

POLIGENERACIÓN A PARTIR DE CARBÓN Y BIOMASA MEDIANTE LA SÍNTESIS DE  
FISCHER-TROPSCH

DANIEL FELIPE RODRÍGUEZ VALLEJO

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

MAESTRÍA EN SISTEMAS ENERGÉTICOS

MEDELLÍN

2013

POLIGENERACIÓN A PARTIR DE CARBÓN Y BIOMASA MEDIANTE LA SÍNTESIS DE  
FISCHER-TROPSCH

DANIEL FELIPE RODRÍGUEZ VALLEJO

Trabajo de grado para optar al título de magister en sistemas energéticos

Asesora

ERIKA ARENAS CASTIBLANCO

PhD, MSc, IQ

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

MAESTRÍA EN SISTEMAS ENERGÉTICOS

MEDELLÍN

2013

A mis padres Diego y Emilce, quienes con su amor, apoyo e incondicionalidad han hecho posible que este hoy sea una realidad.

## **AGRADECIMIENTOS**

Le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado durante todo mi proceso de formación, por rodearme de personas maravillosas que han brindado a mi vida experiencias y enseñanzas que me han dado fortaleza y sabiduría para sobreponerme a los momentos difíciles y también felicidad para disfrutar de lo bello y hermoso que es esta aventura de vivir.

Agradezco de manera muy especial a la Universidad Pontificia Bolivariana, quien por intermedio de su programa de pasantías de investigación, me brindó la posibilidad de realizar esta maestría y contribuir a mi formación investigativa en el grupo de Energía y Termodinámica.

Expreso mis más sinceros agradecimientos a la Doctora Erika Arenas por aceptarme para realizar esta tesis de maestría bajo su dirección. Su disponibilidad, confianza en mi trabajo, apoyo y capacidad para guiar mis ideas fueron fundamentales para la culminación de este trabajo.

Quiero expresar también, mis agradecimientos a Carlos Bustamante y a Alan Hill por los consejos y asesorías brindadas a lo largo de la elaboración del trabajo. Finalmente, agradezco a los profesores del programa y a todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron a la culminación de este trabajo de grado.

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	7
1. SINTESIS DE FISCHER-TROPSCH .....	3
1.1. MATERIAS PRIMAS .....	3
1.1.1. Fuentes de Carbono Sólidas .....	4
1.2. GASIFICACIÓN .....	5
1.2.1. Historia.....	5
1.2.2. Proceso de Gasificación.....	7
1.3. LIMPIEZA Y ACONDICIONAMIENTO DEL GAS DE SÍNTESIS .....	9
1.3.1. Conversión WGS .....	9
1.3.2. Remoción del Gas Ácido .....	10
1.4. SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH .....	14
1.4.1. Definición .....	14
1.4.2. Mecanismo de Reacción .....	16
1.4.3. Selectividad y Probabilidad de Crecimiento .....	17
1.4.4. Condiciones de Operación .....	20
1.4.5. Reactores para la Síntesis de Fischer-Tropsch.....	22
1.5. CIRCUITO DEL GAS FISCHER-TROPSCH .....	27
1.5.1. Configuraciones del Circuito del Gas .....	27
1.5.2. Enfriamiento y Separación del Crudo Sintético.....	28
1.6. REFINACIÓN DEL PROCESO FISCHER-TROPSCH .....	30
1.7. GENERALIDADES DEL PROCESO FISCHER-TROPSCH .....	33
1.7.1. Situación Actual del Proceso Fischer-Tropsch .....	34
1.7.2. Aspectos Ambientales.....	35
2. POTENCIAL DE DEMANDA DE COMBUSTIBLE DIESEL.....	36
2.1. ANÁLISIS DE LA PRODUCCIÓN Y DEMANDA DE COMBUSTIBLE DIESEL EN COLOMBIA .....	37
2.2. POTENCIAL DE LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES FT A PARTIR CARBÓN Y BIOMASA EN COLOMBIA.....	39
3. DISEÑO Y SIMULACIÓN DEL PROCESO .....	43
3.1. DISEÑO DEL PROCESO .....	43

3.1.1.	Capacidades de Planta.....	44
3.1.2.	Diagrama de Bloques del Proceso.....	44
3.1.3.	Materias Primas.....	45
3.1.4.	Modelo Termodinámico.....	46
3.2.	GASIFICACIÓN .....	48
3.3.	LIMPIEZA Y ACONDICIONAMIENTO DEL GAS DE SÍNTESIS. ....	53
3.4.	REACCIÓN FT .....	55
3.5.	RECUPERACIÓN Y REFINAMIENTO DEL CRUDO SINTÉTICO .....	60
3.5.1.	Circuito del Gas y Recuperación del Crudo Sintético.....	60
3.5.2.	Refinamiento.....	62
3.5.3.	Proceso .....	64
3.6.	INTEGRACIÓN ENERGÉTICA .....	65
3.7.	CAPTURA DE CO <sub>2</sub> .....	67
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	69
4.1.	GASIFICACIÓN .....	69
4.2.	SÍNTESIS FT.....	72
4.3.	RECUPERACIÓN Y REFINAMIENTO DEL CRUDO SINTÉTICO .....	75
4.4.	RESULTADOS GLOBALES DE LOS BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA .....	78
4.5.	CONCLUSIONES .....	85
	BIBLIOGRAFÍA .....	87
	APENDICE A.....	92
	APENDICE B .....	95

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Capacidad mundial de gasificación. ....	6
Figura 1.2. Tipos de gasificadores, a) lecho fijo, b) lecho fluidizado, c) flujo de arrastre.....	8
Figura 1.3. Capacidades de los solventes físicos y químicos.....	12
Figura 1.4. Paso de iniciación de cadena en la síntesis FT. ....	17
Figura 1.5. Proceso de crecimiento gradual de la síntesis FT.....	18
Figura 1.6. Distribución de productos de la síntesis FT acorde con el modelo ASF. ....	19
Figura 1.7. Efecto de la variación de la relación $H_2/CO$ en la distribución de productos FT..	22
Figura 1.8. Tecnologías de reactores FT utilizadas industrialmente .....	24
Figura 1.9. Configuraciones del circuito del gas: a) abierta y b) cerrada. ....	28
Figura 1.10. Fracciones de productos obtenidas por enfriamiento gradual en la etapa de recuperación del crudo sintético FT a baja temperatura .....	29
Figura 2.1. Histórico de consumo de combustibles en Colombia .....	38
Figura 2.2. Histórico de producción de combustibles en Colombia .....	39
Figura 2.3. Histórico en los precios del crudo, gas natural y carbón (US \$ por tonelada de crudo equivalente) .....	40
Figura 3.1. Diagrama de bloques del proceso FT. ....	45
Figura 3.2. Esquema de gasificación del proceso. ....	49
Figura 3.3. PFD de la zona de gasificación de la síntesis FT.....	54
Figura 3.4. PFD zona de limpieza y acondicionamiento de la síntesis FT. ....	56
Figura 3.5. Reactor de suspensión burbujeante .....	59
Figura 3.6. PFD zona de reacción del proceso FT. ....	61
Figura 3.7. Zona de recuperación y refinamiento del proceso FT. ....	66
Figura 4.1. Variación de los productos WGS y de la conversión del gas de síntesis con la relación molar $H_2/CO$ . ....	74
Figura 4.2. Variación de la probabilidad de cadena a con la relación molar $H_2/CO$ .....	75
Figura 4.3. Gradientes de temperatura entre las etapas del proceso de conversión de carbón a líquidos utilizando la síntesis FT a alta temperatura.....	79
Figura 4.4. Variación de la eficiencia del ciclo Brayton con la presión de salida del compresor.....	82

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Composición de diferentes materias primas fuentes de carbono en base libre de humedad y minerales.....	4
Tabla 1.2. Procesos comerciales para la remoción de gases ácidos.....	11
Tabla 1.3. Influencia de las condiciones de operación en la selectividad de los productos FT. ....	21
Tabla 1.4. Especificación de la norma E590:2004 de combustible diesel para regiones con clima templado.....	32
Tabla 3.1. Propiedades del carbón de la zona Antioqueña y antiguo Caldas y aserrín de pino. ....	46
Tabla 3.2. Constantes del modelo cinético. ....	58
Tabla 3.3. Propiedades del catalizador FT basado en Fe. ....	58
Tabla 4.1. Comparativo en la gasificación de carbón. ....	70
Tabla 4.2. Resultados de la simulación de la etapa de gasificación.....	71
Tabla 4.3. Comparativo de las composiciones del producto del proceso LTFT. ....	73
Tabla 4.4. Fracciones obtenidas en la recuperación y separación del crudo sintético FT.....	76
Tabla 4.5. Comparativo de las fracciones obtenidas en la etapa de refinamiento FT. ....	78
Tabla 4.6. Consumos y producción de energía del proceso de poligeneración mediante la síntesis FT.....	81
Tabla 4.7. Comparativo de la etapa de generación de energía eléctrica. ....	83
Tabla 4.8. Sumario de los balances de materia y energía realizados para los casos considerados en el presente trabajo. ....	84



## RESUMEN

En el presente trabajo de grado se realiza un análisis y evaluación técnica de la simulación del proceso de poligeneración a partir de carbón y biomasa mediante la síntesis de Fischer-Tropsch (FT), el cual tiene como productos principales combustible diesel, nafta y energía eléctrica. Así mismo, se considera la captura del CO<sub>2</sub> generado en las diferentes etapas del proceso, las cuales comprenden: 1) generación del gas de síntesis mediante gasificación de carbón y biomasa, 2) limpieza y acondicionamiento del gas de síntesis, 3) reacción FT y 4) recuperación y refinamiento del crudo sintético a los productos deseados.

En el primer capítulo se da una descripción detallada de los principios que rigen cada una de las etapas que componen el proceso, así como la presentación general del proceso FT, sus inicios, materias primas necesarias para su implementación y situación actual en el contexto internacional y nacional. En el segundo capítulo se presenta un panorama de la actualidad del petróleo y el carbón, seguido de un análisis del consumo y demanda de los combustibles líquidos en el país y del potencial de aplicación de la síntesis FT en la producción de diesel utilizando materias primas colombianas. El capítulo 3 incluye las condiciones y suposiciones utilizadas para simular las operaciones unitarias necesarias en el proceso de poligeneración mediante la síntesis FT. A partir de las simulaciones, se establecen los consumos de materias primas y las cantidades de productos generados. En el cuarto capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos a partir de la simulación del proceso. Finalmente, el quinto capítulo, incluye las conclusiones derivadas del estudio, así como algunas recomendaciones referentes a los retos en investigación y desarrollo del proceso FT identificados en este trabajo.

**PALABRAS CLAVE:** Fischer-Tropsch, carbón a líquidos, combustibles sintéticos, gas de síntesis, licuefacción indirecta.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente el sector transporte demanda el 27.5 % del consumo total energético primario mundial [1], [2], de este porcentaje, el 94% proviene de productos derivados del petróleo. [2], [3] Sin embargo, incrementos en el precio del crudo, inseguridad en su suministro, problemas ambientales, volatilidad política y desequilibrios geopolíticos entre los mayores productores y los grandes consumidores plantean interrogantes sobre la seguridad energética (especialmente en el sector transporte) y la estabilidad social de las regiones [4–8]. Esto promueve la búsqueda y la incursión en la canasta energética de combustibles alternativos a los derivados del petróleo.

Contrariamente, el carbón no se encuentra sometido a inestabilidades en su precio y suministro. Colombia, cuenta actualmente con 6667.7 Mt y 4571 Mt de reservas medidas e indicadas respectivamente y de acuerdo al ritmo de explotación actual, estas reservas garantizan más de 250 años de producción contra 8.1 años del petróleo. En el 2010, la producción total de carbón fue de 74,3 Mt representando el 1.44% del PIB nacional y de las cuales, el 91.66 % se exportaron al mercado internacional [9], [10]. Aunque el carbón ha realizado un aporte relevante al desarrollo y expansión económica del país y le ha dado un rol trascendental como exportador, estos beneficios podrían mejorarse sustancialmente si se empleara este mineral para la obtención de productos de mayor valor agregado (carbón activado, grafito, fertilizantes, químicos, combustibles líquidos y gaseosos, nanotubos, fibras de carbón, entre otros) en el mercado internacional y nacional que generen dinámicas económicas alrededor de una industria refinadora de carbón, en lugar de obtener dividendos derivados de su exportación y comercialización cruda exclusivamente [10], [11]. Por otra parte, la biomasa es otro recurso energético alternativo que podría utilizarse para satisfacer futuras demandas energéticas de diversos sectores, ya que es renovable, no acarrea los problemas ambientales asociados al uso de los combustibles fósiles como CO<sub>2</sub> (efecto invernadero) y SO<sub>2</sub> (lluvia ácida), se encuentra distribuida globalmente y no plantea riesgos para la seguridad alimentaria (cuando se utiliza biomasa de segunda generación) [12], [13]. En Colombia, entre un 10 y 20% de la producción de la madera de explotación forestal se convierte en aserrín y otros desechos, los cuales se emplean en combustión, generando gases NO<sub>x</sub> o simplemente las empresas acarrear el costo de su disposición. El aprovechamiento de los residuos agroindustriales permitiría valorizar los procesos globales, generando así ingresos y empleos que derivarían en el

autosostenimiento de la agroindustria [14]. Se ha demostrado que la gasificación de la biomasa es más eficiente que su combustión ya que el gas de síntesis generado podría utilizarse para la obtención de productos de mayor valor agregado como los combustibles líquidos [15].

La síntesis de Fischer-Tropsch (FT) ofrece la posibilidad de monetizar y dar valor agregado a las reservas de carbón y residuos agroindustriales a través de la producción de combustibles líquidos. Lo anterior, considerando que la producción y consumo de combustible diesel en Colombia al año 2009 fue de 73116 bpd y 98545 bpd respectivamente [9], lo cual evidencia un déficit en el autosostenimiento y precisa su importación para abarcar la demanda no satisfecha, esto representa un mercado potencial para los combustibles FT.

Los combustibles líquidos Fischer-Tropsch exhiben calidades excepcionales en términos de contenido de hidrógeno, uniformidad molecular, puntos de fusión, características de combustión, contenidos de azufre y diversidad de materias primas para su implementación. Además, estos pueden transportarse empleando la infraestructura actual y utilizarse en los sistemas de combustión sin presentar restricciones en cuanto a porcentajes de mezcla como ocurre con el biodiesel y el bioetanol [4], [13], [16], [17].

En este trabajo se propone la evaluación integral técnica del proceso de poligeneración en Colombia a partir de carbón y biomasa lignocelulósica mediante la síntesis de Fischer-Tropsch para la co-producción de combustibles líquidos y energía eléctrica con y sin captura de CO<sub>2</sub>. Para tal propósito, se considera (1) las tecnologías y condiciones de operación referentes a la gasificación de biomasa y carbón para la obtención de gas de síntesis, (2) la opción de limpieza y acondicionamiento del gas de síntesis que permita obtener concentraciones adecuadas para la etapa de reacción FT, (3) condiciones de catálisis y de operación en la etapa de reacción FT que maximicen la obtención de combustibles líquidos, (4) análisis de las diferentes topologías de proceso que brinden los mejores rendimientos y eficiencias de producción para la integración operacional y (5) análisis detallado de la situación actual y prospectiva del consumo de combustibles a nivel nacional y del potencial de aplicación de la síntesis FT en la región.

## **1. SINTESIS DE FISCHER-TROPSCH**

La síntesis FT es un proceso en el cual se da la hidrogenación catalítica del CO para la producción de una amplia gama de hidrocarburos, tales como gasolina, jet fuel, diesel y ceras. Esta tecnología tuvo su principal desarrollo en Alemania en la década de los años 20 por parte de los científicos Franz Fischer y Hans Tropsch. El proceso también es conocido como licuefacción indirecta de carbón y en general se compone de cuatro etapas principales: (1) Gasificación, (2) limpieza y acondicionamiento y gas de síntesis, (3) reacción o síntesis FT y (4) Recuperación y refinamiento. A continuación, se describe claramente cada una de estas etapas.

### **1.1. MATERIAS PRIMAS**

En principio, cualquier fuente de carbono puede utilizarse para la producción de gas de síntesis ( $H_2$  y CO principalmente), el cual es el precursor o materia prima de la síntesis FT. La preparación del gas de síntesis como alimentación para la etapa de reacción FT es la etapa más costosa en cualquier proceso para convertir material carbonoso a combustibles líquidos (XTL). Entre las materias primas más utilizadas se encuentran el gas natural, carbón y biomasa y en menor proporción algunos materiales de desecho. De estas, solo el gas natural y el carbón tienen aplicación industrial para la producción de combustibles líquidos, mientras que la biomasa y los desechos se encuentran en etapas de pruebas piloto y de investigación respectivamente. A continuación se da una breve descripción general de las características de las materias primas que atañen el presente trabajo.

### 1.1.1. Fuentes de Carbono Sólidas

Existen gran variedad de materias primas que pueden considerarse aptas para la generación de gas de síntesis. Las fuentes que generalmente se consideran son carbón, coque de petróleo, biomasa y desechos. Estos materiales difieren ampliamente en su composición, e incluso se presentan grandes variaciones dentro de cada tipo de sólido (Tabla 1.1). El contenido heteroátomo reduce indirectamente la eficiencia de carbono<sup>1</sup> que puede obtenerse con un material específico, además de incrementar significativamente la rigurosidad en la etapa de limpieza del gas de síntesis. Los valores reportados en esta tabla están expresados en base libre de humedad y mineral. La presencia de humedad afecta notablemente el poder calorífico del material y dependiendo de la tecnología de gasificación empleada, se pueden presentar complicaciones. El material mineral contenido en el sólido es rechazado como cenizas o escoria, lo cual es inherente e inevitable en los materiales sólidos. Estos desechos minerales también reducen la eficiencia energética del proceso, pues la recuperación de la energía que gana este por efectos de la temperatura en el proceso de gasificación es de difícil aplicación en la industria.

**Tabla 1.1.** Composición de diferentes materias primas fuentes de carbono en base libre de humedad y minerales [18].

<b>Fuente de Carbono</b>	<b>Relación H:C</b>	<b>Contenido Heteroátomo (% masa)</b>
Carbón antracita	0.25-0.5	1-5
Carbón bituminoso	0.6-0.8	5-15
Carbón sub-bituminoso	~0.8	15-25
Carbón lignito	~0.8	25-35
Turba	1.1-1.2	30-40
Biomasa rica en lignina	~1.2	25-30
Biomasa celulósica	1.6-1.7	~50
Biomasa, aceites y grasas	~1.9	10-15
Desechos plásticos	~2.0	<1

---

<sup>1</sup> Fracción del C contenido en la materia prima que emerge en los combustibles líquidos FT.

El manejo de sólidos normalmente es más costoso que el manejo de líquidos o gases. Es necesario considerar cuidadosamente el transporte del material desde su punto de origen a la facilidad de transformación, así como su subsecuente proceso de pretratamiento y adecuación. Estas importantes etapas adicionan complejidad y costo capital a cualquier proceso, por lo tanto no deben ser desestimadas [18].

## **1.2. GASIFICACIÓN**

La gasificación constituye una operación fundamental en la generación de gas de síntesis, el cual es un vector energético y químico con innumerables aplicaciones. En la síntesis FT, el gas de síntesis constituye la sangre del proceso, pues es a partir de este que se genera el crudo sintético que da lugar a la producción de combustibles líquidos. Es por esto que la gasificación se establece como una de las etapas del proceso FT más importantes y relevantes en cualquier esquema de poligeneración a partir de gas de síntesis.

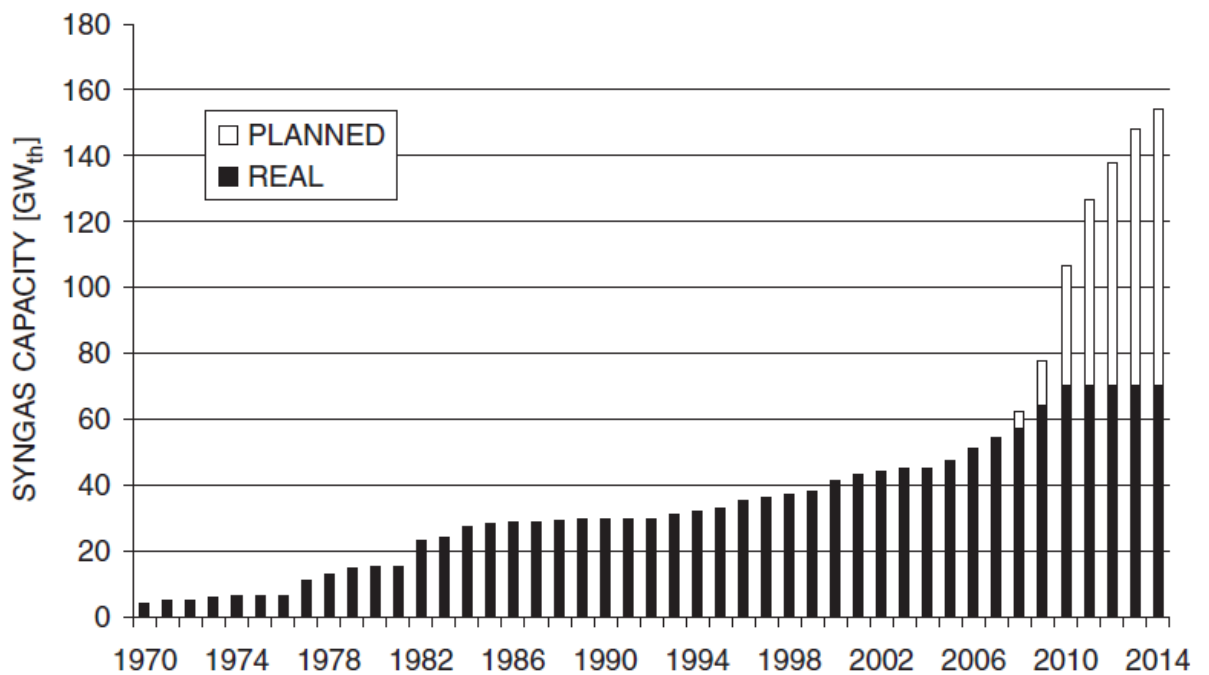
### **1.2.1. Historia**

El reporte más antiguo de producción de gas de síntesis data de 1792, cuando Murdoch, un ingeniero escocés, pirolizó carbón en un autoclave de hierro y utilizó el producto, gas de carbón, para iluminar su casa. Posteriormente, Murdoch construyó una planta de gas para James Watt, el inventor de la máquina de vapor, y aplicó la tecnología para iluminar una de las fundidoras de Watt [19].

La primera compañía de gas, London Gas, Light and Coke Company, fue establecida en Londres en 1812 para producir gas de carbón e iluminar el puente de Westminster [1], [2]. En 1816 se creó la primera planta de gas para la producción de gas de síntesis a partir de carbón en Estados Unidos con el propósito de iluminar las calles de la ciudad de Baltimore, posteriormente en 1826 se

construyeron plantas de gas para iluminar las calles de Boston y New York. Poco tiempo después, la construcción de plantas de gas de síntesis a partir de carbón y de redes de distribución permitió la iluminación de las principales ciudades [19].

Aunque la gasificación inicialmente se utilizó como fuente de iluminación y calentamiento, a partir de 1900 el proceso de “gas de agua”, el cual producía un gas con cantidades similares de H<sub>2</sub> y CO, comenzó a tener importancia para la industria química. Sin embargo, con los descubrimientos de grandes yacimientos de petróleo y gas natural después de la segunda guerra mundial, su importancia decayó y el interés en la producción de gas de síntesis a partir de carbón fue muy limitado, a excepción de Sudáfrica quien continuó desarrollando el proceso de obtención de gas de síntesis a partir de carbón y más recientemente gas natural y basó su industria petroquímica en estos dos recursos, promoviendo así su política de independencia de petróleo extranjero. Debido a la crisis petrolera de 1970, algunas potencias iniciaron sus programas de fuentes alternativas del petróleo, reviviendo así el interés por la gasificación como un importante bloque de desarrollo químico y energético. La Figura 1.1 evidencia lo anterior, pues presentan la capacidad de gasificación mundial total.



**Figura 1.1.** Capacidad mundial de gasificación [20].

### 1.2.2. Proceso de Gasificación

La gasificación es un proceso por medio del cual es posible convertir un material carbonoso en gas de síntesis ( $H_2$  y  $CO$  principalmente) que puede emplearse para la generación de energía y/o un amplio rango de químicos y combustibles. Es un proceso termoquímico, lo cual indica que la alimentación es sometida a altas temperaturas que pueden oscilar entre 800 y 1800 °C, el valor exacto depende de las características del material a gasificar así como del tipo de gasificador a utilizar. En contraste con la combustión la cual emplea exceso de oxígeno, el proceso de gasificación se realiza bajo condiciones de oxígeno subestequiométricas, lo cual indica que el proceso se lleva a cabo en una atmósfera reductora garantizando así la oxidación parcial del material a gasificar. Generalmente se utiliza el 35% del oxígeno necesario para una combustión completa [19–22]. Otra diferencia importante con respecto a la combustión radica en que en esta última, el gas obtenido no cuenta con poder calorífico mientras que en la gasificación el gas de síntesis obtenido puede tener múltiples aplicaciones, como se menciona anteriormente.

