{Ec. 62}$$

Se obtiene $\dot{m}_{130} = 1287 \text{ t/d}$, $\dot{m}_{131} = 721,1 \text{ t/d}$ $\dot{m}_{137} = 26,65 \text{ t/d}$ y $\dot{m}_{133} = 46,68 \text{ t/d}$

Para convertir CaCO_3 en CaO, es necesaria una temperatura de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ [15]. Para ello es necesario aportar calor al proceso. La energía producida por la combustión del gas natural como combustible del horno de cal (1.4.0.) será utilizada para la evaporación del agua y la calcinación del CaCO_3 .

Para el balance de energía producida durante la combustión del licor negro, los datos de presión y temperatura de entrada y salida de cada uno de los flujos se detallan en *Tabla 8*.

Tabla 8. Hipótesis para cálculo de energía durante la combustión en el horno de cal

Corriente	P [bar]	T [°C]	Ref
1.4.0. Entrada combustible gas natural	1	1200	[10]
1.4.1. Entrada aire de combustión	1	25	-
1.4.2. Salida gases combustión	1	180	-
1.3.0. Entrada CaCO_3	1	25	-
1.3.3. Entrada CaCO_3 fresca	1	25	-
1.3.1. Salida CaO	1	1100	[15]
1.3.7. Salida CaO(purga)	1	1100	[15]

Se supone que la entalpía de reacción calcinación y de evaporación es $\Delta H_{\text{calc}} = 178000 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$ y $\Delta H_{\text{vap}} = 2260 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ respectivamente.

Conociendo tanto los flujos másicos como los datos de la *Tabla 8*, para conocer la cantidad de combustible \dot{m}_{140} necesario, se plantea el balance de energía del horno de cal en *Ec. 63*:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{140} * PCI = & (\dot{n}_{CaCO_3(130)} + \dot{n}_{CaCO_3(133)}) \cdot \Delta H_{calc} + \dot{m}_{H_2O(130)} \cdot \Delta H_{vap} + \dot{m}_{CO_2(142)} \\ & \cdot Cp_{CO_2}(T_{142}) * (T_{142} - T_{ref}) + \dot{m}_{vapor142} \cdot Cp_{vapor}(T_{142}) \\ & \cdot (T_{142} - T_{ref}) + \dot{m}_{O_2(134)} \cdot Cp_{O_2}(T_{142}) \cdot (T_{142} - T_{ref}) + \dot{m}_{N_2(142)} \\ & \cdot Cp_{N_2}(T_{142}) \cdot (T_{142} - T_{ref}) + \dot{m}_{CaO(131)} \cdot C_{CaO}(T_{131}) \cdot (T_{131} - T_{ref}) \\ & + \dot{m}_{CaO(137)} \cdot C_{CaO}(T_{137}) \cdot (T_{137} - T_{ref}) \end{aligned} \quad Ec. 64$$

Se obtiene que se necesita una $\dot{m}_{140} = 114 \text{ t/d}$ y calor requerido 63,3 MW

La composición de los gases de combustión del horno de cal tanto de la calcinación como la combustión del gas natural se muestra en *Tabla 9*.

Tabla 9. Composición gases combustión horno de combustión

	t/d
CO ₂ , cal	586,5
CO ₂ , gn	312,7
O ₂ , horno cal	15,16
N ₂ , horno cal	50,4
H ₂ O, horno cal	63,99

4.3. Ciclo de potencia.

Para la obtención de la energía eléctrica necesaria para el funcionamiento de la fábrica se ha diseñado un ciclo de potencia con tres niveles de presión que utiliza el calor generado en las calderas de biomasa y de recuperación, *Figura 17*:

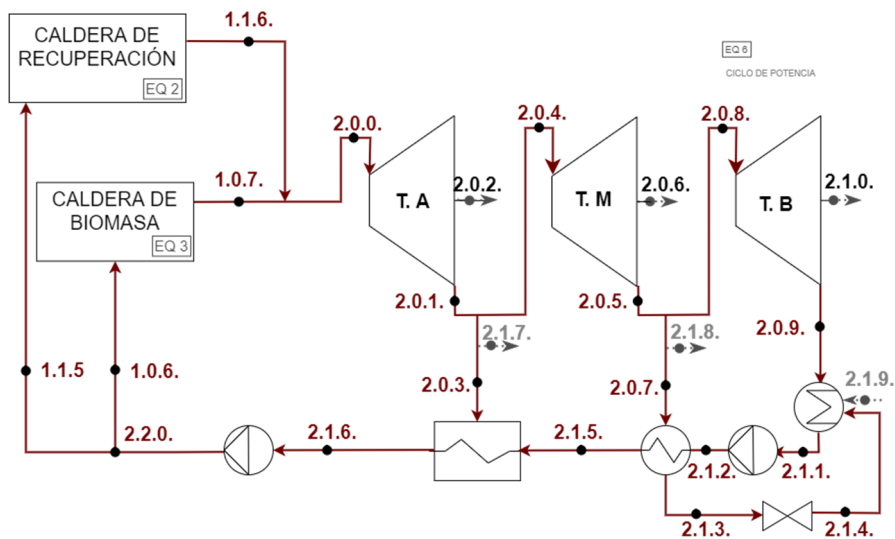


Figura 17. Ciclo de potencia planta producción de papel

La materia orgánica, biomasa en caldera de biomasa y licor negro en la de recuperación, se quema y produce calor. Este calor se recupera como vapor de alta presión (1.0.7.) y (1.1.6),

respectivamente. El calor recuperado en forma de vapor en ambas calderas es de 30239 t/d ($\dot{m}_{107} + \dot{m}_{116}$) en las condiciones recogidas en *Tabla 6*. Estos caudales máxicos de vapor de alta presión, se han calculado mediante las ecuaciones *Ec. 9* y *Ec. 52*. Se han obtenido unos caudales de vapor de $\dot{m}_{116} = 22030 \text{ t/d}$ y $\dot{m}_{107} = 8209 \text{ t/d}$