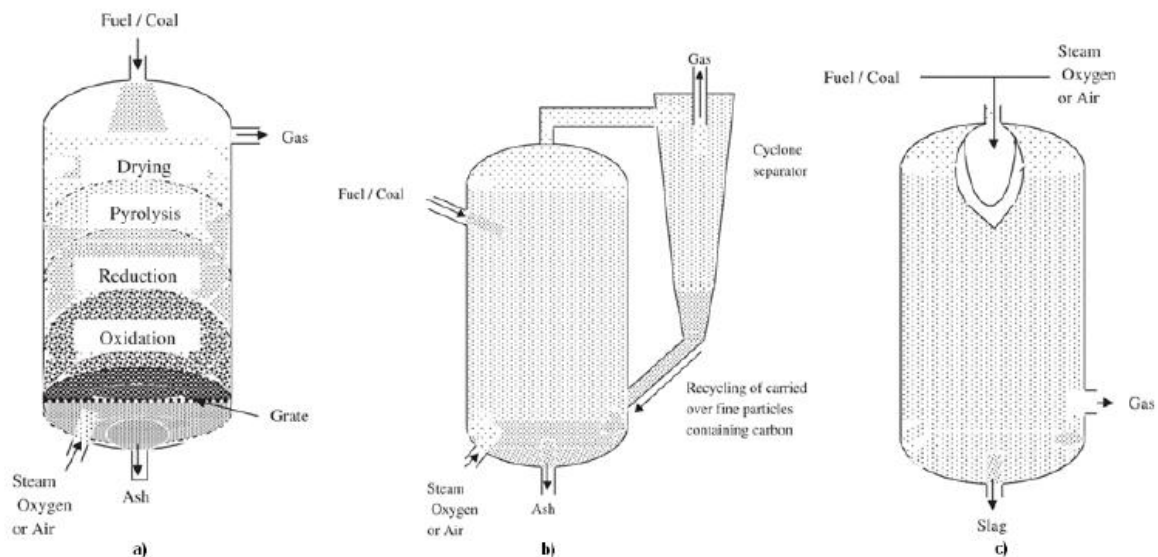
La gasificación puede tomar lugar a diferentes presiones, con adición directa e indirecta de calor y con oxígeno o aire. Existen diferentes tipos de tecnologías de gasificación que han sido demostradas y desarrolladas. Gran parte de estas se han utilizado para la producción de calor y energía en lugar de combustibles líquidos. Los principales tipos de gasificadores empleados actualmente (Figura 1.2) son el gasificador de lecho fijo, gasificador de lecho fluidizado y el gasificador de flujo de arrastre [19–21]. Las principales diferencias entre estos tipos de gasificadores son:

- Como el material se alimenta al gasificador y como se mueve a lo largo de este.
- Agente gasificante (oxígeno o aire). La utilización de aire incrementa el tamaño de los equipos aguas abajo debido al nitrógeno. El oxígeno se emplea en varios procesos, aunque su obtención está sujeta a costos elevados, por lo cual una práctica común es utilizar aire enriquecido con oxígeno [4], [5]. El proceso más común para separar oxígeno del aire es la destilación criogénica, sin embargo, este proceso es demandante energéticamente lo cual indica altos costos capitales y operacionales. Una nueva alternativa que posibilita la obtención de oxígeno a partir del aire en una forma económica es la membrana de transporte iónico la cual utiliza materiales de óxidos cerámicos mezclados a altas temperaturas [3], [6].
- El rango de operación de temperatura.



- La forma en la cual se provee calor al gasificador, por combustión parcial del material (directa) o de fuente externa (indirecta).
- Los gasificadores con presiones de operación de 25 a 30 bares presentan ventajas económicas tales como: menor tamaño del gasificador para un mismo rendimiento; debido a que usualmente no se requiere mayor compresión, la temperatura puede mantenerse alta para las operaciones aguas abajo. Sin embargo, si la presión es demasiado alta, el costo podría incrementarse dramáticamente debido a la complejidad en la construcción del gasificador y del mecanismo de alimentación [4], [5].

**Gasificador de flujo de arrastre:** En este tipo de gasificadores, el material a gasificar reacciona en cocorriente con el agente oxidante (oxígeno o aire) y moderador (vapor) en forma de flujo suspendido como se presenta en la Figura 1.2c. Este tipo de gasificador es adecuado para la producción de gas de síntesis para la producción de químicos y combustibles líquidos además de energía eléctrica. Es por esta razón que la etapa de gasificación del presente proyecto se modela de acuerdo con los principios de operación de este equipo. Los gasificadores de flujo de arrastre requieren tamaños de partículas de  $100 \mu\text{m}$  o menos para promover la transferencia de masa y permitir el transporte en el gas. El tiempo de residencia es de 1s aproximadamente, lo cual indica que se requieren altas temperaturas para asegurar niveles de conversión de carbón adecuados. En consecuencia, la temperatura de operación se encuentra en el rango de escoria y puede ser de  $1500\text{-}1800 \text{ }^\circ\text{C}$  con un rango de presión de  $2.9\text{ }4\text{-}3.43 \text{ MPa}$ .



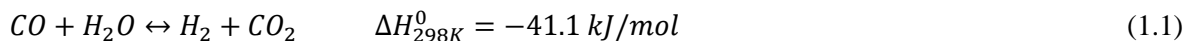
**Figura 1.2.** Tipos de gasificadores, a) lecho fijo, b) lecho fluidizado, c) flujo de arrastre [21].

Las altas temperaturas de operación destruyen todos los hidrocarburos, alquitranes y fenoles que pueden formarse durante la desvolatilización, y también remueven la mayoría de fracción mineral del material de alimentación como escoria. Sin embargo, esto aumenta la demanda de oxígeno y aunque en principio este tipo de gasificadores pueden operar con diferentes tipos de materia prima; materiales con altos contenidos de humedad y cenizas pueden disparar el consumo y hacer la operación energéticamente insostenible [16], [20], [21].

### 1.3. LIMPIEZA Y ACONDICIONAMIENTO DEL GAS DE SÍNTESIS

#### 1.3.1. Conversión WGS

El proceso de conversión WGS por sus siglas en Inglés (water gas shift) se utiliza en la síntesis FT cuando es necesario adecuar la relación  $H_2/CO$  en el gas de síntesis a valores adecuados para la etapa de reacción en la síntesis de Fischer-Tropsch. Estos valores dependen exclusivamente del tipo de catalizador a utilizar. Los dos catalizadores con aplicación industrial actualmente son el Fe y el Co los cuales deben tener una relación inicial  $H_2/CO$  aproximadamente de 1 y 2 respectivamente [23–25]. El gas de síntesis que se obtiene a partir de carbón y gasificadores de flujo de arrastre tiene una relación  $H_2/CO$  de 0.6-0.7 [16], [19–21]. De acuerdo con la reacción 1.1, mediante la adición de vapor es posible desplazar el equilibrio hacia la derecha y adecuar esta variable a los niveles requeridos. El proceso WGS utiliza reactores de lecho empacado con catalizadores de  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  para operaciones a baja temperatura (200-250 °C),  $Fe_2O_3-Cr_2O_3$  para operaciones a alta temperatura (320-350 °C) y presiones de operación de 10 a 30 bar [16], [21].



### 1.3.2. Remoción del Gas Ácido

El gas de síntesis producido en la gasificación de varios materiales es similar. Los principales componentes son  $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$  y varias impurezas. Sin embargo, las concentraciones de estos componentes dependen del material gasificado y del proceso específico de gasificación empleado. Las impurezas de mayor importancia son el azufre y los constituyentes de las cenizas. En cualquier proceso de gasificación el azufre se convierte a  $H_2S$  y COS principalmente, siendo  $H_2S$  la especie dominante (aproximadamente 93-96% del azufre) [20]. Entre los componentes del gas de síntesis, el  $H_2S$ , COS y  $CO_2$  son llamados como gases ácidos, los cuales forman una solución ácida después de disolverse en agua, siendo así corrosiva bajo condiciones de humedad [16], [21], [26]. Para prevenir el envenenamiento y posterior desactivación del catalizador en la síntesis FT se debe reducir el contenido de azufre a niveles menores a 0.1 ppmv [24], [27], [28].

El gas de síntesis también puede contener considerables cantidades de metano y otros hidrocarburos livianos, representando una parte significativa del poder calorífico del gas. La reformación para convertir estos compuestos a CO y  $H_2$  es opcional y puede realizarse mediante las tecnologías de reformación de hidrocarburos (con vapor, autotérmico y oxidación parcial). Dentro de estas opciones, la reformación autotérmica es de diseño más simple, posiblemente más económica y previene la deposición de carbono en el catalizador [6]. El  $CO_2$  podría separarse por absorción usando soluciones de amina como MEA (mono etanol amina) o adsorción, utilizando adsorbentes porosos como zeolitas y carbón activado [29]. Una vez separado, éste podría mezclarse con el gas de alimentación para reformarlo y lograr así una relación  $H_2/CO$  apropiada para la producción de combustibles líquidos; otra opción disponible es comprimir el  $CO_2$ , deshidratarlo y transportarlo a un sitio geológico conveniente [5].

Existen numerosos procesos comerciales (Tabla 1.2) disponibles para remover el contenido de gases ácidos del gas de síntesis que van desde los de tipo adsorbente regenerable hasta los de tipo solvente regenerable. Los procesos de tipo solvente son los más empleados en la remoción de azufre del gas de síntesis [21][30] [31] y por lo tanto son tratados con mayor detalle en este capítulo; estos se dividen en:

- Solvente químico (solución de amina)
- Solvente físico (Rectisol y Selexol)
- Mezcla químico/física (Óxidos de Metal)

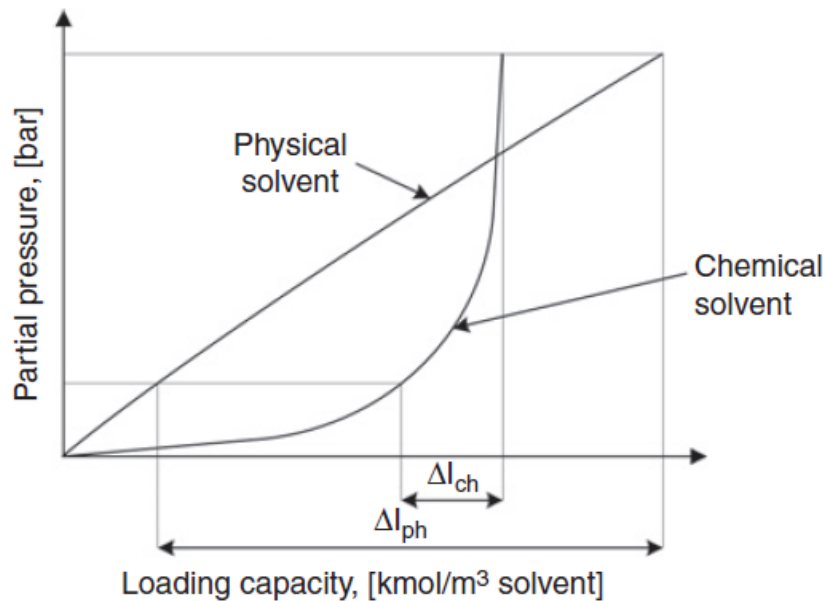
**Tabla 1.2.** Procesos comerciales para la remoción de gases ácidos [16].

<b>Proceso</b>	<b>Amina</b>	<b>Rectisol</b>	<b>Selexol</b>	<b>Óxidos de metales</b>
<b>Absorbente</b>	Solución de amina	Metanol frio	Dimetléteres de polietilenglicol	Mn, Fe, Cu, Co, Ce, Zn
<b>Presión (MPa)</b>	<7	5.8	1.6-70	
<b>Temperatura (°C)</b>	25-60	-70 a -30	-5 a 25	700
<b>Contenido de S a la salida (ppm)</b>	Monoetanolamina <1 Monodietanolamina <0.1	<0.1	<5	<0.1
<b>Ventajas</b>	Regeneración de solvente, bajo costo de solvente, coabsorción de CO <sub>2</sub>	Alta eficiencia en la remoción de S, remoción completa de CO <sub>2</sub> , coabsorción de CO <sub>2</sub>	Moderado deslizamiento del CO <sub>2</sub> , costo moderado, coadsorción de CO <sub>2</sub>	Alta eficiencia en la remoción de S, alta eficiencia térmica
<b>Desventajas</b>	Corrosión, espuma, alta rata de circulación, degradación de la solución	Costo elevado, tóxico, bajas temperaturas conllevan a pérdidas térmicas	Alta rata de circulación, alto contenido de S a la salida	Estabilidad mecánica, regeneración. Control de la difusión

Los procesos de absorción se caracterizan por el contacto íntimo entre el gas de síntesis que ingresa por el fondo de la torre con un solvente líquido a contracorriente el cual remueve selectivamente los componentes ácidos del gas. Posteriormente, el solvente es regenerado liberando los gases ácidos y permitiendo su recirculación a la torre de absorción, la cual puede ser de empaque o de platos. Las torres empacadas requieren menor altura y por lo tanto pueden emplearse cuando es necesaria la remoción de grandes cantidades de gases ácidos [26], [30], [32]. La principal diferencia entre el proceso de absorción físico y químico radica en que en este último el o los componentes absorbidos reaccionan reversiblemente con el absorbente mientras que en el proceso físico el proceso está

basado exclusivamente en la transferencia de masa de los componentes en la interface gas-líquido sin involucrar ningún tipo de reacción química [26].

La capacidad de absorción de un proceso físico depende primariamente de la ley de Henry y por consiguiente es proporcional a la presión parcial del o los componentes a ser removidos (Figura 1.3.). Esto evidencia que el flujo de absorbente para una presión particular es esencialmente proporcional al volumen de gas a ser tratado.



**Figura 1.3.** Capacidades de los solventes físicos y químicos.

En contraste, la capacidad de carga de los solventes químicos aumenta rápidamente a presiones parciales de gas bajas, sin embargo, alcanza un punto de saturación más allá del cual se presenta poca absorción. Estas características hacen que los absorbentes químicos sean los más apropiados para la remoción de gases ácidos a bajas presiones parciales mientras que los absorbentes físicos son adecuados para tratar gases concentrados a altas presiones. El mismo principio aplica para la regeneración del absorbente, el cual se logra mediante la utilización exclusiva o combinación de reducción de presión, despojamiento y calentamiento. La reducción de presión total y el despojamiento reducen la presión parcial de los componentes ácidos en el solvente, mientras que el calentamiento incrementa la temperatura hasta niveles en los cuales se rompen los enlaces químicos, y en el caso de los solventes físicos se utiliza el vapor del solvente para despojar los gases

ácidos, los cuales son liberados con la misma estructura química con la que fueron absorbidos [26], [30], [31].

Dado que el gas de síntesis puede utilizarse para aplicaciones como generación de energía eléctrica y producción de químicos y combustibles líquidos, la elección del método de limpieza de éste debe realizarse teniendo en cuenta la aplicación. Por ejemplo, en la producción de energía eléctrica no es necesaria la remoción del CO<sub>2</sub> pues no existe reacción química en la turbina. Sin embargo, si el gas de síntesis se utiliza para la producción de químicos o combustibles líquidos, la remoción de CO<sub>2</sub> es crítica puesto que este puede interferir en la cinética del proceso. En general, es importante considerar los siguientes aspectos al momento de elegir el método de limpieza del gas de síntesis [21].

- Cumplir con los requerimientos de limpieza para procesos aguas abajo.
- Presión, temperatura y composición del gas de síntesis.
- Complejidad del proceso, requerimientos de servicios industriales y costos.
- Corrosión y pérdida/degradación del solvente.

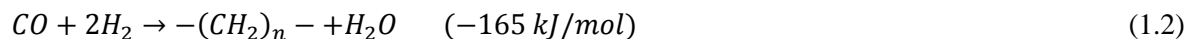
De las diferentes alternativas para la remoción de los gases ácidos presentados en la Tabla 1.2, se selecciona el proceso Rectisol debido a que es apropiado para la remoción de H<sub>2</sub>S, COS y CO<sub>2</sub> conjuntamente y permite obtener niveles de S en el gas de síntesis adecuados para evitar el envenenamiento del catalizador en la síntesis de Fischer-Tropsch. Adicionalmente, dado que el gas de síntesis proveniente de la gasificación se encuentra a altas presiones el empleo de un proceso de absorción físico es más conveniente [16], [21], [26], [32]. Este proceso es abordado con mayor detalle en el capítulo 3.

## 1.4. SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH

La síntesis FT es una de las alternativas más prometedoras para la producción de combustibles líquidos sintéticos a partir de gas de síntesis. En el ámbito mundial esta tecnología está recibiendo especial atención debido a los avances técnicos, la diversidad de materias primas que pueden utilizarse para su implementación (carbón, biomasa, gas natural, etc) [4], [7], [33], [34] y cualidades como: variedad en la producción de hidrocarburos alifáticos de diferente longitud, similitud con productos refinados convencionalmente, posibilidad de manejo empleando la infraestructura existente para el transporte, almacenamiento y reabastecimiento de los productos derivados del crudo, compatibilidad con los motores de combustión actuales y miscibilidad con los combustibles derivados del petróleo. En comparación con estos últimos, los combustibles FT tienen mejores características de combustión, ya que esencialmente produce cero contenido de azufre, óxidos de nitrógeno y concentraciones ultra bajas de compuestos aromáticos. Lo anterior aplica cuando se considera la captura y secuestro de las emisiones de CO<sub>2</sub> [5], [17], [35], [36].

### 1.4.1. Definición

La síntesis FT es un proceso en el cual se da la hidrogenación catalítica del CO para la formación del monómero  $-(CH_2)_n-$ , precursor de las moléculas de mayor tamaño (reacción 1.2). Los metales más activos para la síntesis FT son Co, Fe, Ru y Ni. Co y Ru son preferidos para la síntesis de hidrocarburos pesados a bajas temperaturas y altas presiones. Sin embargo, a pesar de la alta actividad catalítica del Ru, no se ha encontrado aplicación comercial por su alto precio y limitadas reservas mundiales. A elevadas presiones, el Ni tiende a formar carburo de níquel, y con el incremento de la temperatura la selectividad cambia principalmente a metano. Hasta hoy, Fe y Co permanecen como los únicos catalizadores con aplicaciones industriales [8], [18], [27].



Cuando el gas de síntesis reacciona bajo la influencia del catalizador FT, se presentan las siguientes reacciones estequiométricas, las cuales originan como principales productos hidrocarburos y compuestos oxigenados.



Las dos primeras reacciones representan la formación de alcanos y alquenos respectivamente, mientras que las tres restantes son la producción de compuestos oxigenados, a saber alcoholes y éteres (reacción 1.5), aldehídos y cetonas (reacción 1.6) y ácidos carboxílicos (reacción 1.7) [18]. La reacción WGS (1.1) también se presenta en el reactor FT cuando se utiliza catalizadores basados en Fe.

El gas de síntesis limpio reacciona sobre catalizadores FT para generar combustibles líquidos, los cuales son tratados posteriormente a través de reacciones de refinamiento. Usualmente los combustibles finales de la síntesis FT exhiben calidades excepcionales en términos de contenido de hidrógeno, uniformidad molecular, puntos de fusión, características de combustión y contenidos de azufre, estos productos son de alto valor en el mercado. Después de un tratamiento de hidrogenación o isomerización, es posible incrementar el octanaje de los hidrocarburos consistentes de una longitud de cadena de 5-10 para ser usados como gasolina. Sin embargo, tratamientos complejos derivan en costos adicionales que conllevan a la disminución de la rentabilidad. El diesel FT caracterizado por una alta linealidad y bajo contenido de compuestos aromáticos tiene calidad superior cuando se compara con diesel derivados de otros procesos, tiene un número de cetano muy alto (75) y es ultra puro.

Las olefinas de la síntesis FT son importantes materias primas de la industria petroquímica pues se emplean en la producción de químicos de altos pesos moleculares, materiales poliméricos o alcoholes. Las parafinas lineales pueden recircularse para generar más gas de síntesis o como combustible gaseoso, por ejemplo, gas natural sintético (SNG), el cual puede servir como gas para



las poblaciones o puede inyectarse directamente en una turbina de gas para la generación de energía eléctrica. Las ceras están en el final del espectro de los productos pesados de la síntesis FT. Aunque la mayoría de la cera es enviada a procesos de craqueo para obtener productos de cadena más cortas, su calidad es excepcional ya que es dura y muy pura, su temperatura de fusión es muy alta (hasta 170°C, comparado con menos de 100°C para la cera producida de crudo) y es una excelente materia prima para la fabricación de lubricantes y otros productos de alto valor agregado [16].

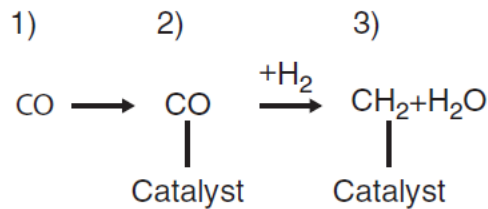
#### **1.4.2. Mecanismo de Reacción**

Se han publicado gran cantidad de estudios que buscan evidenciar el mecanismo de reacción que da origen a los diferentes productos obtenidos en la síntesis FT. Aunque el avance en este tema ha sido importante, aún no existe un mecanismo global que explique claramente la diversidad de moléculas obtenidas en este proceso [18], [25], [37], [38]. A pesar de esta complejidad, se han realizado estudios destacables que investigan el mecanismo de la síntesis FT; el primer mecanismo propuesto originalmente por Franz Fischer se basa en la formación de carburos de metal superficiales. Este aún se encuentra vigente ya que se ha aceptado ampliamente que la reacción FT está basada en la polimerización de las unidades de metileno [37]. Los estudios realizados demuestran claramente que la formación de cadenas de hidrocarburos procede vía adición progresiva de un átomo de carbono a la vez [18], [37], [38].

El mecanismo de la reacción FT se inicia con la quimisorción del CO en la superficie del catalizador. Una vez se efectúe este paso, se da la propagación y terminación de cadena por varias rutas. De esta forma, la quimisorción del CO representa un paso importante en los mecanismos FT. De la reacción básica de la síntesis FT (1.2) se evidencia claramente como la hidrogenación del monóxido de carbono da origen al complejo intermedio metileno  $\text{CH}_2$ . Los estudios cinéticos buscan determinar la forma en la cual se da esta hidrogenación; algunos de los interrogantes que han surgido son: se disocia la molécula de CO en la superficie en átomos de C y O para luego ser hidrogenada a monómeros de  $\text{CH}_2$ ? ; o se hidrogena el CO a especies de CHO o OCHO las cuales se insertan en la cadena creciente?; o se inserta el CO directamente para ser hidrogenado posteriormente.? Es importante considerar la inserción de especies oxigenadas en las cadenas que permitan cuantificar la formación de alcoholes y aldehídos como productos principales de la síntesis FT [18], [25].

Independiente del mecanismo de reacción que se tome para explicar la forma en la cual se dan los diferentes productos, este debe satisfacer:

- La formación de los diferentes grupos funcionales de hidrocarburos y compuestos oxigenados.
- La adición de carbono en la cadena de crecimiento.
- La desorción de los compuestos de la superficie del catalizador para emerger como productos.



**Figura 1.4.** Paso de iniciación de cadena en la síntesis FT [27].

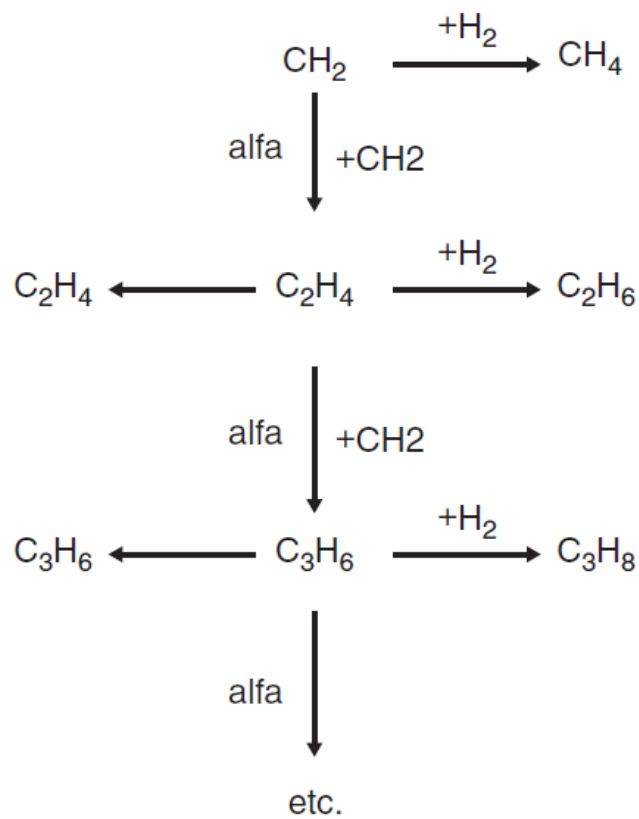
En la Figura 1.4 se presenta el paso de iniciación de cadena dado por la adsorción del CO en la superficie del catalizador. En este caso no se especifica la forma en la cual da este paso, simplemente ilustra la formación del complejo CH<sub>2</sub> precursor de los productos de la síntesis FT. A partir de esta iniciación es posible evidenciar una cadena de crecimiento teórica óptima y estequiométrica ya que por cada molécula de CO adsorbida en la superficie del catalizador se necesitan dos moléculas de H<sub>2</sub>. Así entonces, la relación óptima H<sub>2</sub>/CO para la síntesis FT es 2 [27].

La Figura 1.5 presenta el proceso de crecimiento gradual. Seguida de la formación del CH<sub>2</sub> en la superficie del catalizador, la cadena se propaga por medio de la adición de otra molécula de CO o termina cuando el compuesto abandona la superficie del catalizador como parafina u olefina.

### 1.1.1. Selectividad y Probabilidad de Crecimiento

El paso de terminación de cadena se presenta cuando el hidrocarburo abandona la superficie del catalizador como olefina (izquierda) o como parafina (derecha). La cadena se propaga cuando una molécula de CO se adsorbe para extender así la cadena por la adición de otro grupo CH<sub>2</sub>. Se han

propuesto diferentes modelos matemáticos que buscan predecir la distribución de productos en la síntesis FT. La distribución de números de carbono que se obtiene en este proceso se determina por la probabilidad de crecimiento de cadena en el catalizador, la cual es conocida como valor  $\alpha$ . Existe una relación bien establecida entre la distribución de números de carbono obtenida en la síntesis FT y la probabilidad de crecimiento de cadena en el catalizador (ecuación 1.8) conocida como distribución Anderson-Schulz-Flory (ASF), la cual asume que la distribución de productos es independiente del número de carbonos [8], [13], [18], [25], [27], [33], [37].

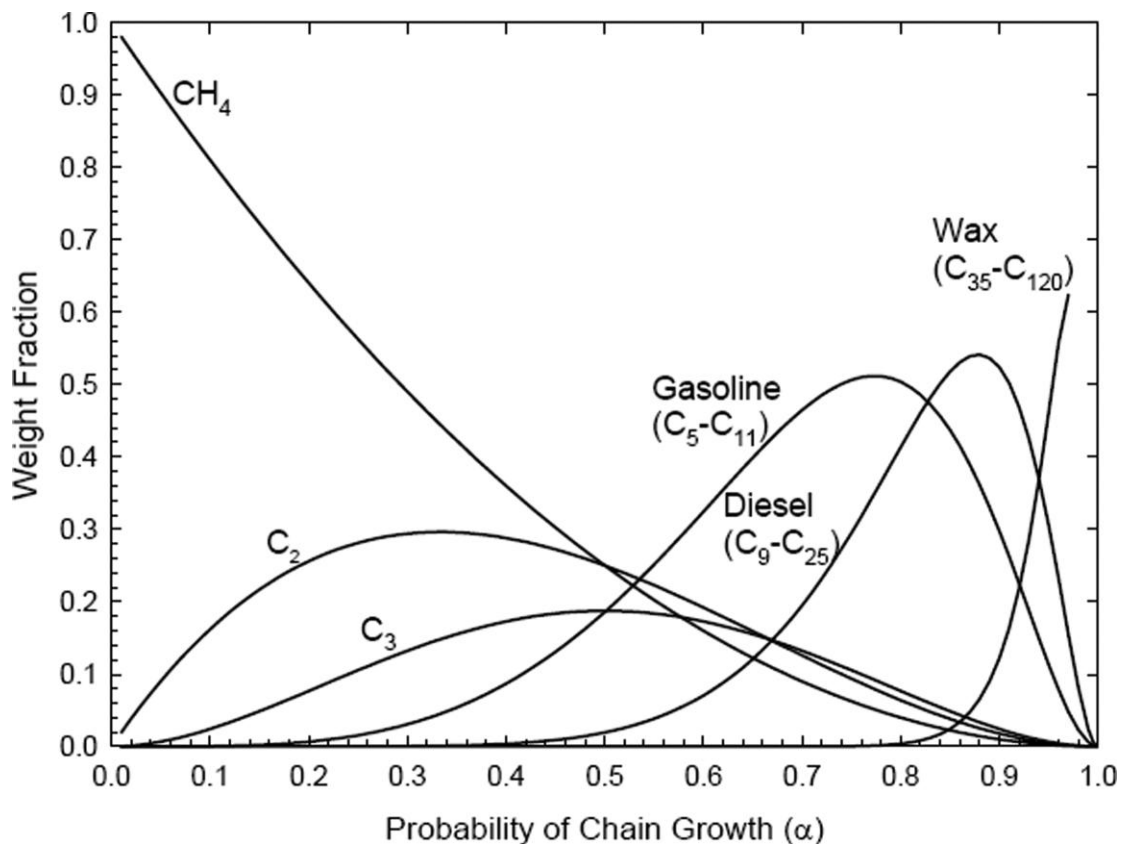


**Figura 1.5.** Proceso de crecimiento gradual de la síntesis FT [27].

$$x_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1} \tag{1.8}$$

En esta ecuación,  $x_n$  representa la fracción molar del componente  $n$ ,  $\alpha$  es la probabilidad de crecimiento de cadena y  $(1 - \alpha)$  la probabilidad de terminación de cadena. En la Figura 1.6 se presenta el espectro de productos obtenidos a partir de la distribución ASF.

A pesar de la apropiada representación matemática de la distribución ASF para predecir el espectro de productos de la síntesis FT, en la realidad se presentan algunas desviaciones con respecto a la distribución ASF. Esto se debe principalmente a la hidrogenólisis y reinserción de olefinas en los sitios activos de crecimiento. Existen estudios que reportan estas desviaciones [8], [13].



**Figura 1.6.** Distribución de productos de la síntesis FT acorde con el modelo ASF [27].

El rendimiento de cualquier grupo de hidrocarburos deseado en un proceso FT es función de la probabilidad de crecimiento de cadena  $\alpha$ , la cual a su vez es estrictamente dependiente de la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$ , temperatura, presión, tipo de catalizador, composición del catalizador, diseño del reactor y composición del gas de síntesis de alimentación [8], [18], [25], [27], [37]. En la siguiente sección se presenta el efecto de las variables más relevantes en la distribución de productos de la síntesis FT.

### 1.1.2. Condiciones de Operación

Las condiciones de operación pueden utilizarse para manipular la distribución de números de carbono en varias formas, sin embargo, independiente de cómo se modifiquen, la distribución de productos ASF no es violada. Las variables con mayor impacto en la síntesis FT son la relación  $H_2/CO$  y la temperatura, y por lo tanto son tratadas en mayor detalle. El impacto de estas y las demás condiciones de operación en la selectividad de los productos FT se presenta en la Tabla 1.3.

**Relación  $H_2/CO$ .** Es una de las variables con mayor influencia en el valor de  $\alpha$  y por ende, en la selectividad de los productos FT. El efecto de esta variable se presenta en la Figura 1.7. Es evidente que cuando disminuye la relación  $H_2/CO$  o aumenta la presión parcial del  $CO$ , la probabilidad de crecimiento de cadena  $\alpha$  aumenta debido a que hay menor disponibilidad de  $H_2$  en la superficie del catalizador para la hidrogenación (terminación), lo cual promueve el crecimiento de cadena y desplaza la selectividad hacia hidrocarburos de mayor número de carbonos. Sin embargo, si se disminuye excesivamente, la actividad del catalizador puede llegar a niveles en los cuales no se da la reacción FT. Como se menciona en la sección 1.4.2, la relación  $H_2/CO$  óptima para este proceso es 2. También es posible apreciar cómo se favorece la producción de metano a bajos valores de la relación, lo cual es indeseable si lo que se busca es promover la producción de combustibles líquidos [13], [18], [27].

La relación de olefinas y parafinas también se modifica de acuerdo al valor de la relación  $H_2/CO$  y en general, si se aumenta la presión parcial de  $H_2$ , se tendrá mayor cantidad de parafinas pues la terminación de cadena se da principalmente por la hidrogenación de las olefinas que se encuentran en la superficie del catalizador. Por el contrario, si se disminuye el valor de la presión del  $H_2$ , el contenido olefínico del producto FT aumenta así como la producción de hidrocarburos livianos [37].

**Tabla 1.3.** Influencia de las condiciones de operación en la selectividad de los productos FT [18].

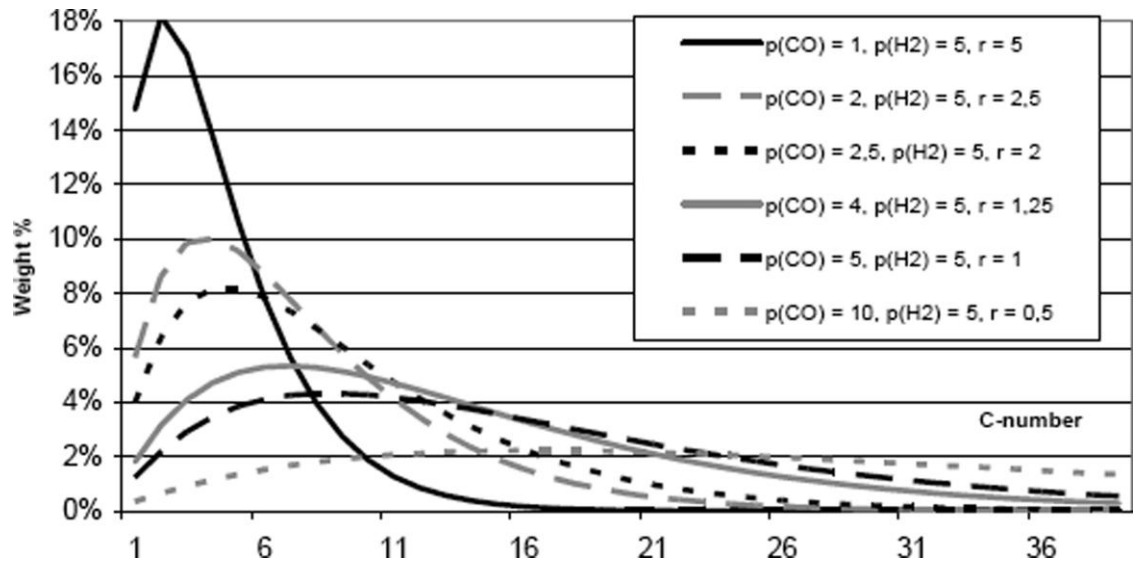
Parámetro de Selectividad	Parámetro incrementado				
	T	P	Espacio-velocidad <sup>2</sup>	Relación H <sub>2</sub> /CO	Inertes
Distribución de números de C	Disminuye el valor de $\alpha$	Aumenta el valor de $\alpha$	No varía <sup>a</sup>	Disminuye el valor de $\alpha$	Disminuye el valor de $\alpha$
Selectividad de CH <sub>4</sub>	Incrementa	Disminuye	Disminuye	Incrementa	Incrementa
Selectividad de olefinas	b	b	Incrementa	Disminuye	b
Selectividad de oxigenados	b	Incrementa	Incrementa	Disminuye	b
Selectividad de aromáticos	Incrementa		Disminuye	Disminuye	
Conversión del gas de síntesis	Incrementa	Incrementa	Disminuye	b	Disminuye

a: Algunos cambios son posibles si son significativos los efectos de reacciones secundarias como re-incorporación, hidrogenación o cracking.

b: La dirección del cambio depende de relaciones más complejas.

**Temperatura.** La temperatura afecta la tasa de desorción a la cual los productos emergen de la superficie del catalizador. La desorción es un proceso endotérmico y por lo tanto, un incremento de la temperatura tendrá como resultado un aumento en la desorción de productos con menor grado de hidrogenación (alquenos y oxigenados). Igualmente, la hidrogenación, la cual promueve la terminación de cadena se incrementa con el aumento de la temperatura. El efecto neto de estas variaciones se refleja en una disminución de la probabilidad de crecimiento de cadena, lo cual favorece la producción de hidrocarburos livianos [18], incrementa la ramificación de olefinas y parafinas y la producción de compuestos oxigenados y aromáticos [27].

<sup>2</sup> Espacio velocidad es el número de volúmenes de alimentación a condiciones específicas que pueden tratarse en la unidad de tiempo.



**Figura 1.7.** Efecto de la variación de la relación  $H_2/CO$  en la distribución de productos FT [27], [39].

### 1.1.3. Reactores para la Síntesis de Fischer-Tropsch

En la práctica existen dos esquemas de reactores FT, los cuales están determinados por el tipo de catalizador y rango de temperatura utilizado. Si el rango de temperaturas se especifica en 300-350 °C, entonces el catalizador empleado debe ser basado en Fe y se constituye el proceso FT a alta temperatura (HTFT por sus siglas en inglés). Mientras que si el rango de temperaturas está entre 200-260 °C, el catalizador puede ser basado en Fe o Co, lo cual representa el proceso FT a baja temperatura (LTFT) [8], [18], [25], [27].

La reacción FT es altamente exotérmica (alrededor de 145 kJ por mol de  $CH_2$  formado). La rápida remoción de este calor y el control de la temperatura es una consideración clave en el diseño de reactores adecuados en orden de evitar la producción de metano y el daño del catalizador. La tasa de transferencia de las partículas de catalizador a la superficie del intercambiador de calor debe ser alta con el fin de lograr un estado cercano al isotérmico. Los intercambiadores de calor se alimentan usualmente con agua produciendo vapor útil [8], [25], [27]. En la actualidad existen cuatro diseños de reactores (Figura 1.8) que han sido desarrollados con el ánimo de maximizar la eficiencia de remoción de calor, permitir buen control de la temperatura y obtener buenos rendimientos en los productos FT,. Ellos son,

- Reactor multitubular de lecho fijo (ARGE).
- Reactor de suspensión en lecho fijo.
- Reactor de lecho fluidizado circulante (Synthol).
- Reactor de lecho fijo fluidizado (Sasol).

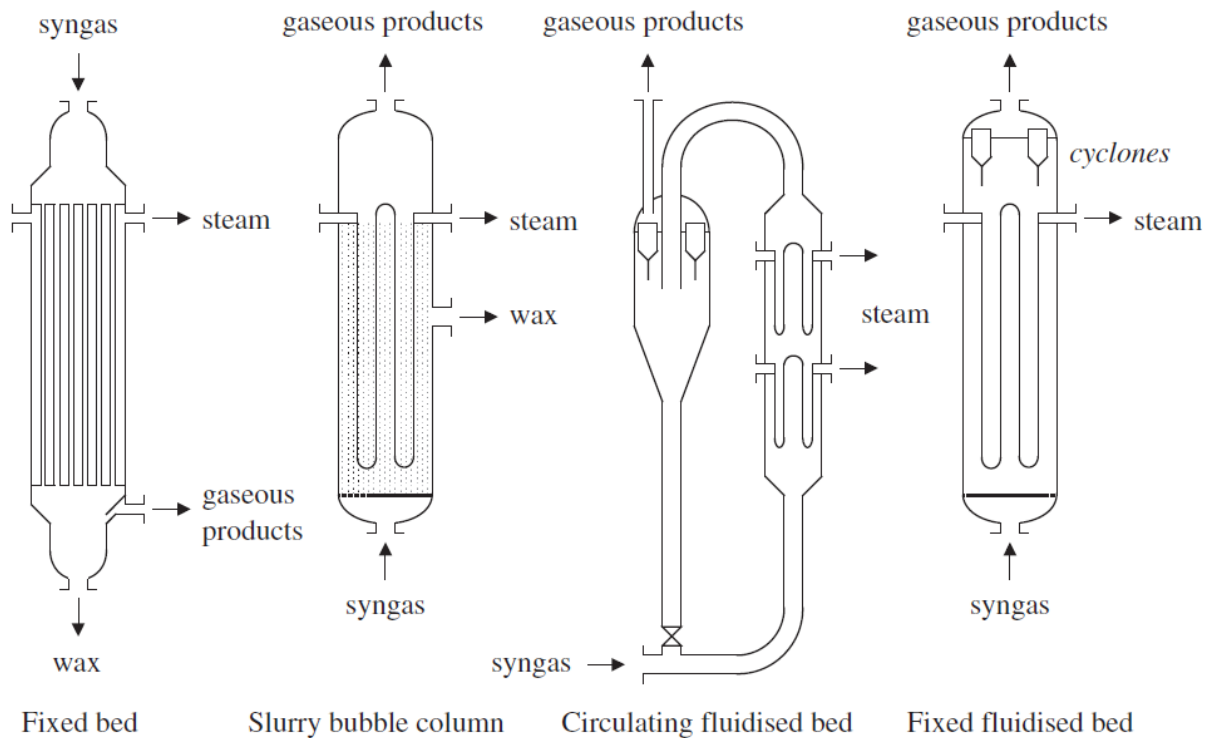
**Reactores FT a alta temperatura.** Los procesos FT a alta temperatura con catalizadores basados en Fe, utilizan los reactores de lecho fijo fluidizado (FFB) y los reactores de lecho fluidizado circulante (CFB). El reactor CFB fue desarrollado por Kellog y aplicado por Sasol en Sasolburg, Secunda y Mossel Bay (reactores synthol). Actualmente, los únicos reactores CFB que están en operación son los que se encuentran en Mossel Bay. Los demás reactores han sido sustituidos por reactores FFB con capacidades entre 11000 y 20000 bpd (SAS, advanced synthol) [8].

En los reactores CFB, el catalizador de Fe pulverizado, fluye por el ducto vertical con una porosidad que puede describirse cualitativamente como la que se asemeja a la de un lecho en estado estacionario. Las partículas de catalizador fluyen a través de la válvula de distribución para incorporarse en el gas de síntesis a alta velocidad que fluye por el codo de transferencia inferior y en la sección vertical del reactor. La porosidad promedio se puede calcular midiendo la caída de presión en el reactor, la cual oscila entre 0,85 y 0,95. El calor de reacción se remueve por medio de serpentines de enfriamiento ubicados en el reactor. Esta remoción produce vapor a 40 bar el cual puede integrarse con un ciclo de generación de energía Rankine aumentando así la eficiencia energética del proceso. Dejando la sección del reactor, las partículas de catalizador pasan alrededor del codo de transferencia superior (también llamado cuello de cisne) y se colectan en la tolva para fluir de vuelta al ducto y completar así el ciclo del reactor. El ducto cumple un rol muy importante en el desempeño de los reactores CFB, pues actúa como sello, obligando a que el gas de reacción fluya por el reactor en lugar del ducto, y también recupera la presión necesaria para mantener el flujo de catalizador necesario.

Los reactores FFB son diseñados para operar a presiones que van de 20 a 40 bar y temperaturas de 340 °C aproximadamente utilizando catalizadores basados en Fe. Su configuración comprende un recipiente con un distribuidor de gas en la parte inferior que soporta el lecho de partículas de catalizador fluidizadas por la acción del gas de síntesis. El calor de reacción se remueve por la acción de los serpentines de enfriamiento ubicados en el reactor.



La fluidización continua de las partículas de catalizador promueve altas tasas de transferencia de calor de la superficie de estas al medio enfriante, lo cual hace altamente eficiente este tipo de reactor. Las partículas de catalizador que son arrastradas por el producto gaseoso fuera de la zona de fluidización, son colectadas en ciclones que se disponen en la parte superior del reactor. La porosidad del lecho es un parámetro muy importante en el desempeño de los reactores FFB puesto que permite determinar la cantidad de catalizador para un volumen de reactor dado, lo que a su vez define la conversión en este. Las altas porosidades de lecho se presentan en zonas finas elevadas del reactor y a altas presiones. Dado que es deseable mantener una distribución de tamaño de partícula constante y óptima, la renovación de catalizador en línea se hace necesaria para tener un adecuado funcionamiento de este tipo de reactor [8], [25], [27].



**Figura 1.8.** Tecnologías de reactores FT utilizadas industrialmente [40].

Las principales ventajas de los reactores FFB sobre los reactores CFB son [25][27][8]:

- Costo de producción 40% menor para la misma capacidad de producción.

- Mayor eficiencia en la remoción del calor de reacción debido a una zona de reacción más amplia.
- En cualquier momento las partículas de catalizador están en contacto con el gas de síntesis, mientras que en el CFB solo una parte lo hace.
- Menor tasa de degradación del catalizador y así menores tasas de remoción y sustitución en línea.
- Dado que el carburo de hierro formado es muy abrasivo, las altas velocidades que se tienen en las secciones angostas del CFB obligan a que estas secciones sean revestidas con cerámica las cuales requieren mantenimiento frecuentemente. En los reactores FFB este problema no se presenta ya que al tener más amplitud las velocidades lineales no son tan altas como en el CFB.

**Reactores FT a baja temperatura.** En los esquemas del proceso FT a baja temperatura se utilizan catalizadores de Fe o Co con reactores de lecho fijo multi-tubular (FBR) y reactores en fase de suspensión (SPR). Estas tecnologías se emplean cuando se desea producir hidrocarburos pesados de larga cadena (ceras), los cuales pueden someterse a procesos de refinamiento como hidrocraqueo e isomerización para la obtención de gasolina y diesel de alta calidad. Es así, una tecnología que cuenta con un potencial de significativa importancia para la sostenibilidad del sector transporte [27].

Entre 1955 y 1993 la elección para este tipo de proceso eran los reactores FBR. Sin embargo, en 1993 Sasol comisionó un reactor SPR con una capacidad de 2500 bpd. El reactor SPR fue desarrollado por Kölbel y colaboradores entre las décadas de los cincuentas y setentas. La principal dificultad con aplicaciones industriales radicaba en la separación del catalizador y de la cera líquida. Sasol superó este problema con el desarrollo de su proceso especial de separación cera/catalizador basado en Co diseñado para la producción de destilados medios a partir de gas natural, la cual se conoce como el proceso de destilado en fase suspensión de Sasol [8], [25], [27]. El tema de la separación del catalizador y la cera en los reactores SPR es tratado como secreto industrial por las compañías que utilizan esta tecnología, aunque en la literatura se han reportado algunos estudios que abordan este importante tema [41].

Los reactores FBR se asemejan a un intercambiador de coraza y tubos. En la coraza se ubican los tubos en los cuales se empacan las partículas de catalizador. El calor de reacción se remueve mediante la producción de vapor que pasa por el lado coraza para aumentar así la eficiencia energética del proceso. La temperatura en el lado coraza es aproximadamente 220 °C con presiones de operación en el lado tubo de 25-45 bares.

Los reactores SPR se componen de una coraza equipada con serpentines de enfriamiento para la remoción del calor de reacción, generando así vapor útil en el proceso. Es una tecnología fácil de construir y de operar. Dentro del reactor se ubican las partículas de catalizador soportadas en un distribuidor a través del cual el gas de síntesis se introduce, fluye y reacciona a través del lecho que va formando una suspensión a medida que se van produciendo los líquidos FT, principalmente compuestos con largas cadena de carbonos como las ceras. El gas de síntesis no convertido y los productos gaseosos FT, se difunden a través de la suspensión líquida en la cual se encuentran las partículas de catalizador y fluyen como burbujas a través de la suspensión. Estas burbujas se elevan a través de la suspensión, irrumpen en su superficie, emergen a la región libre y finalmente abandonan el reactor como producto gaseoso. Una operación exitosa del reactor SPR requiere que se conozca el perfil de presión así como la cantidad de catalizador que puede mantenerse en suspensión uniforme para un determinado volumen de reacción. De acuerdo a esto, el factor de porosidad es un parámetro determinante en el funcionamiento de este tipo de reactor. Desafortunadamente la hidrodinámica es más complicada que en los reactores de alta temperatura, ya que se encuentran presentes tres fases (líquida, sólida y gaseosa), y por lo tanto deben incorporarse parámetros como la tensión superficial líquida para predecir apropiadamente el comportamiento fluido-dinámico del reactor [8], [27].

Los reactores SPR se prefieren sobre los reactores FBR debido a ventajas como [8], [13], [25], [27]:

- Su costo es el 25% de los reactores de lecho fijo y fluidizado.
- La caída de presión es cuatro veces menor, lo cual resulta en menores costos de compresión.
- Menor carga de catalizador por tonelada de producto.
- Puede acercarse más fácilmente al estado isotérmico, lo cual promueve altas conversiones.
- La remoción/adición en línea de catalizador permite operaciones más extensas.

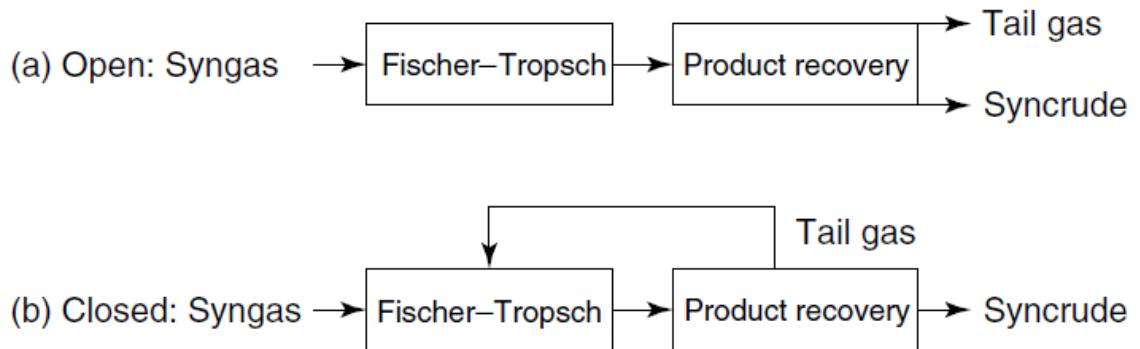
## **1.2. CIRCUITO DEL GAS FISCHER-TROPSCH**

El circuito del gas FT se refiere a la forma en la cual el gas de síntesis fluye alrededor de la zona de reacción FT sin considerar ninguna unidad específica que modifique su composición, exceptuando la zona de reacción FT. El diseño del circuito del gas tiene una importancia relevante en la conversión de carbono en la síntesis FT. También tiene impacto en la refinación del crudo sintético ya que el diseño de la zona de refinación comienza en el circuito del gas. En el centro del circuito del gas se encuentra el reactor, por lo tanto sus entradas y salidas influyen fuertemente el circuito del gas [18], [42]. La etapa de reacción y el circuito del gas no son independientes y su diseño es un problema de optimización. En general, al momento de realizar el diseño se consideran los siguientes aspectos [18]:

- Conversión por paso en el reactor FT
- Acondicionamiento del gas de síntesis
- Destino del gas de síntesis sin convertir
- Recuperación del producto
- Diseño de la zona de enfriamiento y separación del crudo sintético

### **1.2.1. Configuraciones del Circuito del Gas**

Las configuraciones del circuito del gas se clasifican en diseños de circuito abierto o cerrado (Figura 1.9) dependiendo del destino final del gas de cola, el cual es el gas que queda remanente después de que se realiza la recuperación de producto [18], [43]. En este trabajo se considera la configuración de diseño de circuito abierto y por lo tanto se explica en mayor detalle.