Este caudal de vapor alimenta a una turbina de vapor en tres secciones: turbina de alta presión (TA), turbina de media presión (TM) y turbina de baja presión (TB) con rendimientos isoentrópicos de $\eta_s = 0,85$. A la vez que se genera electricidad, se proporciona vapor a media y baja presión para los procesos de la fábrica. El vapor procedente de la planta de producción de papel (2.0.0.) entra al ciclo de potencia a 486°C y 84 bar. El vapor obtenido a 28 bar (2.0.1.) se bifurca de forma la mayor parte va directamente a la turbina de media presión (2.0.4.). El resto se utiliza para alimentar a la planta de evaporadores (2.1.7) y 15% para calentar agua de alimentación de las calderas en un calentador abierto (2.0.3). El vapor se expande en la turbina de media presión hasta 5 bar. A su salida se vuelve a dividir de forma que el 10% se destina al calentador cerrado (2.0.7.), otra se destina para alimentar etapas de la industria papelera a media presión (2.1.8.) y el resto se introduce a la turbina de baja presión (2.0.8.).

La cantidad de vapor total usada por la industria de papel (2.1.9.) es 19695,7 t/d [12], de los cuales, 6383,23 t/d se utilizan como vapor de media presión (2.1.7.) [12].

El vapor condensado (2.1.1.) se bombea hasta una presión intermedia (presión del desgasificador) para enviarlo al calentador cerrado (2.1.2.). Este vapor procede del condensador, cuya presión constante es de 0.09 bar. El condensado del calentador cerrado (2.1.3.) que, tras ser expandido, se inyecta al resto de flujo condensado en el condensador (2.1.4.).

A partir del vapor generado, tanto por la caldera de biomasa (1.0.7.) como por la caldera de recuperación (1.1.6.), los datos obtenidos del ciclo de potencia se muestran en *Tabla 10*:

Tabla 10. Estados del ciclo de potencia obtenidos de cálculos en software EES

Corriente	T[°C]	P[bar]	h [kJ/kg]	m [t/d]
2.0.0.	486	84	3360	30239
2.0.1.	337	28	3090	30239
2.0.3.	337	28	3090	4536
2.1.7.	337	28	990,4	6383
2.0.4.	337	28	3090	19320
2.0.5.	160,1	5	2768	19320
2.0.7.	160,1	5	2768	1932
2.1.8.	160,1	5	2768	13313
2.0.8.	160,1	5	2768	4075
2.0.9.	43,76	0,09	2253	4075
2.1.1.	43,77	0,09	403,4	25703
2.1.2.	98,87	28	425,6	25703
2.1.3.	160,1	5	183,3	1932
2.1.4.	43,76	0,09	183,3	1932
2.1.9.	43,76	0,09	183,3	19696
2.1.5.	146,8	28	619,9	25703
2.1.6.	230,1	28	990,4	30239
2.2.0.	295	84	1317	30239
1.1.5.	295	84	1317	22030
1.0.6.	295	84	1317	8209

Se obtiene una generación de electricidad (2.1.0.) de 190,7 MW.

4.4. Flujos másicos de la planta de referencia.

Teniendo en cuenta la información de flujos de entrada y de hipótesis de operación de cada uno de los equipos suministrada en las secciones anteriores, se ha procedido a simular la planta de referencia con el programa de resolución de ecuaciones EES (Engineering Equation Solver). Los resultados se pueden observar en *Tabla 11*.

Tabla 11. Resumen caudales proceso Kraft de la planta de producción de papel referencia obtenidos en simulación.

Corriente	Compuesto	P[bar]	T[°C]	Hum[%]	t/d EES
100	Biomasa	1	25	50	20014
101	Astillas	1	25	50	16812
110	LN diluido	1	170	85	36163
120	LN diluido	1	90	85	36163
111	H ₂ O,v	1	115	-	28931
112	LN conc	1	115	15	7233
114	Aire	1	200	-	37827
117	CO ₂	1	190	-	7493
117	H ₂ O,v	1	190	-	1912
117	O ₂	1	190	-	1463
117	N ₂	1	190	-	28898
117	SO ₂	1	190	-	3043
115	Agua líquida	84	295	-	22030
116	Vapor AP	84	486	-	22030
113	LV: Na ₂ S	-	843	-	1066
113	LV: Na ₂ CO ₃	-	843	-	1356
113	LV: Na ₂ SO ₄	-	843	-	123,9
123	LB	-	-	-	1711
123	LB: Na ₂ S	-	-	-	137,8
123	LB: NaOH	-	-	-	255,8
130	CaCO ₃	1	25	-	1287
134	CO ₂ calc	-	180	-	586,5
131	CaO	1	1100	-	721,1
133	CaCO ₃	1	25	-	46,68
140	Gas Natural	1	1200	-	114
141	Aire	1	25	-	-
142	CO ₂ gn	1	180	-	312,7
142	H ₂ O	1	180	-	63,99
142	O ₂	1	180	-	15,16
142	N ₂	1	180	-	50,38
104	Biomasa	1	25	50	3202
124	Biomasa	1	115	15	1884
105	Aire	1	150	-	11043
108	CO ₂	1	190	-	2869
108	H ₂ O,v	1	190	-	1141
108	O ₂	1	190	-	427,1
108	N ₂	1	190	-	8438

106	Agua líquida	84	295	-	8209
107	Vapor AP	84	486	-	8209

4.5. Balance de energía de la planta

Parte de la energía producida por la industria de papel se utiliza en sus propias operaciones: reducir humedad de astillas en unidad de preparación, cocción de astillas junto con licor blanco en digestores, y en la planta de evaporadores para concentrar el licor negro reduciendo su humedad. Estos consumos se muestran en *Tabla 12*.

Tabla 12. Consumos energéticos operaciones de la línea de pulpa [10]

Operación	Consumo térmico (t/d)	Consumo eléctrico (MW)
Ud. preparación	684,3	11,66
Cocción y O2	5881,3	11,3
Lavado	1231,2	3,65
Blanqueado	14,25	6,00

El calor producido tanto en la caldera de biomasa como en la caldera de recuperación (biomasa y licor negro, respectivamente), es recuperado en forma de vapor para producir electricidad y usarlo como vapor de proceso. La energía necesaria tanto para evaporar el agua como para calcinar el CaCO₃ procedentes del licor verde en el horno de cal se obtiene al quemar gas natural. Por tanto, en estos procesos no se consume energía producida en el ciclo de potencia de la planta.

En la *Tabla 13* se muestra el balance térmico de la planta estudiada.

Tabla 13. Resumen balance vapor planta de fabricación de papel.

Corriente	ETAPA/EQUIPO	Operación	Vapor [t/d]
097	UD PREPARACIÓN	Evaporar agua astillas	1486
080	DIGESTOR	Cocción astillas	8092
090	EVAPO	Bajar T ^a LN diluido	-2343
091	EVAPO	Evap agua LN diluido	6383,2
084	CALD RECUP	Precalentar aire	2662
116+107	CALD BIO+RECUP	Vapor generado	35283

5. Propuesta integrada

La propuesta planteada para la captura de emisiones de CO₂ de la planta de producción de papel estudiada es la integración de la tecnología de captura en postcombustión de ciclo de calcio. Este sistema permite separar el CO₂ de la corriente de los gases de combustión emitidos por la planta papelera y capturarlo mediante la reacción reversible de carbonatación con CaO y calcinación del CaCO₃ (Ec. 65).



En la Figura 18 se representa un esquema del sistema de captura propuesto:

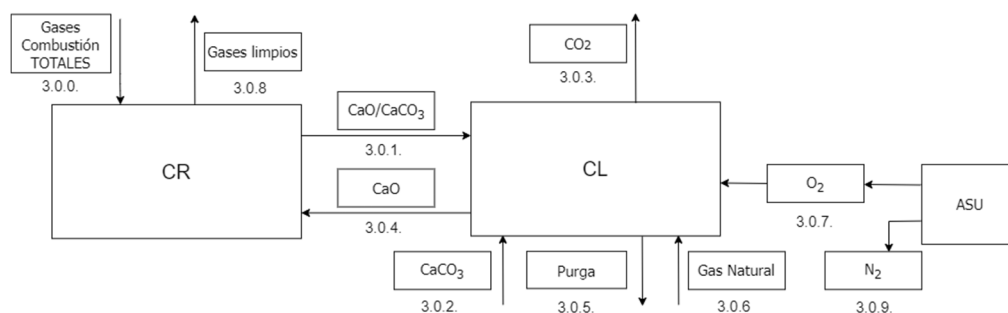


Figura 18. Esquema de sistema de captura de CO₂

Los gases de combustión que entran al carbonatador del sistema de captura de CO₂ (3.0.0.) son los obtenidos en la caldera de biomasa (1.0.8.), caldera de recuperación (1.1.7.) y en el horno de cal, calcinación (1.3.4.) y combustión del gas natural (1.4.2.). Su composición se ve en la Tabla 3, Tabla 7 y Tabla 9, respectivamente. Estos se ponen en contacto con una corriente de CaO (3.0.4.) y tras el tiempo necesario de contacto, reaccionan con el CO₂ (3.0.0.) dando lugar al CaCO₃(3.0.1.).

Al calcinador entra el flujo (3.0.1.) compuesto por el CaCO₃ (3.0.1.) y el CaO (3.0.1.) excedente que no ha reaccionado con el CO₂ (3.0.0.), para regenerar el CaO (3.0.4.) y generar una corriente de CO₂ puro (3.0.3.), invirtiéndose la reacción anterior, ocurrida en el carbonatador.

Recirculación de gases (3.0.9.) para regular temperatura del 20%.

La corriente (3.0.3.) será comprimida y transportada a almacenamiento permanente. La energía necesaria para la regeneración de CaO (3.0.4.) se aporta con la oxi-combustión de gas natural en el propio reactor de calcinación (3.0.6.). La combustión con oxígeno puro hace que se alcancen temperaturas de hasta 3500 °C, temperatura que no soportan los materiales utilizados normalmente. Esta temperatura se controla mediante la recirculación de parte de los gases (3.0.9.) de la salida del calcinador.

Dado que la capacidad de captura del CaO (3.0.4.) disminuye conforme aumentan los ciclos carbonatación-calcinación, se aporta una cantidad una corriente de CaCO₃ fresca (3.0.2.) de manera continua que es igual al purgado de CaO (3.0.5.). Los datos necesarios para el cálculo del sistema de captura de CO₂ se muestran en Tabla 14:

Tabla 14. Datos de sistema de captura de CO₂

Corriente	P [bar]	T [°C]
3.0.4. Entrada CaO regenerado a calcinador	1	925
3.0.1. Entrada CaCO ₃ a calcinador	1	625
3.0.2. Entrada CaCO ₃ fresca a calcinador	1	25
3.0.8. Salida gases limpios y CO ₂ no capt	1	625
3.0.3. Salida CO ₂ para comprimir	1	925
3.0.5. Salida purga CaO	1	925
3.0.6. Entrada gas natural	1	25
3.0.7. Entrada del O ₂ (ASU)	1	25
3.0.9. Entrada gases recirculados	1	925

Es sistema tiene una eficiencia de captura de CO₂ de $\eta_{CO_2}=90\%$ y una ratio molar a la entrada del reactor de carbonatación de $r_{CaO/CO_2} = 4$.