**Figura 1.9.** Configuraciones del circuito del gas: a) abierta y b) cerrada.

**Diseño de circuito de gas abierto.** En esta configuración, el gas de cola no se recircula al reactor FT. Es la configuración de circuito de gas más sencilla e involucra un solo paso del gas de síntesis por el reactor FT. De este modo el gas de síntesis no convertido no es aprovechado para maximizar la producción de combustibles líquidos FT, aunque este puede utilizarse como gas combustible. La principal ventaja de del diseño del circuito de gas abierto es su facilidad de construcción y operación. No existe acumulación de compuestos inertes en el reactor ni configuraciones de recirculación que compliquen el diseño. Las principales razones para considerar un diseño de circuito de abierto son:

- Alta conversión del gas de síntesis en el reactor FT.
- El gas de síntesis se produce con gasificadores de aire en chorro.
- La síntesis FT se combina con una instalación de cogeneración de electricidad

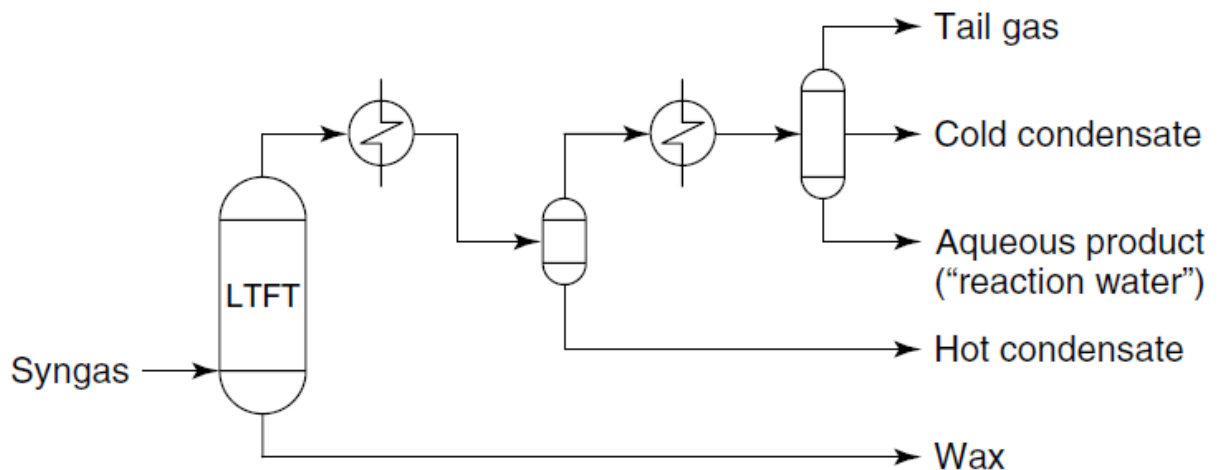
### 1.2.2. Enfriamiento y Separación del Crudo Sintético

La sección de recuperación es donde se presenta la interface entre el circuito del gas y la etapa de refinación del crudo sintético FT. Es en esta etapa del proceso donde se da el enfriamiento de los productos calientes provenientes de la etapa de reacción FT para separar el crudo sintético y el gas de síntesis no convertido. Es altamente recomendable que la ingeniería del proceso de recuperación de producto se realice como parte integral de la etapa de refinación de la síntesis FT y teniendo en cuenta el circuito seleccionado para el gas.

El tipo de operación en la etapa de reacción FT determina la composición y fase del crudo sintético. Algunas de los aspectos más importantes en la recuperación de producto son la presión de separación y la separación criogénica. En este trabajo se implementa la estrategia de recuperación de crudo sintético FT a baja temperatura y por lo tanto esta se aborda con mayor detalle. La configuración de recuperación del crudo sintético FT a alta temperatura es muy similar a la de baja temperatura y puede consultarse en textos especializados en el tema [18], [44].

**Recuperación del crudo sintético a baja temperatura.** El crudo sintético del reactor FT a baja temperatura emerge en dos corrientes separadas. Una es la corriente en fase líquida que contiene cera fundida. La otra es la corriente gaseosa que contiene los componentes del crudo sintético más livianos. Al igual que en el caso de alta temperatura, la recuperación de las fracciones en esta configuración (Figura 1.10) se realiza por enfriamiento gradual. Las corrientes típicas que se obtiene se describen a continuación [18], [42], [43].

- Cera. Es la fracción más pesada del crudo sintético que se obtiene en el reactor FT a baja temperatura. Es obtenida directamente del reactor, lo cual indica que para este tipo de proceso, la recuperación toma lugar desde la etapa de síntesis. Debe mantenerse por encima de 100 °C para evitar su solidificación.
- Condensado caliente. Es la fracción más pesada de la fase gaseosa, tiene algún contenido de cera y por lo tanto también es necesario mantenerla caliente y así evitar su solidificación.



**Figura 1.10.** Fracciones de productos obtenidas por enfriamiento gradual en la etapa de recuperación del crudo sintético FT a baja temperatura [18].

- Condensado frío. Esta corriente es similar a crudo liviano que se obtiene en la recuperación a alta temperatura. Es en esta fracción donde se presenta la partición de compuestos oxigenados.
- Producto acuoso. También llamado agua de reacción, su condensación se presenta simultáneamente con el condensado frío. Aunque el crudo sintético del proceso a baja temperatura tiene menor contenido de compuestos oxigenados que el proceso a alta temperatura, estos pueden presentarse en concentraciones del 2-3%. Al igual que en el caso de alta temperatura, es deseable que los ácidos carboxílicos de cadena corta se recuperen en esta fracción.
- Gas de cola. Aplican las mismas opciones y configuraciones del caso de recuperación a alta temperatura. Sin embargo, es importante mencionar que el contenido de hidrocarburos gaseosos en el crudo sintético a baja temperatura es menor que el de alta temperatura.

### **1.3. REFINACIÓN DEL PROCESO FISCHER-TROPSCH**

Existen una cantidad apreciable de variaciones en el diseño de refinerías FT para el refinamiento del crudo sintético a productos de mayor valor comercial en el mercado. Las refinerías FT pueden implementarse para la producción de combustibles líquidos y químicos. Este estudio considera las tecnologías necesarias para la producción de combustibles líquidos, aunque en principio estas son aplicables igualmente para la producción de químicos. Los combustibles líquidos que pueden producirse a partir de la refinación del crudo sintético FT son: gasolina de motor, combustible para aviones (jet fuel) y combustible diesel. Es de resaltar que una vez se obtienen los combustibles derivados del crudo FT, estos no son diferentes a los combustibles derivados del refinamiento de crudo convencional, por lo tanto pueden transportarse, almacenarse y utilizarse empleando la totalidad de la infraestructura que se tiene hoy en día para el aprovechamiento de los combustibles derivados del petróleo. Dado que este trabajo se enfoca en la producción de combustible tipo diesel, a continuación se presentan sus características principales y especificaciones de diseño para su producción [18], [42–44].

La Tabla 1.4 contiene los requerimientos de combustibles diesel exigidos por la norma EN590:2004 (una de las más exigentes) de la regulación Europea. El rango de destilado que puede incluirse en el combustible diesel es regulado por el punto de ebullición T95. Generalmente se acepta un rango de componentes entre C<sub>11</sub>-C<sub>22</sub>. La cantidad que se obtenga de este rango en el crudo sintético es función del valor de la probabilidad de cadena  $\alpha$ . De acuerdo con lo presentado en las secciones 1.4.3 y 1.4.4, las operaciones a baja temperatura (mayor valor de  $\alpha$ ) dan mayores rendimientos de productos en el rango destilado, lo cual es deseable si lo que se desea es producir combustible tipo diesel. Sin embargo, este tipo de proceso es apropiado si no se tienen regulaciones tan estrictas en lo referente a la densidad, puesto que el destilado generalmente posee una densidad de 770-780 kg/m<sup>3</sup> y la norma E590:2004 exige una densidad en el rango de 820-845 kg/m<sup>3</sup>. Este valor de baja densidad (con respecto a la norma E590:2004) del diesel FT es debida al alto contenido de hidrocarburos alifáticos lineales del destilado derivado del proceso FT [44], [45].

Otro parámetro de mayor importancia en la calidad del combustible diesel FT es el número de cetano el cual mejora a medida que se tienen mayores linealidades en las moléculas y con el incremento con el número de carbonos. Dado que los hidrocarburos lineales tienen altos números de cetano, el destilado FT (170-360 °C) excede los requerimientos especificados por las normas internacionales de combustible diesel.

Cuando no existe límite inferior en la densidad del combustible diesel, es posible maximizar su producción empleando hidrocraqueo y oligomerización. El hidrocraqueo cumple con la siguientes funciones: 1) craquear los compuestos residuo (> 360°C) en componentes más livianos, 2) Remover heteroátomos por hidrocraqueo o hidrot ratamiento y 3) reducir el contenido aromático de los productos. Así, esta tecnología puede utilizarse para aumentar el contenido de destilado por el hidrocraqueo de los productos en el rango residuo. Igualmente, la oligomerización puede emplearse para cumplir el mismo objetivo. Esta tecnología se refiere a la adición de una o más reacciones consecutivas entre alquenos u olefinas exclusivamente. Seleccionando las condiciones de catálisis y de operación más adecuadas, la oligomerización puede utilizarse para cambiar la distribución de carbono hacia productos más pesados, es este caso, hacia material en el rango destilado [18], [44], [45]. En el capítulo 3 referente al diseño y simulación de procesos, se abordan con mayor detalle estas tecnologías de refinación.



**Tabla 1.4.** Especificación de la norma E590:2004 de combustible diesel para regiones con clima templado [44].

Propiedad del combustible	Especificación EN590:2004	
	Min	Max
<i>Restricciones directas en el punto de ebullición</i>		
Punto de eb T95 (°C)		360
<i>Restricciones indirectas en el punto de ebullición</i>		
Densidad a 15 °C (kg/m <sup>3</sup> )	820	845
Punto de inflamación	55	
<i>Restricciones directas en composición</i>		
Cont de policíclicos aromáticos (% vol)		11
Cont de S (ug/g)		10
Cont de ácido graso metil éster		5
<i>Restricciones indirectas en composición</i>		
Número de cetano <sup>a</sup>	51	
Índice de cetano	46	
Viscosidad a 40°C (cSt)	2	4.5
Lubricidad		460
Punto de taponamiento del filtro en frío (°C)		+50 a -20 <sup>b</sup>

a: Medida de la facilidad con la cual puede descomponerse el combustible térmicamente en presencia de aire a alta presión y temperatura.

b: Depende del clima de la región donde el combustible es utilizado.

## 1.4. GENERALIDADES DEL PROCESO FISCHER-TROPSCH

### 1.1.1. Antecedentes

La tecnología para la producción de combustibles líquidos Fischer-Tropsch a partir del carbón está disponible desde hace más de medio siglo, fue reportada por primera vez por Franz Fischer y Hans Tropsch en 1923, quienes usaron un catalizador de hierro basado en álcali a 10 MPa y 400-450 °C. El principal desarrollo tuvo lugar en el Instituto Kaiser Wilhelm para la investigación del carbón (actualmente el Instituto Max Planck) en Mülheim/Ruhr-Alemania en colaboración con la compañía Ruhrchemie. En aquel tiempo, los argumentos para la producción de combustibles líquidos a partir de carbón excedían los aspectos económicos. En el periodo posterior a la II Guerra Mundial (1945-1955), el descubrimiento de extensos campos petroleros (e.g Arabia Saudita, Alaska etc.) cambiaron el escenario con respecto a la competitividad del carbón, excepto para el caso de Sudáfrica . En 1955, la primera planta de Sasol con una capacidad de 700000 t/a entró en funcionamiento en Sudáfrica con el gas de síntesis obtenido por gasificación de carbón. Se utilizaron reactores lecho fijo y lecho fluidizado circulante. En el periodo de 1955-1970, la escena mundial energética fue gobernada por fuentes económicas de petróleo y la síntesis FT tuvo un interés marginal en pocos grupos de investigación. Durante los 70s y 80s, los programas de energía de Estados Unidos, Japón y Europa se enfocaron en el desarrollo de procesos FT basados en carbón debido a los cortes por parte de los países productores de petróleo. Posteriormente Sasol expandió sus operaciones, Sasol II y III entraron en funcionamiento con una producción total de 4200000 t/a usando reactores de lecho fluidizado. En los ochentas, Shell desarrollo su proceso SMDS (Shell Middle Distillate Synthesis) el cual opera desde 1993 en Bintulu (Malasia) con un reactor FT a baja temperatura con un catalizador basado en Co en un reactor de suspensión (14700 bpd). Al mismo tiempo, el complejo Moss gas (Sudáfrica) entró en operación con un reactor de lecho fluidizado procesando gas de síntesis obtenido a partir de gas natural marítimo [8], [46].

### **1.4.1. Situación Actual del Proceso Fischer-Tropsch**

En la actualidad, Sudáfrica es el líder mundial en la producción de combustibles sintéticos, siendo Sasol la compañía de mayor producción con aproximadamente  $1006372 \text{ m}^3/\text{d}$  de hidrocarburos líquidos a partir del gas de síntesis derivado del carbón, en un complejo integrado por tres plantas situadas en Johannesburgo. Otra planta que se encuentra en funcionamiento en el mismo país, la cual utiliza gas natural enviado por gasoducto desde Mozambique, y que es operada por PetroSA y Statoil, es el denominado complejo Mossgas, el cual produce un total de aproximadamente  $169825 \text{ m}^3/\text{d}$  de productos GTL (gas to liquids). Estas plantas en Sudáfrica suplen demandas internas de combustible a excepción de Sasol, ya que los productos obtenidos (principalmente olefinas y naftas) son exportados a más de 80 países del mundo, especialmente en Europa. Por su parte, Shell inauguró su planta GTL en el año de 1993, en Bintulu (Malasia), la cual funciona con el gas proveniente de los campos petroleros del área marítima de Sarawak. La planta de Bintulu produce  $169825 \text{ m}^3/\text{d}$  de diesel, queroseno y naftas limpias los cuales son comercializados en el mismo país. También se encuentran dos plantas que utilizan reactores de suspensión para producir diesel principalmente, cada una con una capacidad estimada de  $213854 \text{ m}^3/\text{d}$  a partir de gas natural; una ubicada en Nigeria construida por la compañía SasolChevrón y la otra situada en Qatar construida por la unión de compañías Sasol y Qatar Petroleum. Aparte de la anteriores, existen a nivel mundial una serie de plantas piloto operadas por empresas como Conoco Phillips, BP, Syntroleum, Satatoil, Axens, ExxonMobil y Rentech, en las cuales se han realizado pruebas y se han efectuado estudios de escalamiento para aplicar la tecnología FT a nivel comercial [8], [46].

En Colombia, actualmente no existen procesos que utilicen esta tecnología para la producción de combustibles sintéticos y lo que se ha realizado se reduce exclusivamente a investigaciones sobre la factibilidad de implementar el proceso FT utilizando como materia prima gas natural. Dentro de estas investigaciones se destaca el trabajo realizado en el Instituto Colombiano del Petróleo en el cual se examina el potencial de la producción de combustibles sintéticos a partir de gas natural (GTL) [46]. Otro trabajo involucra la investigación realizada en la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, en la cual se estudia el efecto de la utilización de catalizadores de hierro en el proceso FT [47].

#### **1.4.2. Aspectos Ambientales**

De acuerdo con los estudios realizados por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE), en el presente, las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) de la cadena de producción de los combustibles líquidos FT son mayores que las emisiones de la cadena existente de los combustibles derivados del petróleo. La conversión utilizando carbón como materia prima presenta una significativa desventaja con respecto al proceso basado en petróleo convencional, mientras que con gas natural las emisiones de GEI son ligeramente mayores que en la refinación de petróleo convencional y menores cuando se comparan con las emisiones de procesos de refinación de crudos pesados. Para que los combustibles FT sean aceptados en un mundo que cada día es más consciente sobre los efectos de la quema de los combustibles fósiles, es necesario que se identifiquen estrategias y tecnologías de proceso que permitan reducir las emisiones de GEI. Algunas de las estrategias propuestas para lograr dicho propósito son captura y secuestro de carbono, co-producción de combustibles y electricidad, co-procesamiento de carbón y biomasa y biomasa con metano en capas de carbón [48]. Varios estudios destacan las virtudes obtenidas cuando se procesan conjuntamente carbón y biomasa para la co-producción de combustibles y electricidad, pues las emisiones de GEI se ven mitigadas por la neutralidad aportada por la biomasa y los costos acarreados por el empleo de biomasa se reducen por la inclusión del carbón en el proceso. Es así como estas dos materias primas pueden generar sinergias que permitirían el autosostenimiento del proceso FT [13], [23], [24], [28], [49], [50].

## 2. POTENCIAL DE DEMANDA DE COMBUSTIBLE DIESEL

De acuerdo con el Key World Energy Statistics [1] realizado por la Agencia Internacional de Energía (iea), el petróleo ha sido la principal fuente de energía con una participación del 41,3 % del consumo total en el 2009. Así mismo, se pronostica bajo la consideración de dos escenarios<sup>3</sup>, que aunque otros energéticos pueden tomar mayores roles en la seguridad energética, el petróleo continuará siendo una de las principales fuentes de energía junto con el carbón.

De la totalidad aportada por el petróleo en el consumo final por sector energético, el sector transporte ha demandado la mayor cantidad, y en el 2009 su consumo representó el 61.7 % del crudo disponible en el mercado. Este consumo ha aumentado constantemente desde 1973 sin presentar decaimientos en su curva de crecimiento. Esto sugiere que el sector transporte seguirá teniendo un aumento en el consumo final del petróleo, más aún, si se tiene en cuenta la demanda que se producirá por el crecimiento poblacional y económico de países en vía de desarrollo como China, India y Brasil, lo cual representa un mercado potencial para los combustibles sintéticos FT.

También se presenta en este reporte los porcentajes de los productos refinados históricamente desde 1971 a partir del petróleo. El destilado medio, el cual es la materia prima para la producción de combustible diesel, ha representado el mayor de los porcentajes. Esto puede atribuirse a la implementación de sistemas de transporte masivo y de maquinaria pesada, los cuales han sido pilares fundamentales del desarrollo y crecimiento económico de la sociedad actual.

Sin embargo, de acuerdo con estudios realizados por la Organización Latinoamericana de Energía, OLADE [51], la relación reservas-producción del petróleo actual garantizan un abastecimiento de este energético por aproximadamente 42 años, lo cual sugiere la diversificación e inclusión de fuentes alternativas al petróleo en la canasta energética, principalmente en el sector transporte. En este capítulo se presenta un análisis del consumo y demanda de combustible tipo diesel en Colombia así como el potencial de aplicación de la síntesis FT para la producción de diesel utilizando materias primas nacionales.

---

<sup>3</sup> Los escenarios considerados son: 1) escenario bajo políticas actuales y 2) escenario con políticas bajo consideración.

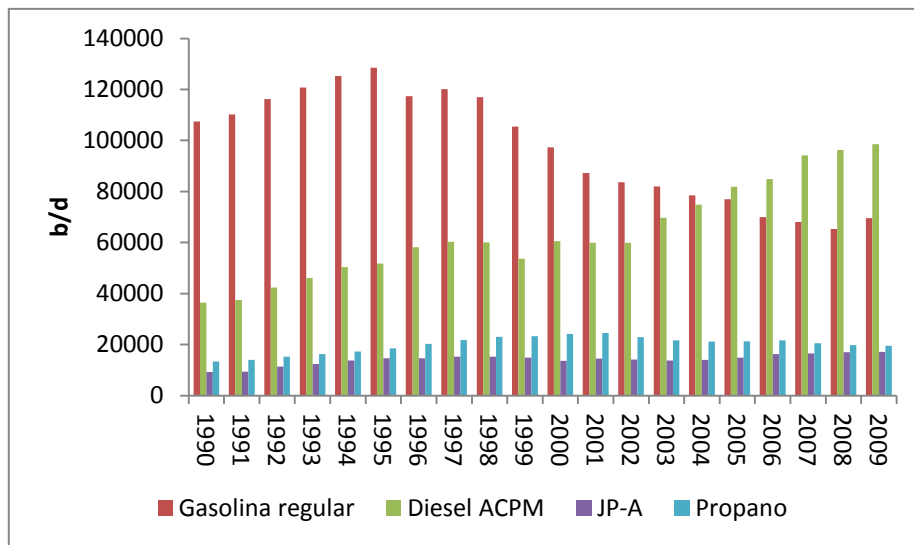
## 2.1. ANÁLISIS DE LA PRODUCCIÓN Y DEMANDA DE COMBUSTIBLE DIESEL EN COLOMBIA

Hasta el 2007, los niveles de azufre permitidos en el combustible diesel colombiano eran de 1200 y 4500 ppm para Bogotá y el resto del país respectivamente. Posteriormente, estos niveles fueron disminuidos a 1000 y 4000 ppm de azufre con el objetivo de tener un diesel de mejor calidad. A partir del 2010, los límites máximos permitidos fueron reducidos drásticamente a 50 ppm para todos los sistemas de transporte masivo del país y 500 ppm para el diesel de todo el territorio nacional. Se estipuló que para el 31 de Diciembre de 2012 todo el diesel distribuido en el territorio nacional debería tener como límite máximo 50 ppm de contenido de Azufre [9]. Esto representa un potencial importante para una posible incursión de la síntesis FT en Colombia encaminada a la producción de combustible tipo diesel, pues como se menciona anteriormente, los combustibles líquidos FT exhiben calidades excepcionales en términos de contenido de hidrógeno, uniformidad molecular, puntos de fusión, características de combustión, contenidos de azufre y diversidad de materias primas para su implementación. Además, estos pueden transportarse empleando la infraestructura actual y utilizarse en los sistemas de combustión sin presentar restricciones en cuanto a porcentajes de mezcla como ocurre con el biodiesel y el bioetanol [4], [13], [16], [17].

En Colombia, el consumo de combustibles diesel ACPM ha crecido constantemente debido a la diferencia de precio con la gasolina, la incursión de sistemas de transporte masivo en las principales ciudades, cambio de tecnología en vehículos de servicio particular, carga interurbana y camionetas que funcionan con este combustible. En el Boletín Estadístico Minero Energético publicado por la Unidad de Planeación Minero Energética (UPME) se hace explícito lo mencionado anteriormente, ya que se pasó de consumir 36000 b/d de combustible diesel ACPM en 1990 a 98000 b/d en el 2009. Mientras que el consumo de gasolina regular ha presentado una tendencia decreciente, pues se redujo de 107000 b/d en 1990 a 65000 b/d en el 2009 (Figura 2.1). Esto puede atribuirse entre otros factores, a la incursión del gas natural vehicular, la mezcla con alcohol carburante etanol y el cambio de tecnología en los vehículos.

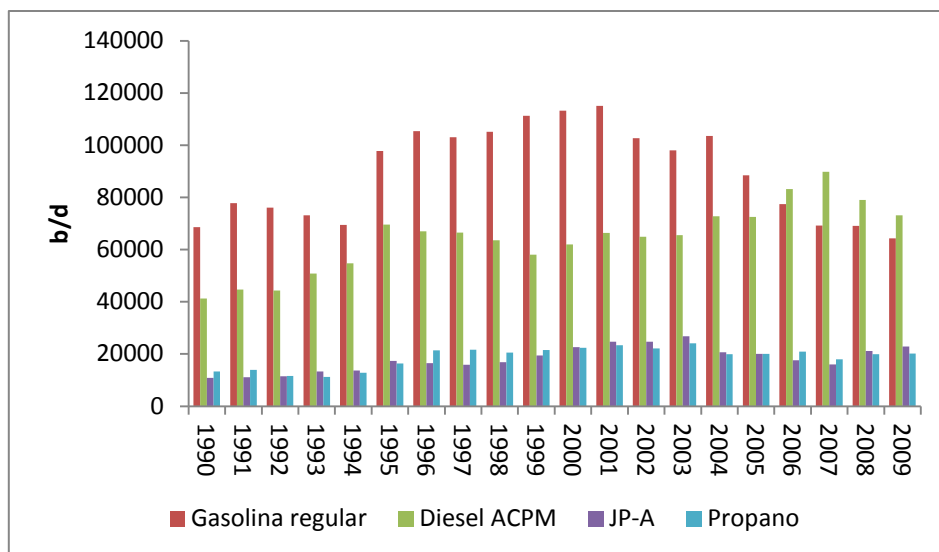
Sin embargo, a partir del 2003, la producción de diesel ACPM nacional no ha cubierto la demanda y el país se ha visto en la necesidad de importar este combustible para satisfacer la demanda no satisfecha. En el 2009, la producción de diesel ACPM se ubicó en 73116 b/d (Figura 2.2) contra

98545 b/d que demandó la nación, lo cual evidencia un déficit en la producción de este combustible de 25429 b/d.



**Figura 2.1.** Histórico de consumo de combustibles en Colombia [9].

Adicionalmente, el panorama del petróleo colombiano es poco alentador cuando se compara con el panorama internacional, pues la UPME estimó en el 2009, que de acuerdo a la relación reservas-producción, Colombia tendrá abastecimiento de crudo por aproximadamente 8.1 años contra 42 años del crudo internacional. Esto indica que si no se hallan nuevos yacimientos de petróleo, Colombia en poco tiempo pasará a ser un importador neto de combustibles líquidos en lugar de producirlos para satisfacer su demanda interna. Todos estos hechos inclinan fuertemente la balanza hacia la búsqueda de alternativas que permitan diversificar la canasta energética nacional, lo que representa una posibilidad latente para que los combustibles líquidos FT tomen un papel relevante en la seguridad energética de Colombia.



**Figura 2.2.** Histórico de producción de combustibles en Colombia [9].

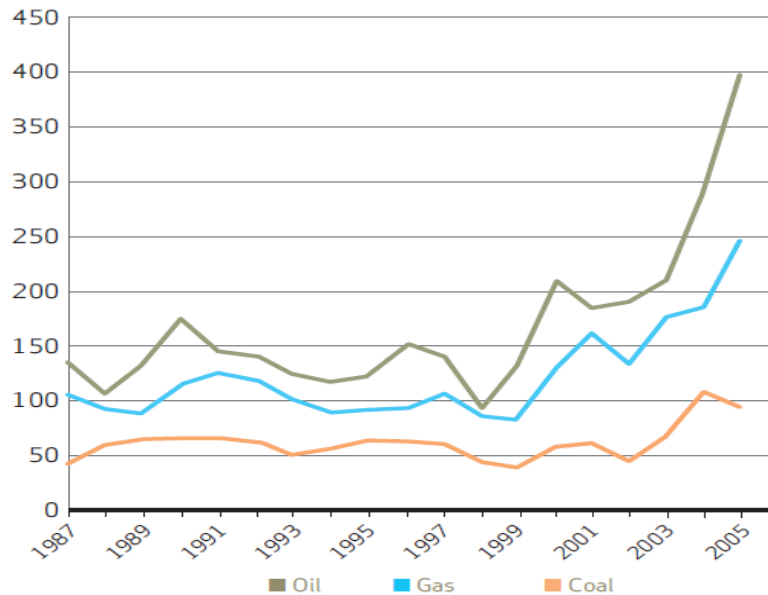
## 2.2. POTENCIAL DE LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES FT A PARTIR CARBÓN Y BIOMASA EN COLOMBIA

Hasta ahora, se ha discutido acerca de la producción y consumo de petróleo global y localmente, así como de los sectores que más demandan crudo y de la cantidad refinada de los combustibles más representativos. También se ha presentado, el panorama de este importante energético de acuerdo a la relación reservas-producción y de la posibilidad de implementar la síntesis FT en Colombia. Sin embargo, aún no se ha mencionado nada acerca de las materias primas necesarias para este proceso, ya que así como la refinación de combustibles líquidos convencionales necesita de un suministro constante de petróleo, la síntesis FT requiere de un abastecimiento de gas de síntesis para la producción del crudo sintético que posteriormente es refinado a los combustibles líquidos.