El porcentaje de composición, el flujo másico y la temperatura de entrada de cada uno de los gases de la corriente (3.0.0.) que entra al carbonatador están en la *Tabla 15*. El flujo másico total de esta corriente es $\dot{m}_{300} = 31227 \text{ t/d}$

Tabla 15. Composición corriente de entrada a carbonatador

Corriente		%	t/d	T[°C]
3.0.0.	CO ₂	36,07 %	11261	189,9
3.0.0.	O ₂	26,22 %	8188	189,9
3.0.0.	N ₂	22,95 %	7168	189,9
3.0.0.	H ₂ Ov	14,76 %	4610	189,9

La cantidad de CO₂ (3.0.0.) que entra al carbonatador condiciona la cantidad de sorbente regenerado CaO (3.0.4.) que se alimenta al reactor. Teniendo en cuenta la relación molar r , la cantidad de CaO (3.0.4.) se calcula, *Ec. 66*:

$$\frac{m_{CaO(304)}}{PM_{CaO}} = r_{CaO/CO_2} \cdot \frac{m_{CO_2(300)}}{PM_{CO_2}} \quad \text{Ec. 66}$$

Se obtiene $\dot{m}_{CaO_{304}} = 57397 \text{ t/d}$

La corriente CaCO₃ (3.0.1.) que sale del carbonatador se calcula teniendo en cuenta el CO₂ capturado, que depende de η_{CO_2} . Por tanto:

$$\frac{m_{CaCO_3(301)}}{PM_{CaCO_3}} = \frac{m_{CO_2(300)}}{PM_{CO_2}} \cdot \eta_{CO_2} \quad \text{Ec. 67}$$

Se obtiene $\dot{m}_{CaCO_3_{301}} = 23049 \text{ t/d}$

Del total de CaO que se introduce en el carbonatador (3.0.4.), en la reacción de carbonatación sólo se consume la cantidad de CO₂ capturado ($\frac{m_{CO_2(300)}}{PM_{CO_2}} \cdot \eta_{CO_2}$). Por tanto, la cantidad de CaO excedente que circula por la corriente (3.0.1.) es la que no reacciona con el CO₂ capturado, es decir:

$$\frac{m_{CaO(301)}}{PM_{CaO}} = \frac{m_{CaO(304)}}{PM_{CaO}} - \frac{m_{CO_2(300)}}{PM_{CO_2}} \cdot \eta_{CO_2} \quad \text{Ec. 68}$$

Se obtiene $\dot{m}_{CaO_{301}} = 5740 \text{ t/d}$

El CO₂ emitido a la atmósfera junto con el resto de gases de combustión procedentes de las calderas y el horno es aquel que no se captura con el sistema:

$$\frac{m_{CO_2(308)}}{PM_{CO_2}} = \frac{m_{CO_2(300)}}{PM_{CO_2}} \cdot (1 - \eta_{CO_2}) \quad Ec. 69$$

Se obtiene $\dot{m}_{CO_2(308)} = 1126 \text{ t/d}$

Además de este CO₂ emitido con los gases limpios que salen del carbonatador, hay que tener en cuenta el emitido en el calcinador al regenerar el CaO (3.0.4.) y el que se genera por la oxicomcombustión del gas natural. Este CO₂ saldrá por la corriente (3.0.3.):

$$\frac{m_{CO_2(303)}}{PM_{CO_2}} = \frac{m_{CaO(301)} + m_{CaO(302)}}{PM_{CaO}} + \frac{m_{CO_2,oxicomcombustión}}{PM_{CO_2}} \quad Ec. 70$$

Se obtiene $\dot{m}_{CO_2(303)} = 16256 \text{ t/d}$

La purga (p) de CaO a la salida del calcinador (3.0.5.) es de 1% del total de sólidos que se introducen en dicho reactor. La cantidad de CaO (3.0.5.) purgada se calcula:

$$\frac{m_{CaO(305)}}{PM_{CaO}} = \left(\frac{m_{CaO(301)}}{PM_{CaO}} + \frac{m_{CaCO_3(301)}}{PM_{CaCO_3}} \right) \cdot p \quad Ec. 71$$

Se obtiene $\dot{m}_{CaO(305)} = 287,9 \text{ t/d}$

Dado que la capacidad de sorción del CaO (3.0.4.) disminuye conforme aumentan los ciclos carbonatación-calcinación, se aporta una cantidad una corriente de CaCO₃ fresca (3.0.2.) de manera continua que es igual al purgado de CaO (3.0.5.).

La caliza fresca, CaCO₃ (3.0.2), es igual a la purga:

$$\frac{m_{CaCO_3(302)}}{PM_{CaCO_3}} = \frac{m_{CaO(305)}}{PM_{CaO}} \quad Ec. 72$$

Se obtiene $\dot{m}_{CaCO_3(302)} = 287,9 \text{ t/d}$

Una vez conocidos los flujos másicos que circulan por el sistema de captura y conocidas las temperaturas de cada una de ellos (Tabla 14), se plantean los balances de energía del sistema.

En el carbonatador, como la reacción de carbonatación es exotérmica, este proceso cede calor. Esta energía se calcula (Ec. 73):

$$E_{carb} = (\dot{m}_{CaO(301)} + \dot{m}_{CaCO_3(301)}) \cdot (\Delta H_{CR}) \quad Ec. 73$$

La energía que cede el carbonatador es $E_{carb} = -474 \text{ MW}$

En el calcinador, la energía que se necesita para la regeneración del sorbente la aporta el gas natural con su oxi-combustión (3.0.6.) en presencia de oxígeno puro (3.0.7.). El CO₂ producido durante la oxicomcombustión salen junto con el CO₂ producido durante la calcinación (3.0.3.).

Al igual que en el horno de cal, el combustible usado en la oxi-combustión es gas natural, considerando que es 100% CH₄ (74,87% de C y 25,13% de H) y su PCI es 48 MJ/kg. La oxicomcombustión se realiza con un exceso del 3% de oxígeno. El flujo de recirculación de los gases (3.1.0.) se considera un 20%.

La reacción que tiene lugar durante la combustión del gas natural es:



Dado que tanto $CaCO_3$ (3.0.2.) como el oxígeno (3.0.7.) y el gas natural para la combustión se introducen a la temperatura de referencia ($T_{ref} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), no aparecen en el balance de energía.

$$\begin{aligned} \dot{m}_{CH_4(306)} \cdot PCI = & (\dot{m}_{CaO(301)} + \dot{m}_{CaCO_3(301)}) \cdot (\Delta H_{CL}) + \dot{m}_{CO_2(303)} \cdot Cp_{CO_2}(T_{303}) \cdot \\ & (T_{303} - T_{ref}) + \dot{m}_{O_2(303)} \cdot Cp_{O_2}(T_{303}) \cdot (T_{303} - T_{ref}) + \dot{m}_{vapor(303)} \cdot Cp_{vapor}(T_{303}) \cdot \\ & (T_{303} - T_{ref}) + Cp_{CaO}(T_{301}) \cdot (T_{301} - T_{ref}) + 0,2 \cdot (\dot{m}_{CO_2(303)} \cdot Cp_{CO_2}(T_{303}) \cdot \\ & (T_{303} - T_{ref}) + \dot{m}_{O_2(303)} \cdot Cp_{O_2}(T_{303}) \cdot (T_{303} - T_{ref}) + \dot{m}_{vapor(303)} \cdot Cp_{vapor}(T_{303}) \cdot \\ & (T_{303} - T_{ref})) + \dot{m}_{CaO(301)} \cdot C_{CaO}(T_{301}) \cdot (T_{301} - T_{ref}) + \dot{m}_{CaO(304)} \cdot C_{CaO}(T_{304}) \cdot \\ & (T_{304} - T_{ref}) + \dot{m}_{CaO(305)} \cdot C_{CaO}(T_{305}) \cdot (T_{305} - T_{ref}) \end{aligned} \quad Ec. 75$$

Tras cálculos se necesitan $\dot{m}_{306} = 2185 \text{ t/d}$ de combustible. Calor generado por la quema del combustible: 1214 MW. Con este dato se puede calcular la cantidad de oxígeno puro a aportar por la unidad de separación de aire (ASU). Se obtiene $\dot{m}_{307} = 1496 \text{ t/d}$.

Hay que tener en cuenta el consumo energético asociado a la unidad de separación del aire (ASU) para la oxicomustión y asociado al sistema de compresión para el transporte del CO_2 capturado. Para ello, la energía necesaria para obtener el O_2 puro de una ASU convencional es 220kWh/t O_2 [1]. Conociendo \dot{m}_{307} la penalización energética es de 13,72 MW. Respecto a la compresión del CO_2 generado por la calcinación y quema de gas natural (3.0.3.), se eleva su presión hasta 100 bar (3.0.7.) para su transporte por tubería. Tomando como dato que el consumo para la compresión es de 90kWh/y CO_2 [3], la penalización energética por compresión de CO_2 es de 60,96 MW.

Los resultados obtenidos del ciclo de calcio instalado para capturar el CO_2 emitido por la industria papelera analizada se muestran en *Tabla 16*:

Tabla 16. Resultados implementación sistema de captura de CO_2

	Cantidad
\dot{m}_{gn} sistema captura (t/d)	2185
\dot{m}_{CO_2} emitido (t/d)	1126
% reducción CO_2 emitido	90
Pot. Auxiliar (MW)	74,68

6. Integración de calores

Tanto el calor cedido en del carbonatador (Q_1) procedente de la reacción endotérmica de carbonatación como el calor sensible disponible al enfriar las corrientes (3.0.8), (3.0.3.) y (3.0.5) que salen de la planta captura de CO_2 se van a aprovechar integrándolos en el ciclo Rankine de la planta industrial. La integración de la recuperación de calores en la de captura de CO_2 se ven en el esquema de la *Figura 19*:

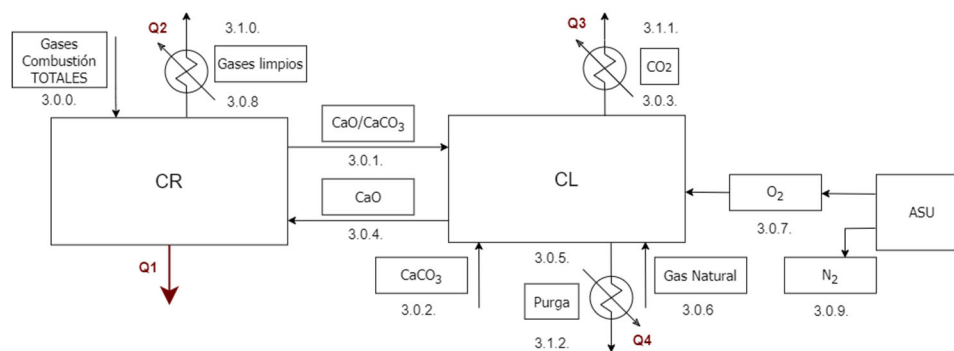


Figura 19. Esquema ciclo de captura de CO_2 con intercambiadores de calor

La descripción de cada uno de estos calores aprovechados se muestra en la Tabla 17.

Tabla 17. Descripciones de los calores aprovechados

Calor	Descripción
Q_1	Energía de carbonatación en CR
Q_2	Calor cedido por los gases limpios obtenidos de CR
Q_3	Calor cedido por el CO_2 obtenido de CL para comprimir
Q_4	Calor cedido por la purga de CaO en CL

Los calores disponibles se clasifican en tres niveles: alta temperatura ($T_A=500$ °C), media temperatura ($T_M=400$ °C) y baja temperatura ($T_B=200$ °C). La suma del calor de alta temperatura (Q_{TA}) y media temperatura (Q_{TM}) se denomina calor de recuperado de ciclo de captura (Q_{CC}). Se aporta a una caldera de recuperación 2, que genera vapor vivo (4.0.2) y recalienta el vapor del ciclo a media presión (4.0.7). El calor recuperado a baja temperatura (Q_{TB}) se utiliza para suministrar calor de proceso a distintos puntos de la industria papelera.