Como se menciona en el capítulo 1, existen diversas materias primas para la producción de gas de síntesis y dependiendo de la materia que se seleccione, los procesos de generación, limpieza y acondicionamiento pueden variar. Para el presente trabajo se seleccionan como materias primas el carbón y la biomasa. A continuación se describen las razones que fundamentan esta elección.



El carbón ha sido un energético por excelencia y fue la principal fuente de energía y químicos hasta el descubrimiento del petróleo. Su precio se ha mantenido constante en el tiempo (Figura 2.3) y nunca ha estado sometido a las volatilidades políticas e incertidumbres de reservas a las que ha estado asociado el petróleo y sus subproductos.



**Figura 2.3.** Histórico en los precios del crudo, gas natural y carbón (US \$ por tonelada de crudo equivalente) [3].

Contrariamente al caso del petróleo, el panorama del carbón colombiano es mucho más alentador, pues en el 2009 se reportó que existen 6667.7 Mt y 4571 Mt de reservas medidas e indicadas respectivamente, y 16668.92 Mt de potencial carbonífero, lo cual, de acuerdo al ritmo de explotación actual garantizan un abastecimiento de carbón por 200 años contra 8.1 años del petróleo. En el 2010, la producción total de carbón fue de 74.3 Mt representando el 1.44% del PIB nacional y de las cuales, el 91.66 % se exportaron al mercado internacional [9]. Estas cifras han convertido a Colombia como el cuarto mayor exportador, el noveno productor mundial y el primero en Centro y Sur América de carbón bituminoso, el cual es apetecido en los mercados internacionales por su alto poder calorífico y bajos contenidos de humedad, ceniza y azufre. Aunque el carbón ha realizado un aporte relevante al desarrollo y expansión económica del país y le ha dado un rol trascendental como exportador, estos beneficios podrían mejorarse sustancialmente si se empleara este mineral para la obtención de productos de mayor valor agregado (carbón activado,

grafito, fertilizantes, químicos, combustibles líquidos y gaseosos, nanotubos, fibras de carbón, entre otros) en el mercado internacional y nacional que generen dinámicas económicas alrededor de una industria refinadora de carbón, en lugar de obtener dividendos derivados de su exportación y comercialización cruda exclusivamente.

Las zonas con mayor potencial carbonífero en Colombia son la Guajira y el Cesar [52], en donde se explota carbón bituminoso de excelentes propiedades y el cual es reconocido y muy apetecido por los mercados internacionales. Estas zonas se constituyen en puntos estratégicos para la ubicación de una posible planta de conversión de carbón a combustibles líquidos mediante la síntesis FT si lo que se busca es la exportación de los productos a mercados internacionales pues presentan grandes ventajas con respecto a las demás regiones en cuanto a reservas y ubicación ya que se encuentran cerca de los puertos marítimos. Sin embargo, dado que el objetivo inicialmente planteado es la cobertura de la demanda interna no satisfecha de combustible diesel, la ubicación de la planta podría en principio ubicarse en las regiones interiores del país, más aún, si se tiene en cuenta que es en esta zona donde se presenta el mayor consumo de combustibles del país.

Como se menciona en la sección de aspectos ambientales, cuando se emplea carbón como única materia prima en la síntesis FT para la producción de combustibles líquidos, las emisiones de CO<sub>2</sub> son el doble de las que se obtienen cuando se emplea petróleo [4]. Debido a esto, es razonable la incursión de biomasa en el proceso con el objetivo de reducir dichas emisiones a niveles comparables o incluso por debajo de las obtenidas con petróleo. Así, el carbón y la biomasa podrían utilizarse sinérgicamente ya que las altas emisiones generadas por la utilización exclusiva de carbón pueden mitigarse con la inclusión de biomasa; y los altos costos generados por la incursión de biomasa se reducen con la utilización de carbón.

Colombia, por su ubicación geográfica, posee una variedad de climas que posibilitan las condiciones necesarias para el desarrollo de las actividades agropecuarias. De acuerdo con la UPME, el país cuenta con una superficie continental de 114'174.800 hectáreas, de las cuales se estima que el 44.77% se destina a la actividad agropecuaria [53].

La producción de bienes y servicios en productos de consumo útiles para la sociedad requiere de la transformación física y química de la materia, lo cual en algunos casos genera biomasa residual<sup>4</sup>. Existen dos fuentes de biomasa residual con aprovechamiento energético: las actividades agroindustriales y las sociales. En el sector agro se distinguen los Residuos Agrícolas de Cosechas (RAC) y los Residuos Agrícolas Industriales (RIC). Algunos ejemplos de estos tipos de biomasa son: hojas y tallos de descarte en las cosechas, residuos de cuercos y raquis en las plantaciones de palma y las excretas de cerdos, aves de corral y reses. Para el caso de biomasa residual causada por actividades sociales, se destacan los residuos generados por las cadenas comerciales o de industrias de alimentos y de vegetales. La UPME afirma que estos residuos pueden utilizarse a gran escala para la generación de energía y sustitución de combustibles, de acuerdo con la disponibilidad de tecnologías de segunda y tercera generación.

Particularmente, los residuos forestales constituyen una fuente importante de biomasa residual, pues por cada árbol utilizado en la producción maderera, solo se aprovecha comercialmente el 20 % en la cadena agrícola, el 40 % de biomasa se deja en forma de ramas y hojas y el restante 40 % en el proceso de aserrío en forma de astillas, corteza y aserrín [53].

Las anteriores cifras ubican a Colombia en un lugar privilegiado para el aprovechamiento energético de la biomasa residual en la producción de combustibles líquidos mediante la síntesis FT. De acuerdo con el Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual en Colombia realizado por la UPME [53], existen gran cantidad de departamentos con potencial, sin embargo, la región andina y la costa norte presentan ventajas logísticas, pues es allí donde se encuentran las zonas carboníferas de la nación. Lo anterior considerando la cercanía estratégica que debe existir entre las materias primas necesarias para efectuar la síntesis FT.

---

<sup>4</sup> Subproductos que se derivan de las transformaciones naturales o industriales que se llevan a cabo en el tratamiento de la materia orgánica.

### **3. DISEÑO Y SIMULACIÓN DEL PROCESO**

En este capítulo se presenta la metodología utilizada para modelar y simular las diferentes operaciones unitarias necesarias en el proceso de poligeneración mediante la síntesis FT. A partir de las simulaciones se establecen las demandas de recursos (carbón, biomasa aire, agua, electricidad, etc.) y las cantidades de productos, tanto combustibles líquidos y gases como energía eléctrica. En general, la síntesis FT a partir de materiales sólidos carbonosos puede dividirse en 4 secciones principales, las cuales son, gasificación, limpieza y acondicionamiento del gas de síntesis, reacción FT y recuperación y refinamiento del crudo sintético. La forma en la cual se interconectan estas etapas y las operaciones unitarias contenidas en ellas es particular en cada diseño puesto que depende exclusivamente de los productos y necesidades específicas que se tengan. A lo largo de este capítulo se presentan los diagramas de flujo de proceso (PFD por sus siglas en inglés) de las diferentes secciones o etapas que componen este diseño, mientras que en el apéndice A se incluye las tablas con las propiedades que contienen las corrientes de dichas secciones.

#### **3.1. DISEÑO DEL PROCESO**

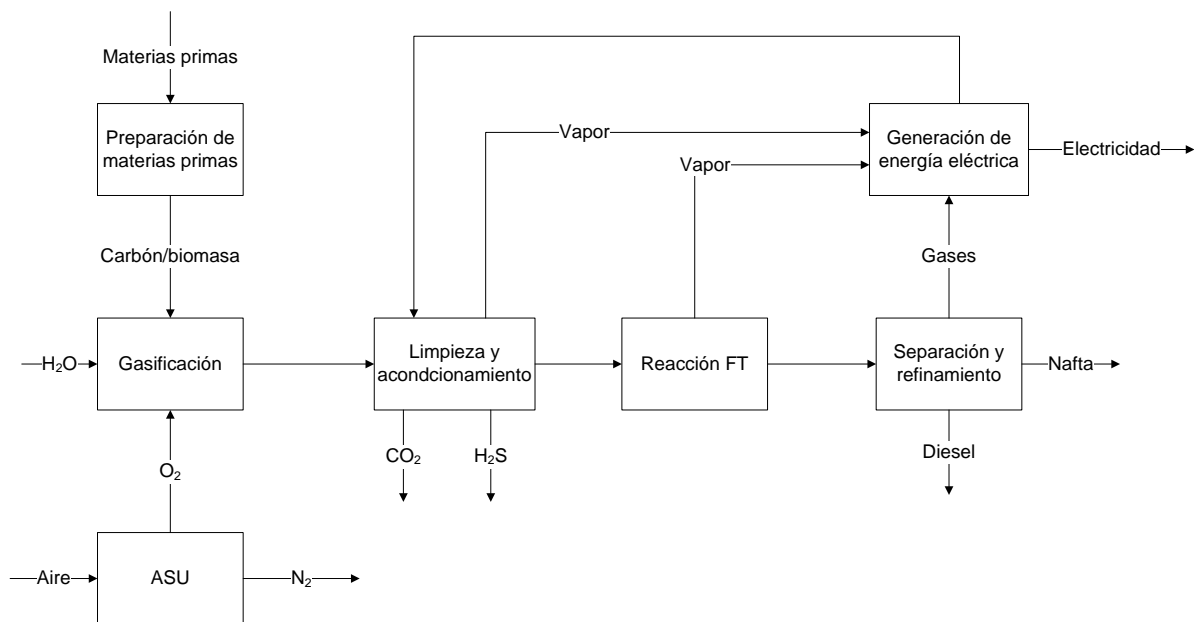
En términos de costos, la materia prima más conveniente para el diseño de una planta de producción de combustibles líquidos es el carbón, sin embargo, debido a las desventajas ambientales que este presenta, se propone la inclusión de biomasa como co-material de alimentación. De esta forma se mitigan los efectos negativos ambientales del carbón y de costos de producción asociados a la utilización de biomasa exclusivamente. Se utilizan las composiciones típicas del carbón bituminoso de la cuenca de Amagá, Antioquia y aserrín de Pino. Teniendo en cuenta lo anterior, se diseña la planta considerando capacidades de producción, material de alimentación, selectividad de producto y captura de CO<sub>2</sub>. El diseño y simulación del sistema se realiza utilizando el simulador comercial de procesos HYSYS<sup>TM</sup> de ASPEN TECHNOLOGY INC.

### **3.1.1. Capacidades de Planta**

La capacidad de producción de la planta se establece acorde con lo presentado en el Capítulo 2 en lo referente a demanda y producción de diesel en Colombia. Bajo este hecho, se especifica una capacidad de aproximadamente 25000 b/d de diesel que corresponden a la demanda no satisfecha de diesel en Colombia actualmente. Tal producción podría satisfacer la demanda de regiones como el noroeste y costa atlántica colombianas o el sureste en su totalidad, además de aportar más del 50 % de producción si se utiliza en la zona centro del país. Estos valores de demandas pueden variar, ya que el diesel FT puede ser mezclado con el diesel obtenido por refinación de crudo en cualquier proporción (contrariamente a lo que sucede con el biodiesel) o incluso sustituirlo en su totalidad sin presentar ningún tipo de problema en los motores de combustión.

### **3.1.2. Diagrama de Bloques del Proceso**

En la Figura 3.1 se presenta el diagrama de bloques general que representa el diseño considerado en este trabajo. El material sólido (carbón/biomasa) es gasificado con oxígeno proveniente de la unidad de separación de aire. Posteriormente se da el acondicionamiento del gas, el cual incluye la limpieza del gas de síntesis y el ajuste de la composición de este para su ingreso a la etapa de reacción FT. Antes de la etapa de reacción, el CO<sub>2</sub> y los compuestos de azufre se remueven en la etapa de limpieza de gas ácido. El CO<sub>2</sub> puede arrojarse a la atmosfera o capturarse. En la etapa de reacción para la síntesis de combustibles líquidos se estudia el proceso en el cual el gas de síntesis tiene un solo paso por el reactor FT. Posteriormente, el crudo sintético obtenido se refina a combustible diesel principalmente y nafta. En el diseño, la fase gaseosa generada en la etapa de refinamiento de producto, la fracción liviana en la etapa de reacción, el gas de síntesis no convertido y el vapor generado en el enfriamiento en la zona de gasificación y el reactor FT son el combustible de alimentación para la zona de generación de energía eléctrica que satisface las necesidades energéticas de la planta y exporta el excedente a la red eléctrica.



**Figura 3.1.** Diagrama de bloques del proceso FT.

En las siguientes secciones se da una descripción más detallada de cada una de las etapas y las operaciones unitarias contenidas en la síntesis FT.

### 3.1.3. Materias Primas

La composición del carbón varía notablemente puesto que existen diferentes tipos o rangos de este recurso. Estas diferencias se deben a las condiciones dadas para el proceso de formación del mineral a partir de material vegetal. En este trabajo, se utiliza carbón bituminoso de la zona Antioqueña y antiguo Caldas y aserrín de pino como materias primas para la elaboración de la simulación del proceso. Su análisis último se presenta en la Tabla 3.1. El consumo energético relacionado con la preparación y manejo de las materias primas se tiene en cuenta exclusivamente para el balance energético global y por lo tanto los detalles de esta etapa no son modelados en la simulación. Los flujos de energía se calculan con base en los siguientes índices [28]:

- Preparación y manejo del carbón: 0,29 % de la energía contenida en el carbón alimentado al proceso, la cual está basada en el poder calorífico inferior (PCI).
- Manejo de la biomasa: 10 kJ/kg de biomasa húmeda.
- Electricidad de la tolva de biomasa: 10 kJ/kg de biomasa seca.

**Tabla 3.1.** Propiedades del carbón de la zona Antioqueña y antiguo Caldas y aserrín de pino.

<b>Análisis último (daf)</b>		
<b>Elemento</b>	<b>Carbón</b>	<b>Pino</b>
% C	82.4	51.60
% H	5.10	4.90
% O	10.30	42.60
% N	0.80	39.00
% S	1.40	0.00
<b>Análisis próximo</b>		
% Humedad	9,2	12,3
% M volátil	36,4	73,8
% C fijo	39	13,1
% Cenizas	15,4	0,8
<b>PCS (kJ/kg)</b>	27940	16215
<b>Formula</b>	$C_{6.8609}H_{5.0595}O_{0.6441}N_{0.0571}S_{0.0437}$	$C_{4.2964}H_{4.8611}O_{2.6642}N_{0.0642}$

### 3.1.4. Modelo Termodinámico

El modelo termodinámico seleccionado para representar el equilibrio multicomponente y calcular las variables termodinámicas de las corrientes es la ecuación cúbica de estado (EOS) de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV), la cual está contenida en los paquetes termodinámicos disponibles en HYSYS. Esta ecuación presenta una modificación doble de la EOS original propuesta por Peng y Robinson.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (3.1)$$

donde

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i, \quad (3.2)$$

$$b_i = 0.0077796 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (3.3)$$

y

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad (3.4)$$

La primera modificación consiste en un conjunto de reglas de mezcla, la cual para el término cruzado  $a_{ij}$  adopta una dependencia de la composición (ecuaciones 3.5-3.7), las cuales se computan en HYSYS de acuerdo a la expresión de Margules.

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji}) \quad k_{ij} \neq k_{ji} \quad (3.5)$$

donde

$$a_i = a_{ci} \alpha_i \quad (3.6)$$

y

$$a_{ci} = 0.457235 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \quad (3.7)$$

La segunda modificación involucra la variación del término  $\alpha_i$  con el factor acéntrico  $\omega_i$  y con un factor empírico  $k_{1i}$ , el cual se utiliza para ajustar presiones de vapor de componentes puros (ecuaciones 3.8-3.10).

$$\alpha_i = \left[ 1 + k_i (1 - T_{ri}^{0.5}) \right]^2 \quad (3.8)$$

$$k_i = k_{0i} + k_{1i} (1 + T_{ri}^{0.5}) (0.7 - T_{ri}^{0.5}) \quad (3.9)$$



$$k_{oi} = 0.378893 + 1.4897153\omega_i - 0.17131848\omega_i^2 + 0.0196554\omega_i^3 \quad (3.10)$$

Estas modificaciones permiten extender la aplicación de la EOS de PRSV para modelar el equilibrio termodinámico de sistemas moderadamente no ideales. Esta ecuación se ha utilizado satisfactoriamente en sistemas no ideales, obteniéndose resultados comparables con los derivados de métodos basados en funciones de exceso de la energía libre de Gibbs como Wilson, NRTL y UNIQUAC. Las ventajas de la EOS PRSV se resumen en:

- (a) Predice el comportamiento de fases de sistemas de hidrocarburos con mayor precisión, particularmente aquellos que involucran componentes disímiles.
- (b) Su aplicación puede extenderse para modelar el comportamiento de fases de sistemas no ideales, obteniéndose resultados comparables con los modelos tradicionales de coeficientes de actividad

El modelo contenido en el paquete termodinámico HYSYS realiza rigurosos cálculos trifásicos con los que es posible modelar sistemas que contengan agua, metanol o glicoles, así como sistemas que contengan hidrocarburos y no hidrocarburos en la segunda fase líquida. Estas características hacen la EOS de PRSV ideal para modelar sistemas que involucran la síntesis FT en el cual se presentan fases orgánicas, acuosas y de hidrocarburos simultáneamente.

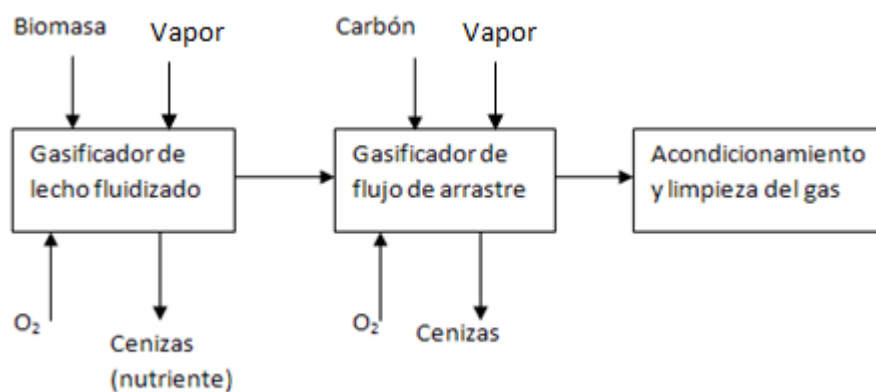
### 3.2. GASIFICACIÓN

El proceso de licuefacción indirecta requiere material sólido a gasificar para obtener gas de síntesis antes de su conversión a combustibles líquidos. En los sistemas que utilizan carbón y biomasa como materia prima, existen diferentes tipos de configuraciones de proceso que se pueden aplicar para la etapa de gasificación. En este diseño, la biomasa se gasifica en un reactor separado y el gas de síntesis resultante se alimenta a un gasificador de flujo de arrastre de carbón (Figura 3.2). Este arreglo posibilita la recuperación de las cenizas de la biomasa para su utilización como nutriente y utiliza el gasificador de carbón para craquear el alquitrán formado en la etapa de gasificación de la biomasa, omitiéndose la necesidad (y por ende el costo) de la unidad de limpieza y

acondicionamiento del gas de síntesis adicional proveniente de la gasificación de la biomasa [28]. Aunque se han llevado a cabo exitosamente operaciones de co-gasificación de carbón y biomasa en reactores de flujo de arrastre [24], existen un número significativo de diferencias entre la gasificación de carbón y la gasificación de biomasa, las cuales se atribuyen directamente a la naturaleza de las materias primas, entre las que se destacan [20]:

- Calidad de la cenizas en la biomasa, las cuales poseen un punto de fusión menor que las cenizas del carbón, sin embargo, en estado fundido presentan un comportamiento muy agresivo con el material refractario de los reactores de flujo de arrastre.
- Diferencia de reactividad entre el carbón y la biomasa.
- A bajas temperaturas, la gasificación de biomasa genera altos contenidos de alquitrán.
- No se ha encontrado un método de reducción de tamaño con aplicación industrial que permita obtener los tamaños de partícula de biomasa que requiere el proceso de gasificación con reactores de flujo de arrastre.

Como reactor de gasificación para la biomasa se selecciona el gasificador de lecho fluidizado circulante (CFB por sus siglas en inglés) debido aspectos como rendimiento, costos, baja complejidad y eficiencia, lo cual lo hace conveniente para procesos de gasificación a gran escala [6]. Para el carbón, se emplea el gasificador de flujo de arrastre ya que produce bajas cantidades de alquitrán y mínimas cantidades de  $\text{CH}_4$  el cual es un compuesto indeseado en el gas de síntesis para la reacción FT.



**Figura 3.2.** Esquema de gasificación del proceso.

En este estudio se asume arbitrariamente que la masa molecular del carbón y la biomasa es 100 kg/kgmol. Esta suposición, junto con los análisis elementales de las materias primas, permiten obtener formulas pseudomoleculares, las cuales se utilizan para simular el proceso de gasificación en HYSYS. Dado que estos materiales no se encuentran en la base de datos de compuestos de este software, estos fueron creados como compuestos hipotéticos, especificando las propiedades contenidas en la Tabla 3.1.

Para llevar a cabo la simulación del proceso de gasificación exitosamente, es necesario conocer el calor de formación estándar del carbón y la biomasa, los cuales pueden calcularse a partir del análisis elemental (sin cenizas) y el calor de combustión de cada material [20], [54]. Este último se calcula mediante la expresión 3.11, la cual corrige el poder calorífico superior por unidad de masa (PCS) del material de volumen constante a presión constante [54].

$$\Delta\hat{H}_c^0 = -PCS + 33,3w_O + 38,05w_N - 264,3w_H \quad (3.11)$$

En esta expresión  $w_O$ ,  $w_N$  y  $w_H$  corresponden a las fracciones máxicas de oxígeno, nitrógeno e hidrógeno respectivamente, las cuales se obtienen a partir del análisis elemental de los materiales. Finalmente, mediante la definición del calor de combustión es posible obtener el calor de formación por unidad de masa de cada material [54], esto es, sustrayendo el calor de combustión de los productos presentes en la combustión ( $CO_2$ ,  $H_2O_{(l)}$  y  $SO_2$ ) como se presenta en la ecuación 3.12.

$$\hat{H}_f = -\Delta\hat{H}_c^0 + \frac{w_c}{12,01} \Delta\hat{H}_{f,CO_2(g)}^0 + \frac{1}{2} \left( \frac{w_H}{1,008} \right) \Delta\hat{H}_{f,H_2O(l)}^0 + \frac{w_s}{32,06} \Delta\hat{H}_{f,SO_2(g)}^0 \quad (3.12)$$

Adicional al calor de formación estándar, el cálculo del calor específico del material ( $C_p$ ) es de vital importancia para el computo de los balances de energía. En el presente estudio, los  $C_p$  se calculan de acuerdo con las expresiones 3.13 y 3.14, las cuales tienen en cuenta el análisis próximo de los materiales y se basan en el trabajo de Kirov [54].

$$C_{p_{carbón}} = 0,9178 + 1,4182 * 10^{-3}T - 4,2944 * 10^{-7}T^2 + 8,5725 * 10^{-11}T^3 \quad (3.13)$$

$$C_{p_{biomasa}} = 1,3724 + 1,6078 * 10^{-3}T - 1,4425 * 10^{-7}T^2 + 2,8795 * 10^{-11}T^3 \quad (3.14)$$

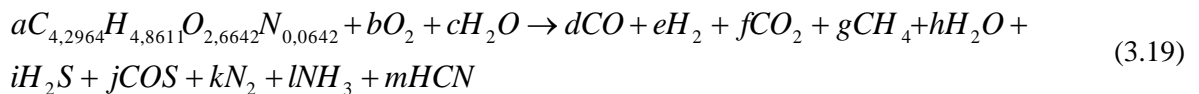
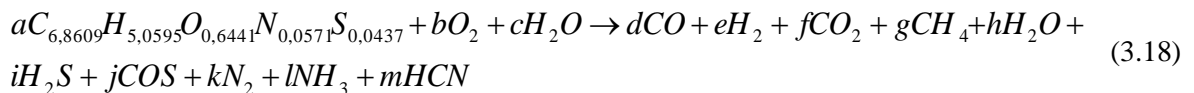
El proceso de gasificación se simula en HYSYS mediante la utilización de un reactor de conversión. Las reacciones típicas para el carbón y la biomasa (3.18 y 3.19) se generaron a partir de los resultados obtenidos con el software Gasify®, el cual calcula la composición del gas de síntesis a

partir del análisis elemental del material y las condiciones de operación especificadas mediante la solución del siguiente sistema de ecuaciones:

1. Balance de carbono.
2. Balance de hidrógeno.
3. Balance de Oxígeno.
4. Ecuación de Dalton en la corriente del gas de síntesis.
5. Balance de energía.
6. Balance de ceniza.
7. Constantes de equilibrio químico de las reacciones de Boudouard (3.15), cambio de agua (3.16) y metanación (3.17).
8. Las composiciones de los compuestos nitrogenados y sulfurados ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{COS}$ ) se calculan como un porcentaje de lo que ingresa de azufre y nitrógeno con el carbón y la biomasa, ya que estos compuestos se encuentran lejos del equilibrio químico a las condiciones de gasificación.