Para la primera etapa, la variación de temperatura es desde la temperatura de salida de cada una de las corrientes de la planta de captura de CO_2 hasta T_A (Ec. 76):

$$Q_{TA_i} = \dot{m}_i \cdot Cp_i \cdot (T_{salida} - T_A) \quad \text{Ec. 76}$$

Para la segunda etapa, la variación de temperatura es desde T_A hasta T_M (Ec. 77):

$$Q_{TM_i} = \dot{m}_i \cdot Cp_i \cdot (T_A - T_M) \quad \text{Ec. 77}$$

Por último, para conocer el calor residual que queda, la variación de temperatura es desde T_M hasta T_B (Ec. 78):

$$Q_{disp_i} = \dot{m}_i \cdot Cp_i \cdot (T_M - T_B) \quad \text{Ec. 78}$$

Los calores obtenidos tras aplicar estas ecuaciones para cada una de los calores descritos en *Tabla 17*, se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 18. Calores que aporta la planta de captura de CO₂ y que se van a integrar en el proceso industrial

Corriente	Q _{TAi} [MW]	Q _{TMi} [MW]	Q _{dispi} [MW]
-	474	-	-
3.0.8.	40,69	31,64	60,76
3.0.3.	98,11	22,81	44,41
3.0.5.	0,94	0,22	0,44
TOTAL	613,7	54,7	105,61

El calor $Q_{TA,1}$ es la energía de carbonatación calculada en Ec. 73. La suma de los calores totales a alta y media temperatura es el calor recuperado de ciclo de captura (Q_{CC}) que se aporta a la caldera de recuperación 2 (Ec. 79):

$$Q_{CC} = Q_{TA_{total}} + Q_{TM_{total}} \quad \text{Ec. 79}$$

Se recupera un total de $Q_{CC} = 668,4 \text{ MW}$.

$Q_{TA,total}$ se recupera en forma de vapor (4.0.2.), $Q_{TM,total}$ se utiliza para recalentar el vapor procedente de la turbina de AT (4.0.7.) en la caldera de recuperación 2 y el calor residual $Q_{disp,total}$ se utiliza para precalentar el aire que entra a las calderas de biomasa y recuperación del proceso industrial analizado.

Conociendo el calor total aportado a alta temperatura ($Q_{TA,total}$) a la caldera de recuperación 2, para conocer el calor recuperado en forma de vapor (\dot{m}_{402}) que se obtiene se plantea el balance de energía en Ec. 80:

$$Q_{TA_{total}} = \dot{m}_{402}(h_{402}(T_{402}) - h_{401}(T_{400})) \quad \text{Ec. 80}$$

Se obtiene un caudal $\dot{m}_{402} = 25976 \text{ t/d}$.

Al ciclo Rankine se ha añadido una caldera de recuperación (Eq.7 y Eq. 8). En la caldera de recuperación 2, se recupera el calor $Q_{TA,total}$ en forma de vapor vivo en condiciones de entrada a la turbina de alta \dot{m}_{402} . En esta misma caldera, se recaliente el flujo de vapor obtenido de la turbina de alta presión (\dot{m}_{402}) con $Q_{TM,total}$. Este nuevo ciclo se describe en Figura 20.

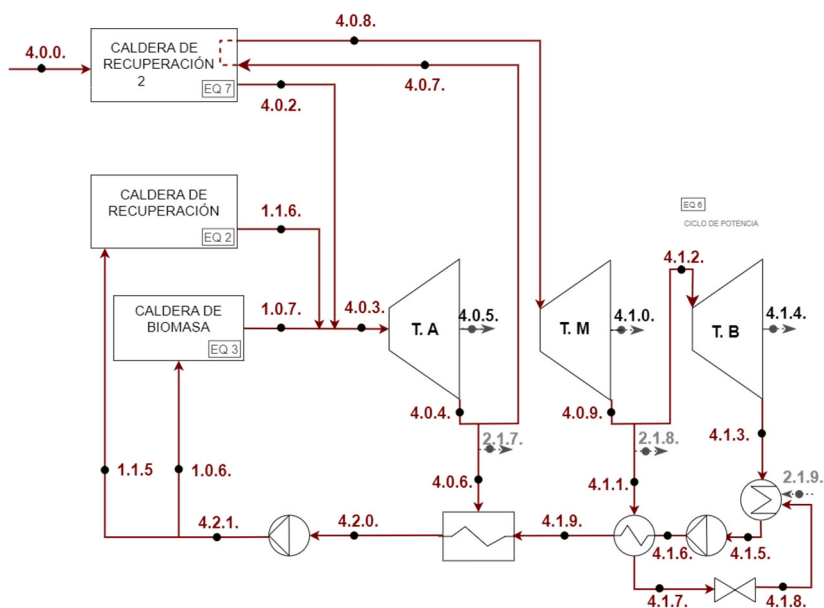


Figura 20. Ciclo de potencia planta producción de papel con integración de calores.

Sumando el vapor recuperado (4.0.2.) a los generados por la caldera de biomasa (1.0.7.) y la caldera de recuperación (1.1.6.), los datos obtenidos en el ciclo de potencia se muestran en *Tabla 19*:

Tabla 19. Estados del ciclo de potencia con integración de calor obtenidos de cálculos en software EES

Corriente	T[°C]	P[bar]	h [kJ/kg]	m [t/d]
4.0.3.	486	84	3360	56215
4.0.4.	337	28	3090	56215
4.0.6.	337	28	3090	8432
2.1.7.	337	28	3090	6383
4.0.7.	337	28	3090	41399
4.0.8.	386,4	28	3090	41399
4.0.9.	197,5	5	2850	41399
4.1.1.	197,5	5	2850	4140
2.1.8.	197,5	5	2850	13313
4.1.2.	197,5	5	2850	23947
4.1.3.	43,76	0,09	2315	23947
4.1.5.	43,76	0,09	371,8	47782
4.1.6.	92,3	28	388,8	47782
4.1.7.	197,5	5	183,3	4140
4.1.8.	43,76	0,09	183,3	4140
2.1.9.	43,16	0,09	183,3	19696
4.1.9.	146,8	28	619,9	47782
4.2.0.	230,1	28	990,4	56215
4.2.1.	295	84	1317	56215
1.1.5.	295	84	1317	22030
1.0.6.	295	84	1317	8209
4.0.0.	295	84	1317	25976

Se obtiene una generación de electricidad (4.1.4.) de 493,4 MW.

7. Comparación de resultados

En este apartado se comparan tanto el balance de CO₂ como el eléctrico de los dos casos calculados estudiados: industria papelera sin y con planta de captura de CO₂ integrado. Los resultados del balance de CO₂ de ambos casos se recogen en la siguiente *Tabla 20*. En esta se muestran las toneladas diarias del CO₂ generado, emitido, capturado y evitado.

Tabla 20. Comparación balance de CO₂ industria papelera sin y con sistema de captura implantado

	SIN CAPTURA CO ₂	CON CAPTURA DE CO ₂	Ud.
CO₂ GENERADO PLANTA PAPEL:	11261,2	11261,2	t/d
Caldera recuperación	7493	7493	t/d
Caldera biomasa	2869	2869	t/d
Horno de cal	899,2	899,2	t/d
CO₂ GENERADO PLANTA CAPTURA:	-	6120,9	t/d
CO₂ GENERADO TOTAL:	11261,2	17382,1	t/d
CO₂ EMITIDO	11261,2	1126,1	t/d
CO₂ CAPTURADO:	-	16256	t/d
Calcinación de caliza del carbonatador	-	10135,1	t/d
Calcinación caliza fresca	-	126,9	t/d
Oxi-combustión gas natural	-	5994	t/d
CO₂ EVITADO:	-	10135,1	t/d

En el caso de la planta de fabricación de papel sin integración de captura de CO₂, los focos de generación son: la caldera de recuperación, la de biomasa y el horno de cal. El CO₂ total generado en esta planta es el mismo que la que se emite.

Cuando se ha integrado el sistema de captura de CO₂ a la industria papelera las emisiones totales generadas han aumentado. Estas son la suma del CO₂ emitido más el capturado. El CO₂ emitido es la cantidad de CO₂ que la planta de captura no ha sido capaz de absorber debido a su rendimiento. El CO₂ capturado, es decir, generado no emitido, es la cantidad de CO₂ generado durante la calcinación tanto de caliza procedente del carbonatador como la caliza fresca aportada al reactor, así como el generado por la reacción de oxi-combustión de gas natural. En este segundo caso, el CO₂ evitado es la cantidad de CO₂ generado en la planta de papel menos el CO₂ emitido con la integración de la planta de captura. Todo esto se puede ver de una manera gráfica en la *Figura 21*.

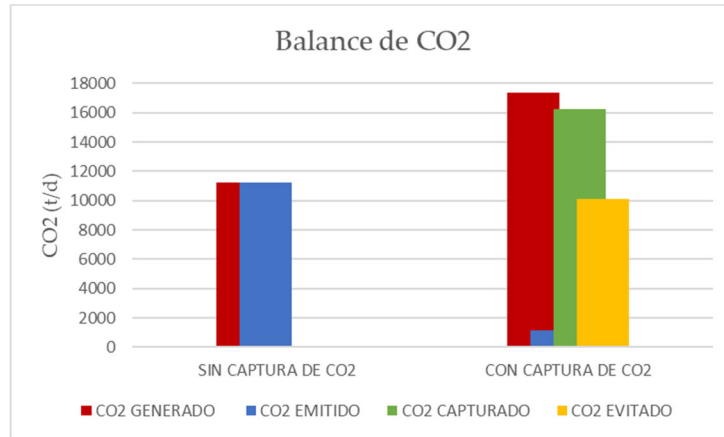


Figura 21. Gráfica balance de CO2 comparando sin y con planta de captura

Los resultados del balance de potencia sin integración de calor residual de los dos casos de estudio están en la *Tabla 21*, en la que se indica la potencia total generada, la potencia consumida por los principales equipos de la planta de papel y de la planta de captura y el consumo de combustible fósil.

Tabla 21. Balance de potencia comparando proceso industrial sin y con captura de CO₂ sin integración de calor residual.

	SIN CAPTURA CO ₂	CON CAPTURA DE CO ₂	Ud.
GENERACIÓN DE POTENCIA:	190,70	190,7	MW
CONSUMO PLANTA PAPEL:			
Ud. Preparación	11,66	11,66	MW
Cocción y O ₂	11,30	11,3	MW
Lavado	3,65	3,65	MW
Blanqueado	6,00	6,00	MW
Evaporación	5,98	5,98	MW
Cadera de recuperación	14,21	14,21	MW
Horno de cal	4,00	4,00	MW
Caldera de biomasa	2,95	2,95	MW
CONSUMO PLANTA CAPTURA CO₂:			
Compresión CO ₂	-	60,96	MW
Separación O ₂ ASU	-	13,72	MW
CONSUMO TOTAL:	59,75	134,43	MW
CONSUMO COMBUSTIBLE FÓSIL:			
Horno cal planta papel	114	114	t/d
Calcinador planta captura CO ₂	-	2185	t/d
CONSUMO TOTAL:	114	2299	t/d

La planta de papel genera una potencia total de 190,70 MW, de la que sólo el 31,3% es consumida por los equipos principales durante la fabricación del papel. En el único equipo que utiliza un combustible fósil es en el horno de cal, una cantidad de 114 toneladas diarias.

Con la integración de la planta de captura de CO₂ la potencia consumida aumenta considerablemente. Sólo la separación de oxígeno puro en la unidad ASU para la oxi-combustión y la compresión del CO₂ capturado supone un 55,6% el consumo total, consumiendo un total de 134,43 MW. La potencia generada con el calor recuperado es suficiente para abastecer a las dos plantas. La necesidad de aportar grandes cantidades de O₂ durante la oxi-combustión va ligado al consumo intensivo de combustible fósil en el calcinador. En este caso la cantidad total de combustible fósil es de 2299 toneladas diarias.

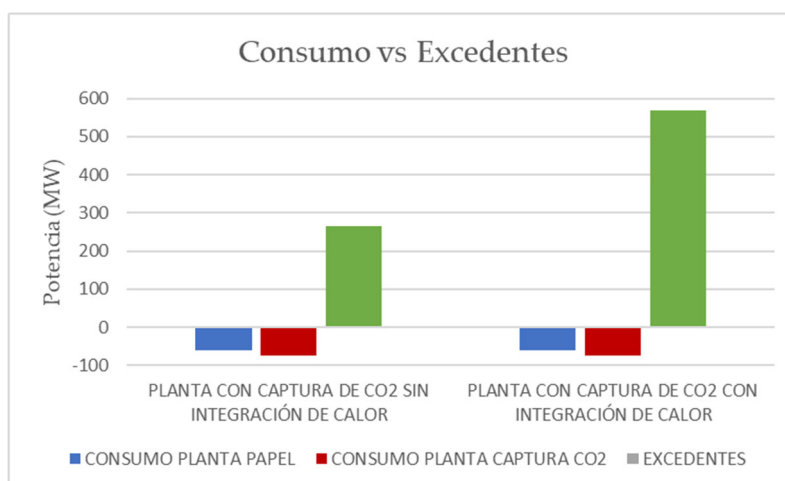


Figura 22. Consumo vs excedentes con planta de captura de CO₂ sin y con integración de calor residual.