De ese modo, se obtiene un modelo consistente que tiene en cuenta reacciones y propiedades específicas de gasificación para cada material y el equilibrio químico inherente al proceso.



donde,

<b>Coefficiente</b>	<b>Carbón</b>	<b>Biomasa</b>
a	0,5315	0,5571
b	1,3713	0,7567
c	0,5577	0,7863
d	3,6088	1,2365
e	1,8152	0,9130
f	0,0083	0,9081
g	0,0182	0,2380
h	0,0149	0,7302
i	0,0209	0,0000
j	0,0022	0,0000
k	0,0061	0,0073
l	0,0088	0,0105
m	0,0088	0,0105

En la Figura 3.3 se presenta el PFD de la zona de gasificación simulado. El oxígeno necesario para la gasificación se obtiene a partir de la destilación criogénica del aire. En esta unidad se utiliza una torre de destilación criogénica para separar aire en oxígeno al 95% de pureza y nitrógeno. La utilización de O<sub>2</sub> puro como medio gasificante reduce apreciablemente el tamaño de los equipos aguas abajo, se reducen los costos de capital y se obtienen mejores rendimientos en la etapa de reacción FT debido a que el gas de síntesis no se encuentra diluido [6], [50]. El carbón y la biomasa se gasifican separadamente utilizando reactores de conversión especificando las reacciones 3.18 y 3.19. El gas de síntesis es sometido a enfriamiento por medio del proceso de templado o quench, el cual permite reducir la temperatura de 1500 °C a 900 °C y es simulado mediante la recirculación de una fracción del gas de síntesis proveniente del filtro. Posteriormente, el gas de síntesis se enfría por medio de recuperadores de calor, los cuales generan vapor de alta y media presión que se utilizan en dos ciclos Rankine para la generación de energía eléctrica[24].

Una vez el gas de síntesis es llevado a 250 °C por medio del segundo recuperador de calor, éste pasa a la unidad de filtración, donde se retira el material no convertido en los reactores de gasificación. Así, el gas de síntesis se encuentra listo para ingresar a la etapa de limpieza y acondicionamiento.

### 3.3. LIMPIEZA Y ACONDICIONAMIENTO DEL GAS DE SÍNTESIS.

La limpieza y acondicionamiento del gas de síntesis se compone de varias operaciones unitarias, las cuales se presentan en la Figura 3.4. En primera instancia, el gas a 250 °C entra al scrubber de 3 platos teóricos, donde se da un contacto a contra corriente con agua a 80 °C, el cual absorbe los componentes nitrogenados ( $\text{NH}_3$  y  $\text{HCN}$ ) [24], [28]. Posteriormente, se adecua la relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}$  a 1 mediante la adición de vapor y la reacción WGS (1.1) presentada en la sección 1.3.1. Esta relación se logra mediante la división del gas de síntesis en dos corrientes, una de las cuales entra al reactor WGS y la otra se mezcla con la corriente emergente del reactor sin someterse a la reacción WGS. EL vapor se adecua a 250 °C y 3520 kPa para ser mezclado con la fracción del gas de síntesis que es sometida a reacción. El reactor WGS es simulado de acuerdo al modelo de reactor de equilibrio contenido en HYSYS. Las condiciones de operación se fijan en 450 °C y 3520 kPa [24]. Una vez se lleva a cabo la reacción, se mezcla el gas emergente del reactor con la fracción que no reacciona para así obtener una corriente con la relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}$  adecuada.

La corriente emergente del proceso WGS se enfría a 40 °C para su ingreso al proceso Rectisol, donde se remueven los componentes del gas ácido ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$  y  $\text{CO}_2$ ) del gas de síntesis por absorción con metanol refrigerado a -40 °C y 3470 kPa. Existen dos tipos de configuraciones para este proceso, en la primera se recupera el  $\text{CO}_2$  y los compuestos sulfurados conjuntamente; en la segunda, el  $\text{CO}_2$  y los compuestos sulfurados se recuperan selectivamente, lo cual posibilita la transformación del  $\text{H}_2\text{S}$  en azufre elemental mediante el proceso Claus y permite la captura y secuestro del  $\text{CO}_2$ . En este trabajo, se selecciona la configuración selectiva basada en el proceso presentado por A. Khol y R. Nielsen [32] sin incluir la transformación de  $\text{H}_2\text{S}$ . En la Figura 3.4 se presenta el proceso Rectisol, el cual se divide en tres etapas principales: separación de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{COS}$ , separación de  $\text{CO}_2$  y recuperación del solvente. En la primera torre (T- $\text{H}_2\text{S}$ ) de 8 platos, se retira el 99,9 % del azufre y el 61 % del  $\text{CO}_2$  del gas de síntesis. En la segunda torre (T- $\text{CO}_2$ ) de 10 platos, se termina de remover el  $\text{CO}_2$  para una eficiencia de remoción del 98,8 %.

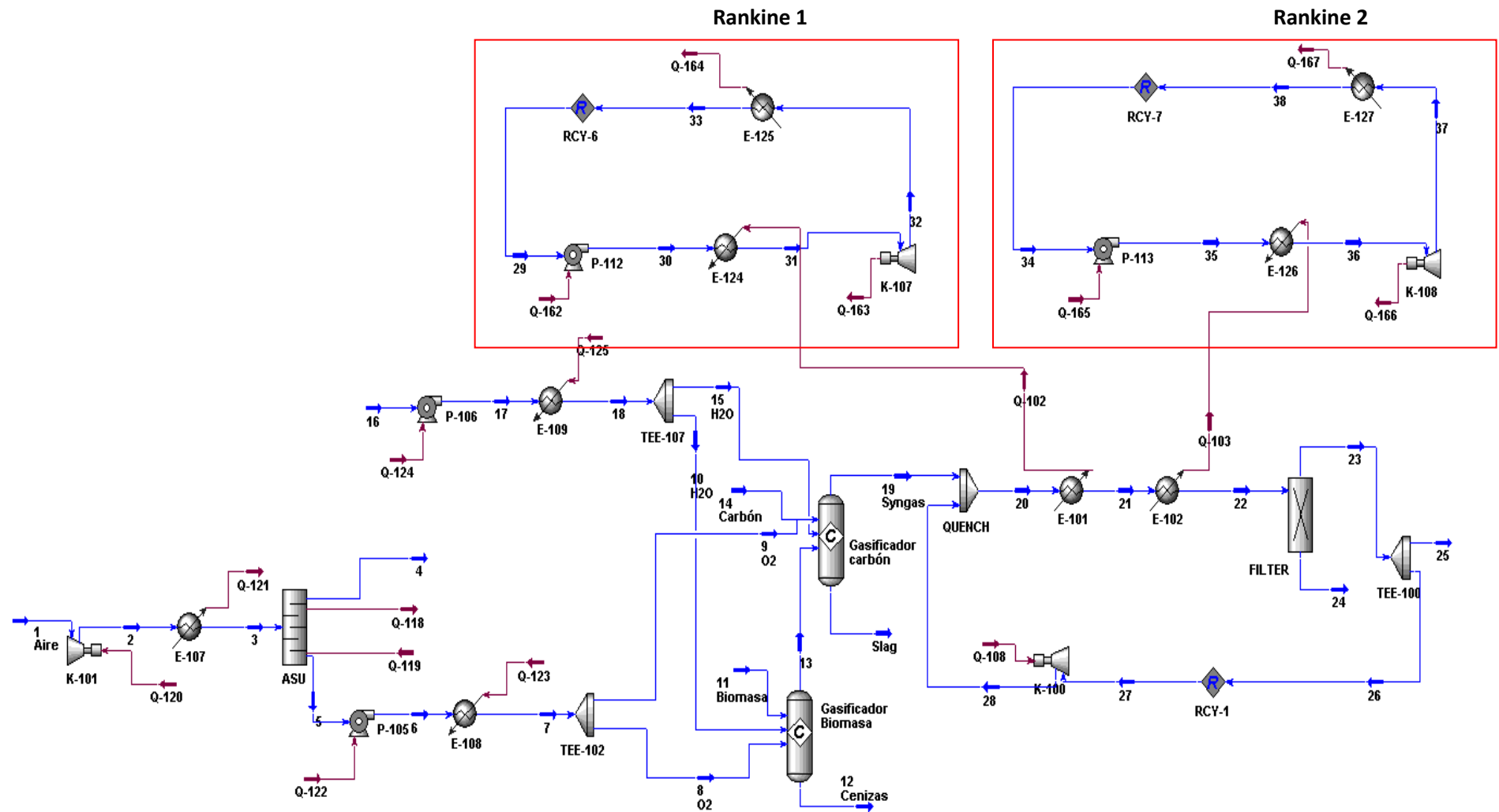


Figura 3.3. PFD de la zona de gasificación de la síntesis FT.

La corriente líquida de la torre de CO<sub>2</sub> se lleva a una unidad flash donde se disminuye la presión para así liberar parte del CO<sub>2</sub> en la corriente gaseosa. La corriente líquida ingresa la unidad de despojamiento junto con la corriente líquida proveniente de la torre H<sub>2</sub>S. Allí, se adiciona N<sub>2</sub> con el objetivo de lograr mayor separación de CO<sub>2</sub>. De esta forma se obtiene una corriente gaseosa de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> y una líquida de metanol y H<sub>2</sub>S, la cual es enviada a la unidad de recuperación de metanol (R MOH) donde se separan estos componentes en una torre de destilación de 49 platos. El metanol recuperado se mezcla con el metanol de reposición y es recirculado al proceso.

### 3.4. REACCIÓN FT

El modelo considerado en el presente estudio se basa en el trabajo realizado por Froment y Lox [39] el cual fue programado y adaptado a la estructura matemática de HYSYS. Este modelo considera la producción de  $\alpha$ -olefinas (3.20) y  $n$ -parafinas (3.21) con un rango de número de carbonos de C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>. También considera la reacción WGS (3.22).



Las cinéticas de reacción están dadas por las ecuaciones 3.23-3.25 y las constantes cinéticas se presentan en la Tabla 3.2, mientras que las propiedades del catalizador basado en Fe se muestran en la Tabla 3.3. En estas expresiones,  $k_{HC1}$ ,  $k_{HC5}$ ,  $k_{HC6}$  y  $k_v$  se calculan mediante expresiones tipo Arrhenius (3.26).



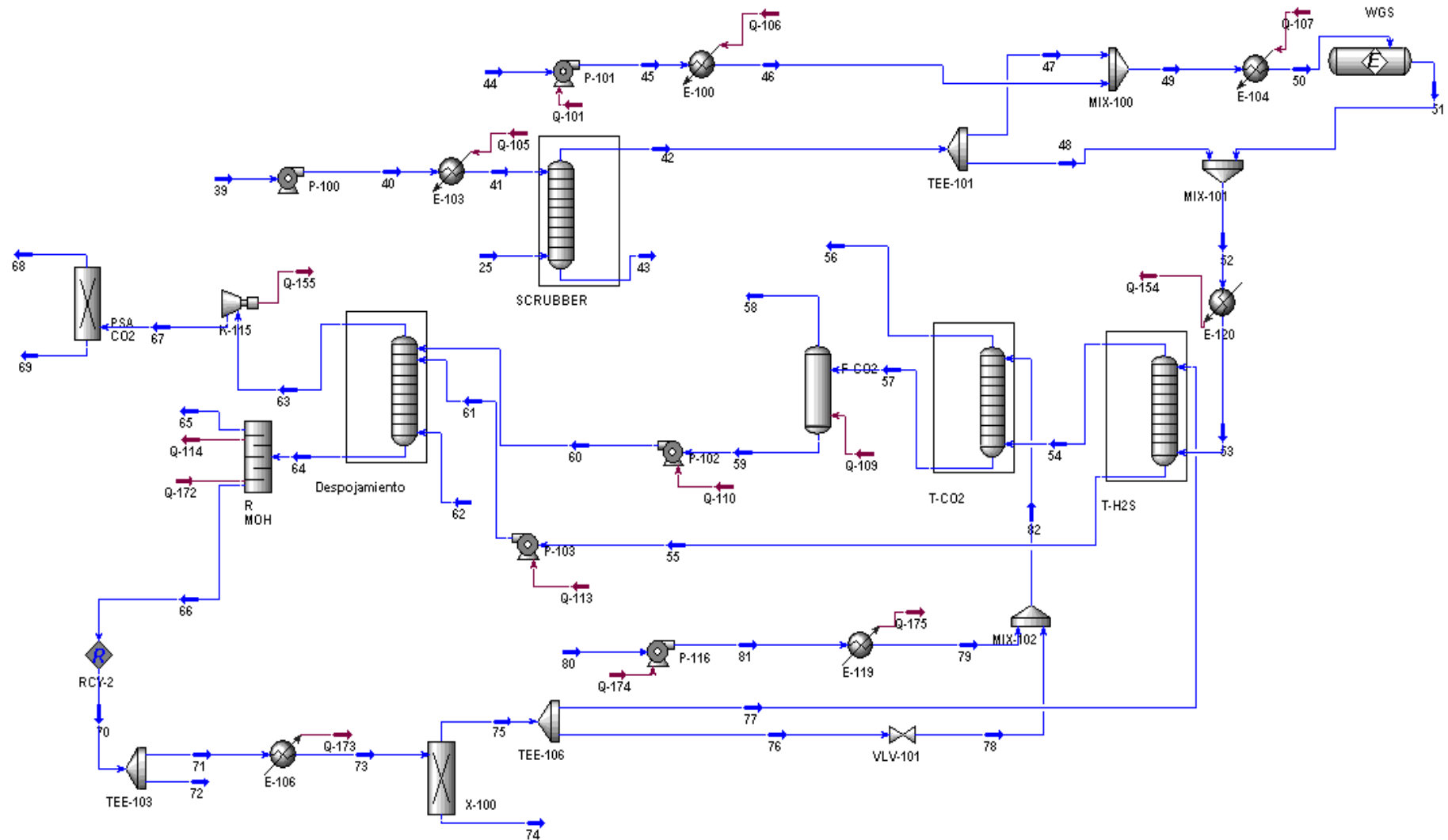


Figura 3.4. PFD zona de limpieza y acondicionamiento de la síntesis FT.

$$R_{C_nH_{2n}} = \frac{k_{HC6} \left( \frac{k_{HC1} P_{CO}}{k_{HC1} P_{CO} + k_{HC5} P_{H_2}} \right) \alpha^{n-1}}{1 + \left( \frac{k_{HC1} P_{CO}}{k_{HC1} P_{CO} + k_{HC5} P_{H_2}} \right) \frac{1}{1-\alpha}} \quad n = 2, \dots, 30 \quad (3.23)$$

$$R_{C_nH_{2n+2}} = \frac{k_{HC5} P_{H_2} \left( \frac{k_{HC1} P_{CO}}{k_{HC1} P_{CO} + k_{HC5} P_{H_2}} \right) \alpha^{n-1}}{1 + \left( \frac{k_{HC1} P_{CO}}{k_{HC1} P_{CO} + k_{HC5} P_{H_2}} \right) \frac{1}{1-\alpha}} \quad n = 1, \dots, 30 \quad (3.24)$$

$$R_{CO_2} = \frac{k_v \left( \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}{K_{WGS}} \right)}{\left( 1 + K_v \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}} \right)^2} \quad (3.25)$$

$$k = k_i e^{-Ea_i/RT} \quad (3.26)$$

El modelo original de Froment y Lox incorpora una expresión para calcular el valor de la probabilidad de crecimiento de cadena  $\alpha$ , la cual no tiene en cuenta el aparente cambio del valor de  $\alpha$  con el número de carbonos del crudo sintético generado en el proceso LTFT [18], [55]. En este estudio, la distribución del número de carbonos es modificada para incorporar dos valores de  $\alpha$ , los cuales se fijan en 0,5 para metano y 0,9 para el resto de hidrocarburos (C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>).

Este modelo presenta algunas limitaciones, las cuales deben tenerse en cuenta al momento de interpretar los resultados de la simulación de procesos.

a) La distribución de números de carbono fue limitada a 30. En el proceso LTFT es común encontrar hidrocarburos de mayor rango.

b) El sistema de reacciones considera exclusivamente la formación de hidrocarburos. No se considera la producción de oxigenados, los cuales generan la partición de fases y afectan la eficiencia en la refinación.

**Tabla 3.2.** Constantes del modelo cinético.

Parámetro	Unidades	Valor/expresión
$k_{HC1(0)}$	mol/g bar s	1,22E-5
$k_{HC5(0)}$	mol/g bar s	1,05E-6
$k_{HC6(0)}$	mol/g s	2,36E-6
$Ea_{HC1}$	kJ/kmol	168,73
$Ea_{HC5}$	kJ/kmol	94,5
$Ea_{HC6}$	kJ/kmol	132,3
$k_v$	mol/g bar <sup>1,5</sup> s	5,57e-5
$K_{WGS}$		$EXP\left(\frac{5078,045}{T} - 5,8972 + 0,0014T - 2,76E - 7T^2\right)$
$K_v$	bar <sup>-0,5</sup>	1,7
$Ea_v$	kJ/kmol	98

**Tabla 3.3.** Propiedades del catalizador FT basado en Fe.

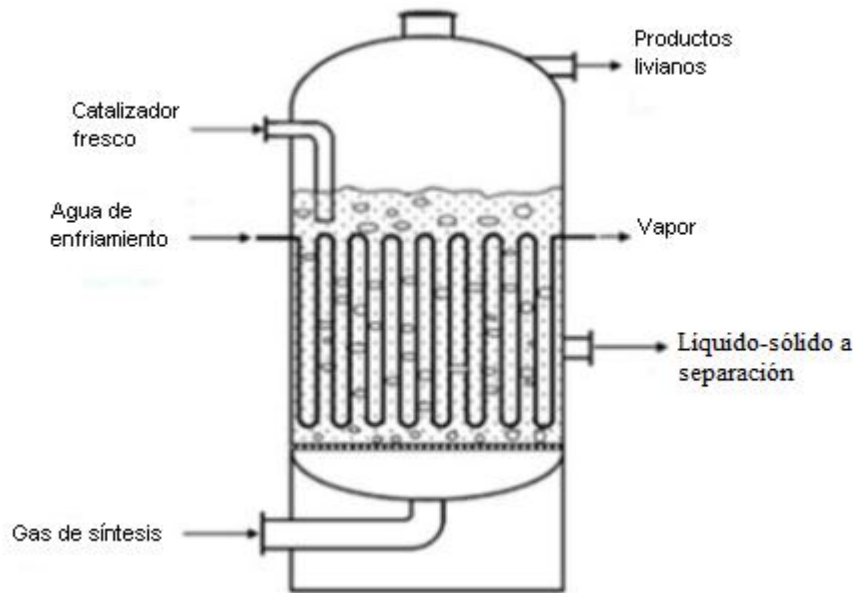
Propiedad	Valor
Dp (m)	5,01E-5
$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	1957
$\varepsilon$ (m <sup>3</sup> vacío/m <sup>3</sup> total)	0,725

c) No se considera características del crudo sintético como ramificaciones alifáticas, isómeros olefínicos y aromáticos.

d) El volumen del reactor de suspensión se ajusta para alcanzar una conversión del gas de síntesis del 85%, valor acorde con los últimos desarrollos de este tipo de reactores.

Teniendo en cuenta los tipos de reactores presentados en la sección 1.4.5 y el objetivo de producción de combustible diesel del presente trabajo, se selecciona el reactor de suspensión

burbujeante (SPR) de baja temperatura (Figura 3.5) como sistema de reacción para la generación del crudo sintético FT. En este equipo, el gas de síntesis limpio proveniente de la unidad Rectisol, ingresa por el fondo y se burbujea a través de una sustancia inerte (usualmente ceras líquidas de alto peso molecular), en las cuales se encuentran suspendidas partículas de catalizador de Fe. El calor de reacción generado por la naturaleza exotérmica de las reacciones FT es retirado por medio de serpentines alimentados con agua que producen vapor útil para la generación de energía eléctrica.



**Figura 3.5.** Reactor de suspensión burbujeante [8].

La simulación del comportamiento multifásico del reactor LTFT se da por medio el modelo de reactor de tanque agitado continuo (CSTR) contenido en HYSYS. Este reactor tiene corrientes de salida en fase vapor y en fase líquida (Figura 3.6), lo cual es consistente con la naturaleza del reactor de suspensión burbujeante. Adicionalmente, se fijan la conversión del gas de síntesis en 85% y condiciones de presión y temperatura en 220 °C y 2600 kPa respectivamente [24]. La condición isotérmica del reactor se logra mediante la adición de una corriente de energía que retira el calor de reacción generado por las reacciones FT y se utiliza en un ciclo Rankine para la generación de energía eléctrica.

### **3.5. RECUPERACIÓN Y REFINAMIENTO DEL CRUDO SINTÉTICO**

A continuación se describen las operaciones referentes a la zona de recuperación y refinamiento del crudo sintético. Es en esta etapa en donde se separan los gases (hidrocarburos livianos y gas de síntesis no convertido) y el crudo sintético. La primera fracción se emplea en la unidad de generación de energía eléctrica, mientras que el crudo alimenta las operaciones de refinamiento donde finalmente se obtiene los combustibles líquidos.

#### **3.5.1. Circuito del Gas y Recuperación del Crudo Sintético**

El presente diseño considera una configuración de diseño abierto para los gases (Figura 1.9a) debido a que cuando la conversión del gas de síntesis en el reactor FT es apreciable, el contenido de este en la corriente de salida es poco y su recuperación y posterior recirculación no se justifican desde un punto de vista económico [18]. El reactor SPR o de suspensión, el cual es el seleccionado para el presente estudio, tiene la mayor tasa de conversión (alrededor del 85%) de los reactores utilizados para la síntesis FT [24], [28], además de otras ventajas presentadas en la sección 1.4.5. Esta característica hace idóneo la utilización de una configuración de diseño abierto con reactores SPR.

Por otro lado, diversos autores afirman que utilizar el gas de cola para la generación de electricidad mediante un ciclo combinado presenta ventajas como menor inversión inicial, menor consumo de energía y eliminación de problemas por la acumulación de inertes en el reactor. De esta forma, la co-producción de combustibles líquidos FT y electricidad pueden brindar mayores eficiencias con menores costos de inversión [5], [6], [23], [28], [33]. La elección del reactor SPR a baja temperatura para la producción de hidrocarburos de larga cadena, determina la estrategia a seguir para la separación y recuperación del crudo sintético del gas de síntesis no transformado y de los hidrocarburos livianos. Así entonces, la configuración de recuperación del proceso LTFT (Figura 1.10) es la más adecuada para la realización de dicha separación.

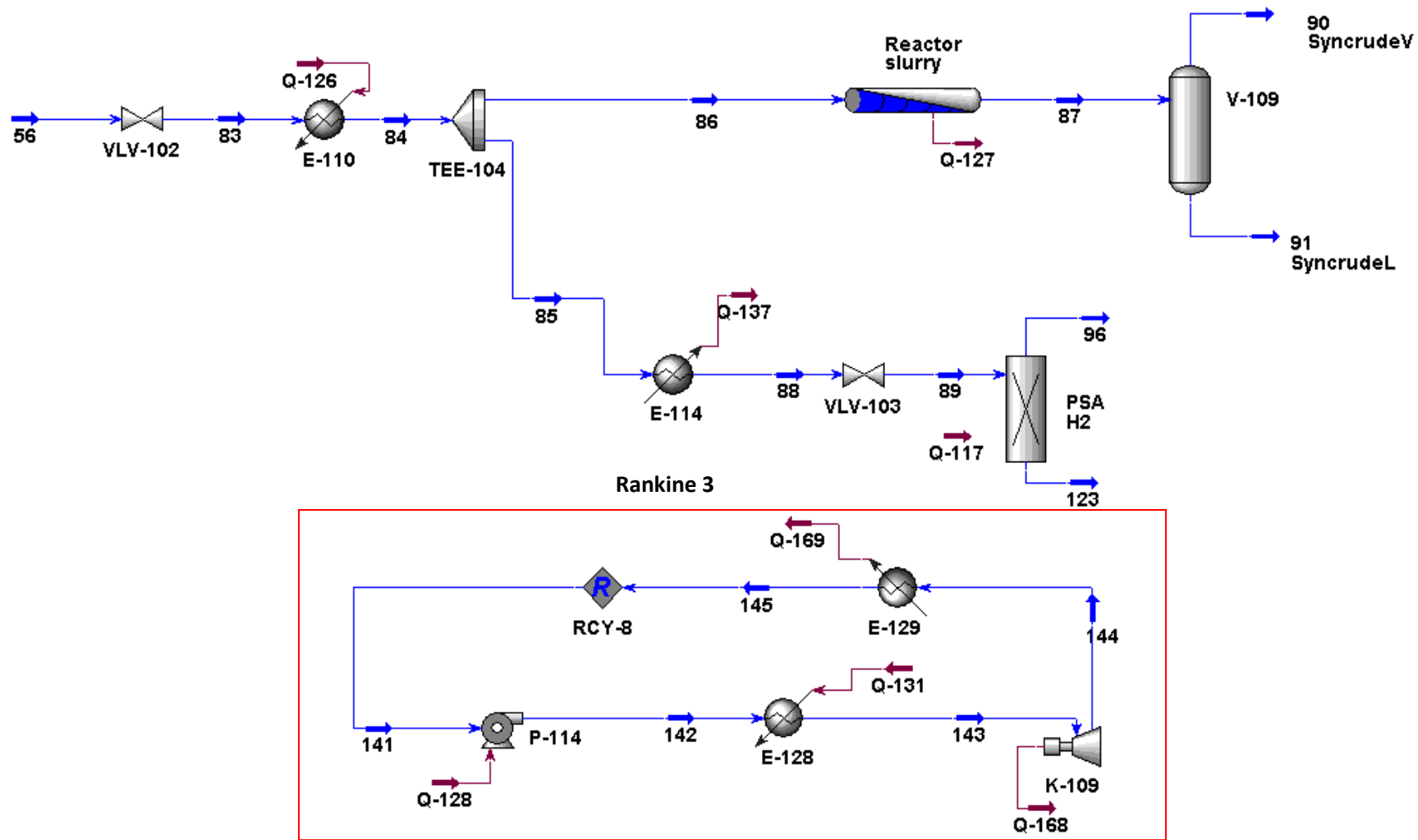


Figura 3.6. PFD zona de reacción del proceso FT.