En cambio, al aprovecharse la energía liberada en la planta de captura para la regeneración de calor vivo y recalentamiento hace que la potencia generada aumente hasta 493,4 MW. Con esto y siendo el consumo total de la planta de papel con captura de CO₂ de 134,43MW, quedaría el 72,8% de potencia generada sin aplicar en la industria (excedentes). En la Figura 22 se puede apreciar el aumento de excedentes.

8. Conclusiones

Como se ha expuesto en este trabajo, el objetivo del mismo ha sido el análisis de las principales fuentes de emisiones de CO₂ generadas en el ciclo Kraft de la industria papelera y la implementación de un sistema de captura con la tecnología Ca-looping para reducirlas, además de la evaluación del consumo energético de este sistema y la integración del calor disponible.

En el ciclo Kraft de la industria papelera se han emitido un total de 3941420 toneladas anuales de CO₂, de las cuales el 97,2% son biogénicas. A pesar de ser una industria intensiva energéticamente, el calor generado durante el proceso se recupera tanto en la caldera de recuperación como en la de biomasa generando una potencia de 190,7 MW.

Con el sistema de captura de CO₂ post-combustión implementado se ha conseguido evitar 3547285 CO₂ toneladas anuales, reduciendo las emisiones hasta 394135 toneladas anuales (el 10% del caso inicial). Por el contrario, la penalización energética de captura es alta. La unidad ASU y la compresión del CO₂ capturado suponen el 55,6% de la potencia total consumida. Con la integración del calor generado en la planta de captura de CO₂ en la central térmica, se consigue generar 302,7 MW más.

En conclusión, a pesar de ser una industria que emite grandes cantidades de CO₂ a la atmósfera y que es energéticamente intensiva opera en la mayor parte con biocombustibles y por ende la mayor parte de las emisiones son biogénicas. El calor generado durante en las calderas se recupera utilizándose tanto para abastecer a otros procesos de la fábrica como para generar potencia en la central térmica.

Con este trabajo ha quedado demostrado que la integración del ciclo de captura de CO₂ con la tecnología Ca-looping puede reducir las emisiones de la planta papelera un 90% y que, a pesar de tener una penalización energética alta, con la integración del calor generado en la planta de captura para la generación de vapor vivo y recalentamiento del mismo se puede aumentar la potencia generada equilibrando la penalización incluso aumentar considerablemente el excedente de potencia.

Para futuras líneas de trabajo, este proyecto podría continuar integrando otras tecnologías de captura CO₂ existentes o experimentales para este tipo de industria o un análisis económico en el que se comparen los costes que suponen la integración de cada una de las tecnologías. Para optimizar la recuperación energética también se podría realizar un análisis Pinch integrando los calores residuales y calculando la red de intercambio que se necesitaría.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Martínez, Ca looping, 2011.
- [2] CEPI, The Forest Fibre Industry - 2050 Roadmap to a low-carbon bio-economy, (2011). <http://www.unfoldthefuture.eu/uploads/CEPI-2050-Roadmap-to-a-low-carbon-bio-economy.pdf>.
- [3] I.E. Agency, International Energy Agency (IEA), (n.d.). <https://www.iea.org/>.
- [4] P. y C. ASPAPEL, Asociación Española de Fabricantes de Pasta, Agenda Sectorial - Industria Papelera, (2018) 44. http://www.aspapel.es/sites/default/files/publicaciones/doc_513_agenda_sectorial_industria_papelera_0.pdf.
- [5] MetsäFibre, www.metsafibre.com, (n.d.). <https://www.metsafibre.com/en/about-us/Production-units/Bioproduct-mill/Pages/default.aspx>.
- [6] H. Kuparinen K, Vakkilainen EK, Analysis on fossil fuel-free operation in a northern pulp and paper mill, Proceeding Int. Chem. Recover. Conf. (2017).
- [7] F. Márquez-Montesino, T. Cordero-Alcántara, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez-Jiménez, Estudio del potencial energético de biomasa de, *Pinus Caribaea*. (2001) 83–89.
- [8] P. Fernandez Diez, XXVII. Recuperación de productos y calor en la industria papelera, in: *Cent. Térmicas*, 2008: pp. 755–797. <http://es.libros.redsauce.net/index.php?folderID=3>.
- [9] P. Hamaguchi, M., Vakkilainen, E., and Ryder, Publication II: The impact of lignin removal on the dimensioning of eucalyptus pulp mills., 2011.
- [10] Y. Chandra, ALKALINE PULPING: DEADLOAD REDUCTION STUDIES IN CHEMICAL RECOVERY SYSTEM, 2004. <https://doi.org/10.1002/9783527678679.dg11859>.
- [11] B. TRAN, Honghi, N.; BAIR, Charles, M.; McBROOM, Robert, INCREASING CAUSTICIZING EFFICIENCY OF ALKALINE PULPING LIQUOR BY BORATE ADDITION, 2001.
- [12] K. Kuparinen, Transforming the chemical pulp industry - From an emitter to a source of negative CO2 emissions, 2019. <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-335-423-4>.
- [13] E. Vakkilainen, A. Kivistö, Fossil Fuel Replacement in the Pulp Mills, 2008.
- [14] C.L. Verrill, Evaporation principles and black liquor properties, TAPPI Kraft Recover. Course 2007. 1 (2007) 151–170.
- [15] S. Kähkönen, Energy Efficiency of Finnish Forest Industry, Master's Thesis. (2019) 96.