### 3.5.2. Refinamiento

Al igual que en el circuito del gas, el objetivo de producción de hidrocarburos de larga cadena, principalmente diesel, determina la estrategia de refinamiento a seguir, pues aunque el crudo sintético contiene material en el rango del combustible diesel, su producción puede maximizarse a través de la utilización de tecnologías de refinamiento utilizadas en la industria del petróleo, las cuales son compatibles con el proceso FT. Como se menciona en la sección 1.6, cuando las restricciones en cuanto a la densidad del diesel no son muy exigentes, es posible maximizar su producción utilizando únicamente tecnologías de hidrocrqueo y oligomerización.

#### Hidrocrqueo

En la industria petrolera, el hidrocrqueo es una tecnología de conversión de residuos. Sin embargo, en el proceso LTFT se clasifica como una tecnología de conversión de alcanos. Las principales aplicaciones del hidrocrqueo en las refinerías FT son la producción de combustible para aviones (jet fuel), destilado medio a partir de hidrocarburos  $C_{23+}$  (diesel de baja densidad) y manufactura de lubricantes. Esta tecnología requiere un catalizador bifuncional que permita el craqueo catalítico (rompimiento del enlace iónico simple C-C) y la hidrogenación (adición de  $H_2$  al enlace doble C=C). La sílice-alúmina provee la actividad de fraccionamiento o de craqueo, mientras que los metales de tierras raras promueven la hidrogenación. El craqueo y la hidrogenación son complementarias, el craqueo provee olefinas, materia prima para la hidrogenación, mientras que la hidrogenación proporciona el calor exotérmico de reacción para el craqueo. En la síntesis FT, el hidrocrqueo se lleva a cabo bajo condiciones isotérmicas, no es probable la formación de depósitos de carbono y puede realizarse en condiciones menos severas que en las refinerías de petróleo [18], [42]. Las principales variables a controlar en esta operación son, temperatura, presión, velocidad-espacio, consumo de  $H_2$  y contenido de  $N_2$  y  $H_2S$  en la alimentación, los cuales envenenan y disminuyen la actividad del catalizador.

Las  $\alpha$ -olefinas exhiben mayor reactividad que las  $n$ -parafinas y reaccionan casi instantáneamente con el  $H_2$ . El modelo asume que las  $\alpha$ -olefinas de  $C_{11}$ - $C_{30}$  alimentadas al reactor de hidrocrqueo y las que se generan en él debido al fraccionamiento de los hidrocarburos de mayor cadena se convierten en  $n$ -parafinas de acuerdo a la reacción 3.27. Una vez se tienen las  $n$ -parafinas, estas son craqueadas en moléculas de menor tamaño siguiendo la reacción 3.28. De esta forma y bajo condiciones controladas de catálisis, es posible maximizar la producción de destilado medio.



En estas reacciones,  $O_n$  y  $P_n$  se refieren a las  $\alpha$ -olefinas y  $n$ -parafinas respectivamente. Generalmente se asume que el craqueo genera dos moléculas de hidrocarburos de igual número de carbonos ( $n = s + r$ ) y como tal, se considera que cuando  $n$  es par,  $s = r = n/2$  y cuando  $n$  es un número impar,  $s = r + 1 = (n/2 + 0,5)$  [56].

### Oligomerización

La oligomerización se refiere a una o más reacciones consecutivas de adición entre alquenos. Esto incluye dimerización (reacción de adición de dos alquenos), trimerización, tetramerización y múltiplos mayores de reacciones de adición. De esta forma, los alquenos de cadena corta pueden oligomerizarse para producir alquenos de mayor cadena y de esta manera, la distribución de números de carbono puede desplazarse hacia productos más pesados. La oligomerización es una reacción muy exotérmica y efectuada bajo condiciones de catálisis ácida. La selección de una tecnología de oligomerización apropiada posibilita la conversión de alquenos gaseosos en el rango nafta a destilado medio con alto número de cetano y excelentes propiedades de fluidez en frío [18], [42]. El catalizador más apropiado para este propósito es la zeolita H-ZSM-5 el cual potencializa la producción de destilado medio y es apto para procesar naftas oxigenadas FT así como alquenos gaseosos [43], [44]. El presente modelo incorpora reacciones de dimerización (3.29), trimerización (3.30) y tetramerización (3.31) para las  $\alpha$ -olefinas contenidas en la nafta en el rango  $C_3$ - $C_{10}$ .





### 3.5.3. Proceso

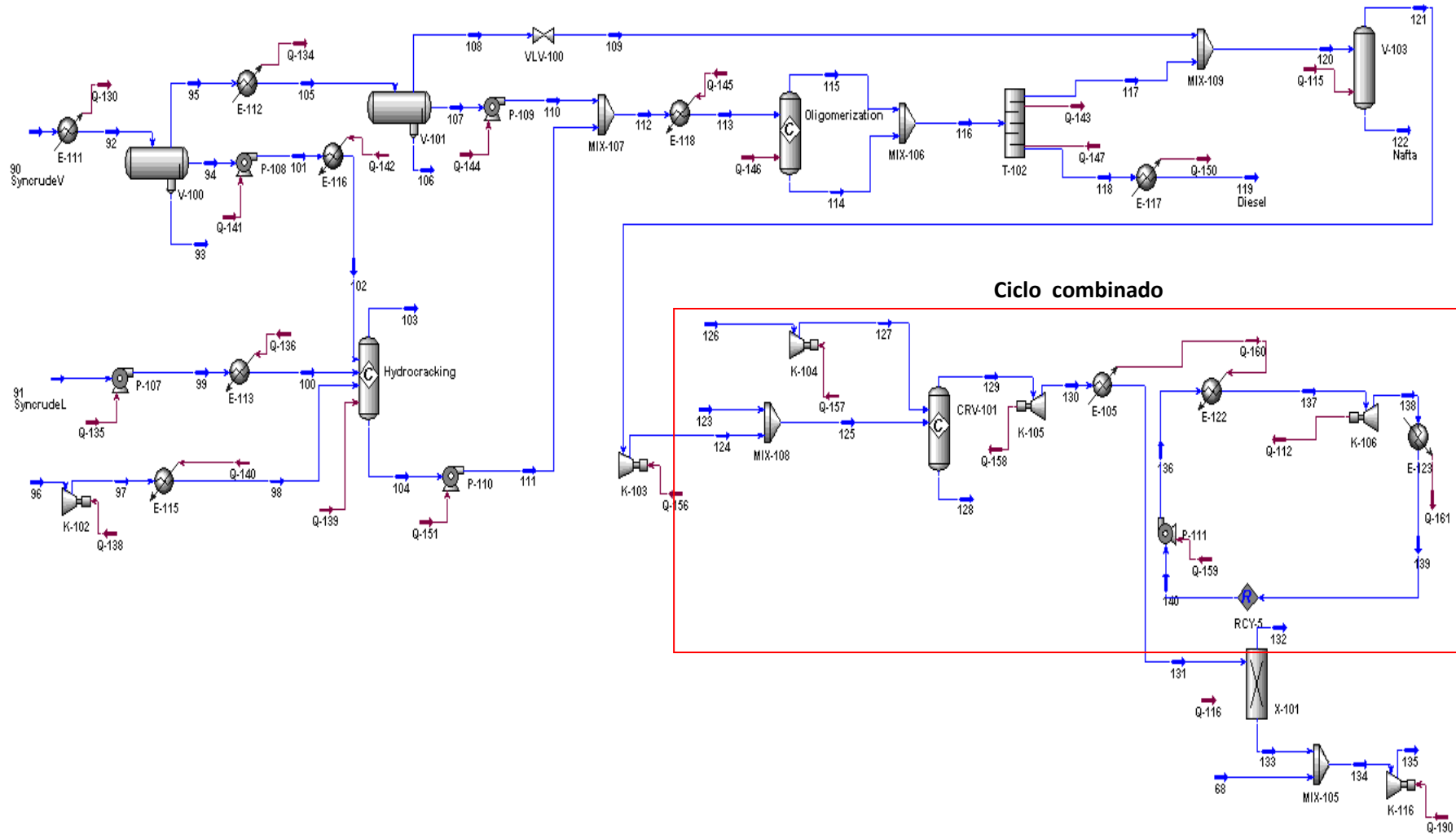
En la Figura 3.7 se presenta el PFD de la zona de recuperación y refinamiento del proceso FT. La simulación se lleva a cabo mediante dos separadores trifásicos, cada uno precedido por un enfriador, en los cuales se ajusta la temperatura con el objetivo de condensar y separar las fases del crudo sintético FT. En los separadores trifásicos, el software realiza cálculos rigurosos trifásicos de flash que genera tres corrientes de salida en equilibrio termodinámico. En el primer separador, se ajusta la temperatura por medio de la función ajuste contenida en HYSYS para recuperar el 80% del *n*-decano, además de obtener una corriente acuosa y una corriente en el rango de destilado. El producto más liviano se enfría a 35 °C y se envía al segundo separador para generar corrientes de agua, nafta y gases. Esta última contiene el gas de síntesis no convertido, CO<sub>2</sub> e hidrocarburos livianos en el rango C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> principalmente. En esta simulación, se asume que el único compuesto oxigenado presente en el crudo sintético FT es agua, puesto que el modelo cinético empleado no cuantifica la tasa de producción de dichos compuestos. De esta forma, el fraccionamiento debido a los compuestos oxigenados causado en este caso por el agua, se da en ambos separadores.

El producto líquido del reactor LTFT es adecuado a las condiciones necesarias en el reactor de hidrocrqueo (T=288 °C y P=5000 kPa) el cual es simulado utilizando el modelo de reactor de conversión especificando las reacciones presentadas en la sección 3.5.2 y una conversión de 100 y 98 % para las reacciones de hidrogenación y craqueo respectivamente. El H<sub>2</sub> necesario para las reacciones de hidrogenación se obtiene mediante la división de una fracción del gas de síntesis que ingresa al reactor LTFT la cual se lleva a la unidad PSA (pressure swing adsorption) con adsorbente de zeolita para separar el CO y obtener una corriente de H<sub>2</sub> con una pureza del 99,9% apta para ser utilizada en el proceso de hidrocrqueo. La energía necesaria para llevar a cabo este proceso se cuantifica a partir del flujo molar y calor de adsorción del CO en el carbón activado [16]. El producto de este reactor se mezcla con el crudo liviano rico en nafta y gases livianos proveniente del segundo separador trifásico. Posteriormente, la corriente resultante de esta mezcla es llevada a las condiciones requeridas (T=250 °C y P=5000 kPa) en el reactor de oligomerización el cual se simula como un reactor de conversión, especificando las reacciones presentadas en la sección 3.5.2 y una conversión del 84% [42]. La corriente proveniente de salida del reactor de oligomerización, la cual contiene las fracciones de nafta y destilado medio (diesel con baja densidad), es llevada a la torre de destilación, donde finalmente se obtiene el corte de diesel con una producción de 24730 b/d. La corriente de nafta debe enviarse a un separador flash junto con la corriente de gas de cola

con el objetivo de reducir el contenido de CO<sub>2</sub> y de recuperar la fracción de nafta (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>) contenida en el gas de cola. De esta forma se obtiene una corriente de nafta que representa una producción de 8244 b/d y una corriente gaseosa la cual es enviada a un ciclo combinado donde se genera energía eléctrica.

### **3.6. INTEGRACIÓN ENERGÉTICA**

La integración energética en este trabajo, se refiere a la manipulación de las condiciones de cada operación unitaria que compone el proceso y la interface entre ellas, buscando aumentar la producción de combustible tipo diesel y disminuir el consumo energético del proceso. No se utiliza en ningún momento teoría y funciones de optimización, ya que esto está fuera del alcance del proyecto. La integración energética se realiza mediante análisis de punto pinch, el cual permite especificar el mínimo consumo de servicios energéticos industriales (calentamiento y enfriamiento) a partir del potencial de transferencia de calor que existe entre las corrientes calientes (aquellas que necesitan enfriarse) y frías (aquellas que necesitan calentarse) del proceso [57], [58]. En el Apéndice B se incluye la curva compuesta del proceso. En esta curva se gráfica el rango de temperatura y el calor disponible del sistema. De allí se concluye que mediante el intercambio de calor de las corrientes del proceso es posible satisfacer las necesidades de calentamiento del proceso y no es necesario el consumo de servicios industriales. Mientras que para las necesidades de enfriamiento se calcula un consumo de servicios industriales de  $9,46 \times 10^8$  kJ/h. Este consumo es generado en su mayoría por las bajas temperaturas de operación que se requieren en la unidad Rectisol.



**Figura 3.7.** Zona de recuperación y refinamiento del proceso FT.

La red de intercambiadores de calor que se necesitan para lograr dicha transferencia no se incluye en este estudio, pues en principio esto sería equivalente a diseñar un proceso adicional debido a la magnitud del proceso de poligeneración, lo cual se encuentra fuera de los objetivos del trabajo. Así, aunque teóricamente es posible intercambiar calor entre las corrientes frías y calientes del proceso, en la realidad dicho intercambio puede resultar económicamente no viable debido a los costos capitales y operacionales asociados a este.

Adicional al análisis de punto pinch, en el proceso se aprovecha energéticamente, algunas corrientes de procesos mediante la implementación de ciclos combinados y de Rankine para la generación de energía eléctrica que satisfacen las necesidades de consumo eléctrico de la planta y exporta el excedente a la red eléctrica. Las etapas en la cuales se genera esta energía son:

- Gasificación. Vapor de alta y media presión utilizado en dos ciclos Rankine (Figura 3.3), el cual se obtiene a partir de recuperadores de calor que permiten el enfriamiento del gas de síntesis.
- Reactor FT. El calor de reacción exotérmico del sistema reaccionante FT es retirado del reactor mediante la adición de una corriente de energía, la cual es empleada como fuente de energía a un ciclo Rankine (Figura 3.6).
- Recuperación y refinamiento del crudo sintético. Los gases provenientes de la zona recuperación y refinamiento del crudo sintético FT, los cuales contienen hidrocarburos livianos ( $C_1$ - $C_4$ , principalmente), gas de síntesis no convertido y  $CO_2$  son enviados a un ciclo combinado (Figura 3.7) el cual contiene un ciclo Brayton y un ciclo Rankine.

### **3.7. CAPTURA DE $CO_2$**

La captura del  $CO_2$  se realiza en dos etapas, puesto que este componente debe retirarse principalmente en 2 secciones del proceso. La primera involucra el  $CO_2$  separado del gas de síntesis en la unidad Rectisol. En la segunda sección se debe retirar el  $CO_2$  formado en el ciclo combinado por la combustión del gas de síntesis no transformado y compuestos livianos provenientes de la zona de recuperación y refinamiento del crudo sintético generado en el reactor FT. La compresión del  $CO_2$  para su posterior secuestro requiere que la concentración de este sea mayor al 90% (molar). En este proceso, las corrientes de  $CO_2$  se encuentran diluidas con grandes cantidades de  $N_2$ , por lo cual se utilizan unidades de PSA con carbón activado

como adsorbente para cumplir con los requerimientos de pureza exigidos por el proceso de compresión de CO<sub>2</sub> y facilitar así su compresión a 120 bar. La energía necesaria para llevar a cabo el proceso de adsorción se cuantifica a partir del flujo molar y calor de adsorción del CO<sub>2</sub> en carbón activado [59].

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados y discusiones correspondientes a las diferentes etapas que conforman el proceso de poligeneración mediante la síntesis FT. Adicionalmente, se incluyen los resultados globales de los balances de materia y energía del proceso y las conclusiones y recomendaciones finales de la totalidad del trabajo desarrollado.

### 4.1. GASIFICACIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la simulación de la etapa de gasificación del proceso de poligeneración mediante la síntesis FT a partir de carbón y biomasa. Esta unidad provee el gas de síntesis, precursor y materia prima fundamental para la implementación del esquema de poligeneración.

Como se menciona en la sección 3.2, los modelos de gasificación del carbón y la biomasa implementados en este trabajo están basados en el equilibrio químico. Algunos modelos de cinética heterogénea y de equilibrio químico utilizados en la gasificación de materiales sólidos, no tienen en cuenta la producción total de los principales contaminantes del gas de síntesis ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ), los cuales son relevantes para la simulación de la etapa de limpieza [60], [61]. De acuerdo con Higman y Maarten [20], la composición de estos componentes se especifica como un porcentaje de la cantidad contenida inicialmente en el material a gasificar y su producción no debe cuantificarse mediante equilibrio, ya que estas se encuentran lejos de este estado a las condiciones de operación en las cuales se lleva cabo el proceso de gasificación. De esta forma, las únicas especies que reaccionan bajo condiciones de equilibrio químico son  $\text{C}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ; la producción de las demás especies debe cuantificarse como se describe anteriormente.

En los gasificadores de flujo de arrastre con carbón, el gas de síntesis comprende aproximadamente el 90% (base molar) del gas que se produce [62]. En la Tabla 4.1 se presenta el comparativo de la composición numérica y experimental [16] del gas de síntesis obtenido por

la gasificación del carbón de la cuenca del Cerrejón utilizando un reactor de flujo de arrastre a 1500 °C. La composición del gas de síntesis en ambos casos supera el 90 %, lo cual evidencia la veracidad del modelo propuesto para la simulación de la etapa de gasificación del proceso de poligeneración. Las diferencias en los demás componentes pueden presentarse entre otros, debido a la cantidad de N<sub>2</sub> inerte alimentado con el O<sub>2</sub> necesario para la gasificación, ya que esto causa la dilución de los demás componentes del gas, los cuales se presentan en bajas cantidades y por lo tanto cualquier dilución puede presentar un cambio apreciable en la composición de dichos componentes.

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados obtenidos en la simulación de la etapa de gasificación del proceso de poligeneración mediante la síntesis FT. Es de resaltar, que el resultado de esta simulación corresponde a la configuración descrita en la sección 3.2, en la cual se gasifica cada material en un reactor diferente y la corriente emergente del gasificador de biomasa es enviada al gasificador de carbón con el objetivo de obtener ventajas operativas y de costos. De esta forma los resultados presentados corresponden al proceso de gasificación global.

**Tabla 4.1.** Comparativo en la gasificación de carbón.

<b>Compuesto</b>	<b>Modelo propuesto</b>	<b>Datos experimentales</b>	<b>% Error relativo</b>
CO	0,6425	0,6210	3,4621
H <sub>2</sub>	0,3400	0,3100	9,6774
CO <sub>2</sub>	0,0014	-----	
CH <sub>4</sub>	0,0036	-----	
H <sub>2</sub> O	0,0028	0,0017	
H <sub>2</sub> S	0,0024	0,0021	
COS	0,0003	0,0002	
N <sub>2</sub>	0,018	0,0310	
NH <sub>3</sub>	0,0026	-----	
HCN	0,0026	-----	

Las composiciones obtenidas de los componentes del gas de síntesis y sus contaminantes están acordes con la naturaleza del proceso de gasificación utilizando gasificadores de flujo de arrastre, puesto que, nuevamente el gas de síntesis aporta más del 90% del total del producto. Estos valores son congruentes con los valores reportados en diversos estudios de simulación que involucran la transformación de material carbonoso sólido en gas de síntesis para la producción

de combustibles líquidos sintético utilizando la síntesis FT [24], [28], [62]. De igual forma, el valor de la eficiencia en frío<sup>5</sup> (82 %) obtenida y la conversión de carbono asumida (99 %) son coherentes con los valores reportados en la literatura [4], [16], [20], [62].

**Tabla 4.2.** Resultados de la simulación de la etapa de gasificación.

<b>Compuesto</b>	<b>Fracción molar</b>
CO	0,6332
H <sub>2</sub>	0,3211
CO <sub>2</sub>	0,0097
CH <sub>4</sub>	0,0053
H <sub>2</sub> O	0,0093
H <sub>2</sub> S	0,0036
COS	0,0004
N <sub>2</sub>	0,0139
NH <sub>3</sub>	0,0016
HCN	0,0016
Eficiencia en frío (PCI) %	82
Conversión de C %	99

---

<sup>5</sup> La eficiencia en frío en el proceso de gasificación, se define como la relación entre la energía de los gases con poder calorífico disponible en el gas de síntesis (CO, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en este caso) y la energía contenida en el material a gasificar.



## 4.2. SÍNTESIS FT

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos en la simulación de la etapa de reacción del proceso de poligeneración mediante la síntesis FT. Es en esta sección donde se genera el crudo sintético a partir de la reacción catalítica efectuada entre los componentes del gas de síntesis, el cual ha sido acondicionado y purificado en etapas anteriores. Como se menciona en la etapa 3.4, el presente trabajo considera la simulación de la síntesis FT a baja temperatura (LTFT) empleado un modelo catalítico basado en el estudio desarrollado por Froment y Lox [39], el cual tiene en cuenta la producción de  $\alpha$ -olefinas y  $n$ -parafinas en un rango de 1 a 30 carbonos ( $C_1$ - $C_{30}$ ) y los productos asociados a la reacción WGS promovidos por la utilización de catalizador basado en Fe.

En la Tabla 4.3, se presenta el comparativo de las fracciones molares de los diferentes rangos del crudo sintético, inertes y productos de la reacción WGS obtenidos con el modelo implementado en este estudio y datos de estudios de simulación de procesos LTFT reportados en la literatura [28]. Las diferencias en la composición de las dos corrientes producto pueden atribuirse a:

- Diferencias en el modelo catalítico y condiciones de operación del conjunto de reacciones FT ( $\alpha$ -olefinas,  $n$ -parafinas) y la reacción WGS. Es posible afirmar que a las condiciones de operación y de catálisis utilizadas en el modelo cinético desplazan levemente el equilibrio químico de la reacción WGS hacia la producción de  $H_2O$  y  $CO$ . Los resultados del modelo propuestos presentan mayor contenido de  $H_2O$  y  $CO$ , lo que indica que adicional a la producción de  $H_2O$  como coproducto de las reacciones FT, esta se está generando por la reacción inversa WGS a partir del  $H_2$  y el  $CO_2$ , los cuales se encuentran en menor cantidad en los resultados del modelo propuesto.
- Diferencias en la especificación de la probabilidad de crecimiento de cadena  $\alpha$ , la cual es dependiente de la temperatura y relación  $H_2/CO$  en el gas de síntesis principalmente. Es de recordar que el presente modelo utiliza un valor doble de  $\alpha$  el cual es sugerido por diversos autores [18], [24], [55] y aunque el modelo comparativo presenta un valor múltiple de  $\alpha$ , los valores de dicha variable son especificados teniendo en cuenta el rango de productos deseados (en este caso destilado), lo cual a su vez determina las condiciones de operación en el reactor, (principalmente la temperatura, 220 °C) y la estrategia de refinación del crudo

sintético a utilizar. La definición de los valores de  $\alpha$  en las etapas tempranas del diseño de procesos es de vital importancia para garantizar el éxito del proceso FT. Adicionalmente, el CH<sub>4</sub> es de particular importancia, pues su producción en la mayoría de ocasiones es subestimada por los modelos. Algunos autores sugieren la incorporación de un valor de  $\alpha$  exclusivo para el CH<sub>4</sub> que permita mejorar las estimaciones en los modelos cinéticos [24], [63].

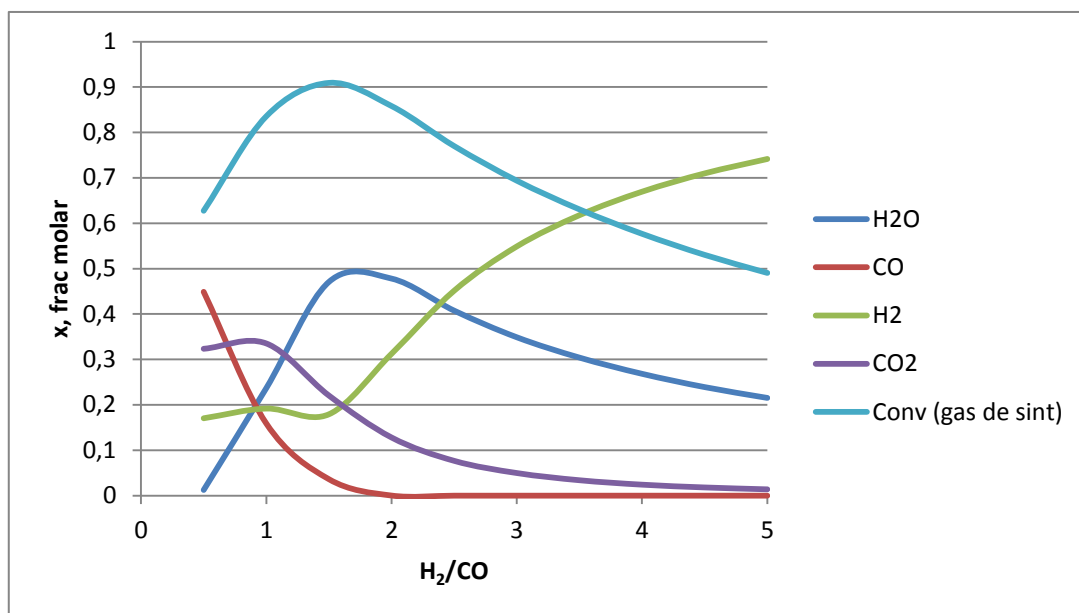
**Tabla 4.3.** Comparativo de las composiciones del producto del proceso LTFT.

<b>Compuesto</b>	<b>Modelo propuesto (% molar)</b>	<b>Modelo comparativo (% molar)</b>
H <sub>2</sub> O	22,9415	8,5200
CO	15,1103	6,7800
H <sub>2</sub>	18,3303	34,7000
CO <sub>2</sub>	32,2577	39,6700
N <sub>2</sub>	2,9030	1,9500
metano	2,8783	1,1300
Gases livianos (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	1,5657	1,7500
Nafta (C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> )	1,9766	0,9600
Destilado (C <sub>11</sub> -C <sub>22</sub> )	1,2930	0,3000
Residuo/Cera (C <sub>22+</sub> )	0,4309	0,5800

La distribución de números de carbono es dependiente de la probabilidad de crecimiento de cadena  $\alpha$ , la cual es función de la relación H<sub>2</sub>/CO, temperatura, presión, tipo y composición del catalizador, diseño del reactor y composición del gas de síntesis de alimentación. Entre estas variables, la que posee mayor influencia en la conversión del gas de síntesis en crudo sintético es la relación H<sub>2</sub>/CO. En la Figura 4.1 se presenta la variación de los productos WGS y la conversión del gas de síntesis con la relación H<sub>2</sub>/CO, la cual es simulada como caso de estudio en HYSYS.

A partir de esta figura es posible justificar la relación molar H<sub>2</sub>/CO del gas de síntesis que ingresa al reactor FT. Se observa que la máxima conversión del gas de síntesis (90%) se genera cuando la relación toma un valor de 1,5. Sin embargo, en este punto la producción de H<sub>2</sub>O, la cual es un producto indeseado, es máxima también. Esto causa dilución y una disminución notable en la producción de hidrocarburos. Cuando la relación toma un valor de 1, la fracción

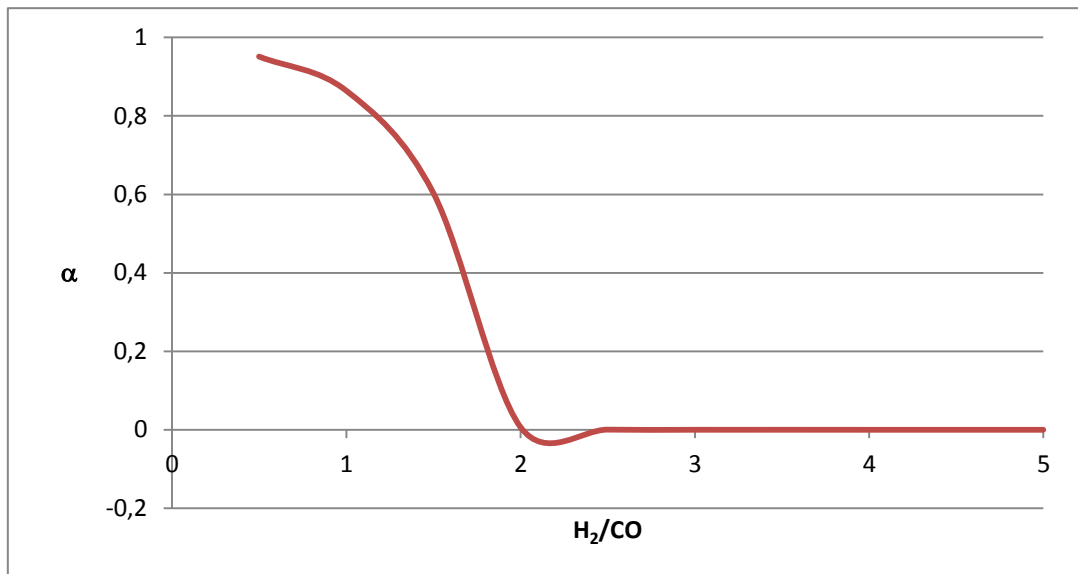
de  $H_2O$  se reduce de 50% a 22% aproximadamente con una disminución de 6% en la conversión del gas de síntesis. Adicionalmente, aunque el modelo presente una conversión del 90%, se ha reportado industrialmente, que en los reactores de suspensión FT a baja temperatura la conversión oscila entre 80-85%. Para relaciones mayores de 2, se da baja producción de agua aunque la conversión se disminuye debido a que la reacción WGS favorece la producción de  $H_2$ .



**Figura 4.1.** Variación de los productos WGS y de la conversión del gas de síntesis con la relación molar  $H_2/CO$ .

Los resultados obtenidos están acordes con la naturaleza del efecto de la relación  $H_2/CO$  en la distribución de números de carbonos del producto FT. Cuando se disminuye la relación  $H_2/CO$ , la probabilidad de crecimiento de cadena crece (Figura 4.2), lo cual sugiere que hay menor disponibilidad de  $H_2$  en la superficie del catalizador ya que la presión parcial del CO aumenta. Esto impide la hidrogenación de las moléculas adheridas al catalizador y por ende la terminación de cadena, promoviendo así la formación de un crudo sintético rico en hidrocarburos de alto peso molecular. Por el contrario, si se incrementa el valor de la relación  $H_2/CO$ , la presión parcial del  $H_2$ , aumenta lo que promueve el rompimiento de cadena en etapas tempranas del proceso de polimerización de la molécula precursora de los hidrocarburos  $-CH_2-$ , causando así la producción de un crudo sintético con alto contenido de hidrocarburos de bajo peso molecular y alta volatilidad. La identificación de un valor óptimo de la relación  $H_2/CO$  en las etapas tempranas del diseño de la síntesis FT es fundamental para el éxito del proceso. Para esto es de vital importancia conocer las necesidades de producción y el espectro de productos

FT que se desean obtener en alguna facilidad FT. Aquí se evidencia una ventaja del crudo sintético FT con respecto al crudo derivado del petróleo, puesto que mediante la manipulación de las condiciones de operación y catálisis es posible obtener un crudo sintético con características que se acerquen a la composición final del producto deseado, es decir, el proceso de refinación puede iniciarse desde la etapa de reacción o generación del crudo; mientras que en el crudo derivado del petróleo no es posible modificar la composición por medio de la manipulación de las condiciones de operación y su contenido y características están asociadas con el yacimiento o reservorio de donde se realice la extracción.



**Figura 4.2.** Variación de la probabilidad de cadena  $\alpha$  con la relación molar  $H_2/CO$ .

### 4.3. RECUPERACIÓN Y REFINAMIENTO DEL CRUDO SINTÉTICO

En esta sección se detallan los resultados obtenidos en la etapa de recuperación y refinamiento del crudo sintético del proceso LTFT en los diferentes productos que conforman el proceso de poligeneración a partir de carbón y biomasa. En la literatura no se reportan datos que permitan cuantificar el rendimiento en la recuperación y separación del crudo sintético. Sin embargo, si se presentan descripciones cualitativas de las corrientes generadas en los esquemas de separación

típicos. La estrategia de separación incluida en este estudio está basado en el esquema general utilizado en la industria el cual es reportado en [18] y se presenta en las Figuras 1.14 y 3.7. En la Tabla 4.4 se aprecia el contenido de las distintas fracciones obtenidas en la simulación.

**Tabla 4.4.** Fracciones obtenidas en la recuperación y separación del crudo sintético FT.

Fracción	Cera	Condensado caliente	Producto acuoso	Condensado frío	Gas de cola
Gases <sup>a</sup>	0,9426	2,0664	0,0347	17,9897	<b>99,2630</b>
Nafta (C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> )	2,3334	18,9108	0,0000	<b>69,0987</b>	0,6429
Destilado (C <sub>11</sub> -C <sub>22</sub> )	55,8551	<b>76,7218</b>	0,0000	12,9053	0,0001
Cera (C <sub>22+</sub> )	<b>40,6607</b>	2,1138	0,0000	0,0012	0,0000
H <sub>2</sub> O	0,2075	0,1854	<b>99,9431</b>	0,0025	0,0152

a: Contiene hidrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.

Cera: Es la fracción más pesada del crudo sintético que se obtiene en el reactor FT a baja temperatura. Es obtenida directamente del reactor, lo cual indica que para este tipo de proceso, la recuperación toma lugar desde la etapa de reacción. Debe mantenerse por encima de 100 °C para evitar su solidificación. En este caso, esta fracción contiene mayor cantidad de destilado debido a que las condiciones de operación y de cinética en el reactor FT se modificaron con el propósito de maximizar su producción.

Condensado caliente: Es la fracción más pesada de la fase gaseosa, tiene algún contenido de cera y por lo tanto también es necesario mantenerla caliente con el fin de evitar su solidificación. EL resultado obtenido está acorde con la literatura, pues esta contiene 77% de fracción destilado la cual es el producto principal de esta corriente aunque se presente algún contenido de nafta

Producto acuoso: También llamado agua de reacción, su condensación se da simultáneamente con el condensado frío. Contiene el H<sub>2</sub>O producida por el conjunto de reacciones FT así como los compuestos oxigenados (no considerados en este trabajo).

Condensado frío: Es un crudo liviano rico en contenido de nafta y con menores fracciones de hidrocarburos livianos (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) y destilado.

Gas de cola: El contenido de esta corriente depende de la forma en la cual se recupera la fracción de condensados. Si se utiliza separación criogénica, se obtiene una fracción de gas de síntesis no convertido principalmente, mientras que si se emplea separación a presión atmosférica, se obtiene un gas de cola con alto contenido de los hidrocarburos gaseosos  $C_1$ - $C_4$  producidos en la etapa de reacción FT.

La pureza de los diferentes cortes obtenidos con el esquema de separación simulado es disminuida por las fracciones adyacentes a la fracción principal que se recupera en cada corriente. Esto se debe a que estas operaciones se realizan mediante separadores trifásicos, en los cuales se realiza la separación mediante una etapa de equilibrio químico. Si se quisiera obtener fracciones o cortes con mayor pureza deberían utilizarse equipos en los que la separación se da con más de una etapa de equilibrio teórico. Sin embargo, esto afectaría negativamente la viabilidad económica del proceso.

Diversos estudios de simulación de procesos enfocados en la producción de combustibles líquidos mediante la síntesis FT asocian la fracción de diesel, nafta y gases livianos a un único compuesto [24], [28], cuando en la realidad, dichas fracciones cubren un rango que contiene varios hidrocarburos. Esto permite que en la etapa de recuperación y refinamiento, se obtengan cortes de mayor pureza y selectividad, puesto que al reducir la cantidad de componentes la volatilidad relativa entre estos es más distanciada, lo cual facilita las operaciones de separación, especialmente la destilación. Como se menciona en la sección 3.4, en este trabajo, se incluye un modelo cinético que considera la producción de un crudo sintético en un rango de hidrocarburos que comprende  $\alpha$ -olefinas y  $n$ -parafinas de 1 a 30 carbonos, para un total de 59 compuestos. Las fracciones que se obtienen en la etapa de recuperación y refinamiento del crudo sintético FT corresponden a los rangos que se dan en la industria y no exclusivamente a un compuesto. Esto permite que los resultados de las operaciones unitarias utilizadas en la separación y refinamiento del crudo sintético estén más acordes con la realidad.

**Tabla 4.5.** Comparativo de las fracciones obtenidas en la etapa de refinamiento FT.

Fracción	x (% molar)	
	Resultados obtenidos	Otras simulaciones <sup>a</sup> [28]
Gases (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ,CO,H <sub>2</sub> ,CO <sub>2</sub> ,N <sub>2</sub> )	99,6035	100
Nafta (C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> )	87,1521	100
Diesel (C <sub>11</sub> -C <sub>22</sub> )	99,6107	100

a: En estas simulaciones, cada rango o fracción se asocia a un compuesto parafínico y a otro olefínico en lugar del rango de hidrocarburos correspondiente.

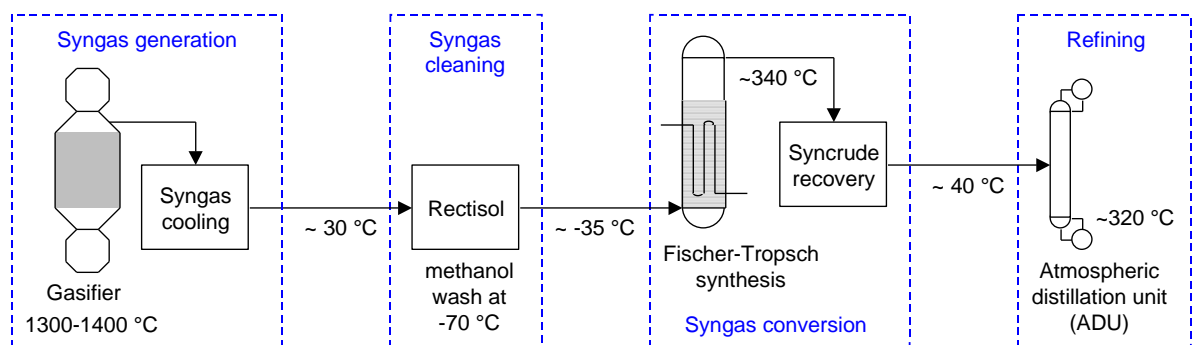
En la Tabla 4.5 se presentan las composiciones de las fracciones obtenidas luego de simular la etapa de refinamiento que incluye reactores de hidrocrqueo y oligomerización y las unidad de destilación y separación flash (Figura 3.7) que permiten obtener los cortes de gases, nafta y diesel. Allí se hace evidente lo discutido en el párrafo anterior. Las estrategias de diseño simuladas para las fracciones de gases y de diesel permiten obtener concentraciones que en este caso son similares a las obtenidas por el diseño que considera el rango o fracción como la mezcla de un componente olefínico y otro parafínico. Sin embargo, el rango de nafta obtenido en el presente trabajo tiene una concentración molar del 87%, lo cual evidencia que esta corriente se encuentra diluida con los componentes de las fracciones adyacentes lo cual refleja en mayor medida la naturaleza multicomponente del crudo sintético FT.

#### **4.4. RESULTADOS GLOBALES DE LOS BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA**

En esta sección se discuten los resultados que reflejan las eficiencias en términos másicos y energéticos obtenidas con la estrategia de procesos utilizada en la simulación del proceso de poligeneración a partir de carbón y biomasa mediante la síntesis FT.

Antes de entrar en detalle en la discusión de los resultados, es conveniente analizar desde una perspectiva energética la totalidad del proceso FT partiendo del material sólido carbonoso. Es

un proceso complejo que involucra varias secciones o etapas: (1) generación de el gas de síntesis, (2) limpieza y acondicionamiento del gas de síntesis, (3) conversión del gas de síntesis en productos y (4) refinamiento. Es posible afirmar que actualmente cada una de estas etapas cuenta con un nivel de desarrollo investigativo y tecnológico que permiten su aplicación a nivel industrial eficientemente, sin embargo, esto mismo no es verdadero para las interfaces. La ineficiencia en las interfaces se ilustra de mejor forma por los gradientes de temperatura a los que es sometido el material cuando pasa de una etapa a otra (Figura 4.3) lo cual tiene como consecuencia una disminución en la eficiencia energética global del proceso.



**Figura 4.3.** Gradientes de temperatura entre las etapas del proceso de conversión de carbón a líquidos utilizando la síntesis FT a alta temperatura [64].

En la Tabla 4.6 se reportan los resultados referentes al consumo energético de los diferentes equipos utilizados en las etapas del proceso de poligeneración. Así mismo, se presenta la producción de energía asociada con los tres ciclos Rankine y el ciclo combinado implementados en las diferentes etapas del proceso. De allí, es posible apreciar como los mayores consumos energéticos están asociados a las etapas de compresión de la unidad de separación de aire (ASU) y el ciclo combinado, las cuales representan el 53% del consumo total de la planta. Es evidente que la minimización de estos consumos tendría un impacto positivo y notable en la eficiencia global del proceso. Hasta ahora, el método de producción de oxígeno más empleado a nivel industrial es la destilación criogénica para la separación del aire en sus componentes, sin embargo, este proceso es energéticamente demandante pues utiliza elevadas presiones y temperaturas criogénicas con el fin de condensar gases que en condiciones ambiente son incondensables. En la actualidad se están investigando métodos alternativos de separación que permitan obtener menores consumos energéticos. La mayoría de estos procesos están basados en membranas de separación.



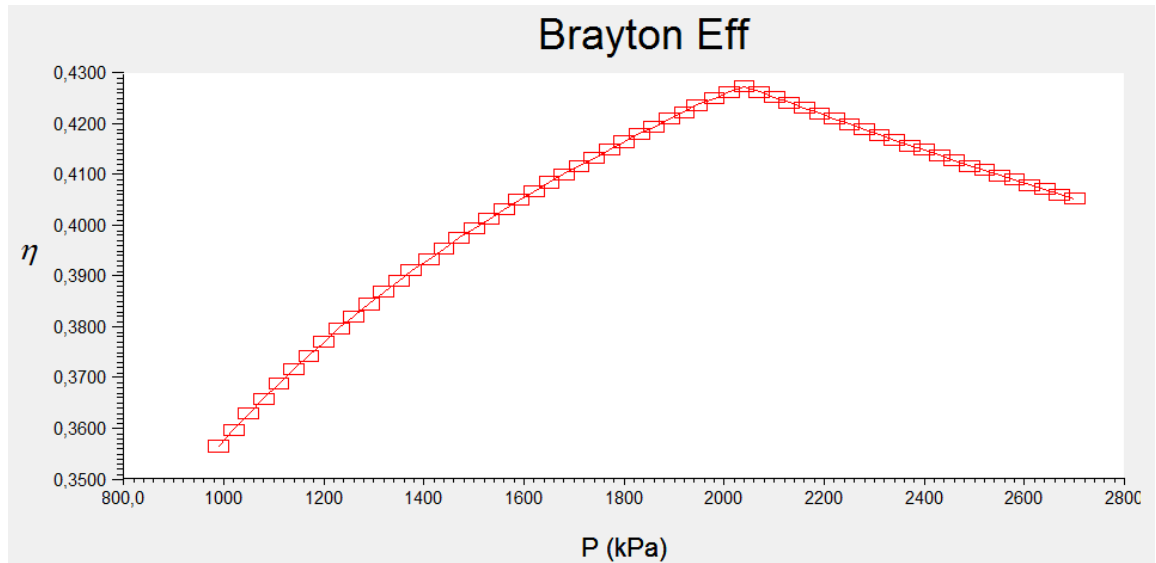
Es posible apreciar como la máxima eficiencia del ciclo se alcanza cuando la presión de salida del compresor se fija en 2040 kPa. Este valor garantiza una máxima generación de energía en la turbina ( $Q_{sal}$ ) y un mínimo consumo en el compresor de aire ( $Q_{ent}$ ). La disminución de la eficiencia con valores de presión mayores que 2040 kPa, está directamente relacionada con el aumento de la relación de presión del ciclo.

En la Tabla 4.8 se presentan los resultados de los balances globales de masa y energía del proceso de poligeneración a partir de carbón y biomasa mediante la síntesis FT con y sin captura de CO<sub>2</sub>. Allí se reportan las siguientes características del proceso:

- Entradas másicas y energéticas contenidas en la materia prima del proceso (carbón y biomasa).
- Salidas másicas y energéticas de los combustibles líquidos considerados en el esquema de poligeneración (diesel y nafta).
- Consumo, generación y exportación a la red de energía eléctrica.
- Eficiencia eléctrica, térmica y total.
- Inventario total de los flujos de carbono de la planta.

**Tabla 4.6.** Consumos y producción de energía del proceso de poligeneración mediante la síntesis FT.

Consumo eléctrico de equipos			Producción de energía eléctrica		
Equipo	Descripción	Consumo (kJ/h)	Equipo	Descripción	Producción (kJ/h)
K-101	Compresor ASU	1,402E+09	K-107	Turbina ciclo de alta presión	7,837E+08
P-106	Bomba vapor gasificación	1,817E+05	K-108	Turbina ciclo de media presión	1,330E+08
P-105	Bomba O <sub>2</sub> gasificación	7,775E+05	K-109	Turbina ciclo del vapor FT	1,042E+09
K-100	Compresor quench	3,229E+07	K-105	Turbina de gas ciclo combinado	2,586E+09
P-100	Bomba H <sub>2</sub> O scrubber	7,544E+06	K-106	Turbina de vapor ciclo combinado	8,700E+08
P-101	Bomba H <sub>2</sub> O WGS	8,857E+05	K-115	Expansor Rectisol	1,800E+07
P-103	Bomba torre H <sub>2</sub> S	8,05E+05	<b>Total</b>		5,433E+09
P-102	Bomba flash CO <sub>2</sub>	1,62E+07			
P-116	Bomba MOH Rectisol	3,28E+06			
P-108	Bomba Hot Condensate	2,27E+05			
P-107	Bomba crudo líquido	3,89E+05			
K-102	Compresor H <sub>2</sub> Hidrocraqueo	4,70E+05			
P-109	Bomba cold condensate	2,22E+05			
P-110	Bomba oligomerización	1,58E+04			
K-103	Compresor gases ciclo combinado	1,13E+08			
K-104	Compresor aire ciclo combinado	1,02E+09			
P-111	Bomba ciclo combinado	1,78E+07			
X-101	PSA separación CO <sub>2</sub>	2,68E+08			
X-102	PSA separación CO <sub>2</sub> Rectisol	1,05E+08			
K-116	Compresor CCS de CO <sub>2</sub>	5,25E+08			
P-112	Bomba ciclo de alta presión (gasificación)	1,60E+07			
P-113	Bomba ciclo de media presión (gasificación)	2,68E+06			
P-114	Bomba ciclo del vapor FT	2,11E+07			
	Servicios industriales por enfriamiento	9,46E+08			
	Preparación y manejo del carbón	5,14E+07			
	Preparación y manejo de biomasa	6,11E+05			
<b>Total</b>		4,555E+09			



**Figura 4.4.** Variación de la eficiencia del ciclo Brayton con la presión de salida del compresor.

La cantidad de combustibles líquidos que se producen en la planta, son iguales en ambos casos, pues la captura de CO<sub>2</sub> no tiene ninguna influencia en la producción. Sin embargo, si tiene efecto en las eficiencias del proceso. La eficiencia eléctrica (ecuación 4.2) tiene en cuenta la fracción de la energía química contenida en el carbón y la biomasa que es transformada en energía eléctrica y que se exporta a la red, mientras que la eficiencia térmica (ecuación 4.3) cuantifica la fracción de la energía de entrada que se almacena en los combustibles líquidos.

$$\eta_{ele} = \frac{\text{Energía exportada a la red}}{F_{carbón}PCI_{carbón} + F_{biomasa}PCI_{biomasa}} \quad (4.2)$$

$$\eta_{ter} = \frac{F_{diesel}PCI_{diesel} + F_{nafta}PCI_{nafta}}{F_{carbón}PCI_{carbón} + F_{biomasa}PCI_{biomasa}} \quad (4.3)$$

$$\eta_{total} = \eta_{ele} + \eta_{ter} \quad (4.4)$$

En los procesos de poligeneración mediante la síntesis FT discutidos en la literatura, se reportan eficiencias totales de 48,4 y 50,8 % (basadas en el PCI) para los esquemas con y sin captura de CO<sub>2</sub> respectivamente. Las eficiencias del presente trabajo se encuentran por debajo de los valores señalados anteriormente. Esto puede deberse a diferencias en las operaciones unitarias

que componen las diferentes etapas del proceso de poligeneración y la forma en la cual se interconectan e interactúan. Sin embargo, la principal variable que afecta la eficiencia global del proceso es la producción de nafta. En la Tabla 4.7 se presentan los datos de consumo, generación y exportación de energía eléctrica de este trabajo comparados con estudios similares [24]. Aunque los porcentajes de consumo de energía de la planta son elevados en ambos casos, estos son similares e incluso ligeramente menores a los reportados en otros estudios. La eficiencia global de la planta puede mejorarse si se ejecutan estrategias de procesos como:

- Revisión de diferentes topologías de proceso.
- Mayor producción de energía eléctrica en los ciclos de generación simulados. Los avances en los materiales permitirán en un futuro cercano obtener mayores eficiencias en los ciclos de generación, pues los límites de temperatura y presión en turbinas, compresores y calderas serán más flexibles.
- Optimización y estrategias de integración energética que tienen como fin maximizar los productos y reducir el consumo eléctrico y de servicios industriales para el intercambio de calor.

**Tabla 4.7.** Comparativo de la etapa de generación de energía eléctrica.

Energía eléctrica	Este trabajo		Otros	
	Captura de CO <sub>2</sub>	Sin captura CO <sub>2</sub>	Captura de CO <sub>2</sub>	Sin captura CO <sub>2</sub>
Producción neta (MW)	1509,0833		297,1300	
Consumo de la planta (MW)	1265,3185	1016,0684	254,3300	205,2500
Exportación neta a la red (MW)	243,7649	493,0149	42,8000	91,8800
% utilizado en el consumo de la planta	83,8468	67,3302	85,5955	69,0775

**Tabla 4.8.** Sumario de los balances de materia y energía realizados para los casos considerados en el presente trabajo.

Caso	Captura de CO <sub>2</sub>	Sin captura de CO <sub>2</sub>
<b>ENTRADAS</b>		
<b>Carbón alimentado</b>		
base ASR (t/d)	15304,6486	15304,6486
PCS (MW)	4949,2116	4949,2116
PCI (MW)	4778,4115	4778,4115
<b>Biomasa alimentada</b>		
base ASR (t/d)	732,6420	732,6420
PCS (MW)	137,4976	137,4976
PCI (MW)	127,7947	127,7947
Total PCS (MW)	5086,7091	5086,7091
Total PCI (MW)	4906,2062	4906,2062
<b>SALIDAS</b>		
<b>Productos FT</b>		
Diesel (t/d)	3026,2204	3026,2204
Diesel (b/d)	24730	24730
Nafta(t/d)	256,8675	256,8675
Nafta (b/d)	8244	8244
Diesel PCS (MW)	1592,6536	1592,6536
Diesel PCI (MW)	1514,7564	1514,7564
Nafta PCS (MW)	141,6755	141,6755
Nafta PCI (MW)	131,9508	131,9508
Total FT PCS (MW)	1734,3291	1734,3291
Total FT PCI (MW)	1646,7072	1646,7072
<b>ELECTRICIDAD</b>		
Producción neta (MW)	1509,0833	1509,0833
Consumo de la planta (MW)	1265,3185	1016,0684
Exportación neta a la red (MW)	243,7649	493,0149
<b>EFICIENCIA</b>		
Eléctrica PCI (%)	4,9685	10,0488
Térmica PCI (%)	33,5638	33,5638
Total PCI (%)	38,5323	43,6126
<b>INVENTARIO DE CARBONO</b>		
<b>Flujos de carbono de la planta</b>		
Entrada de C como materia prima (t/d)	10251,7632	10251,7632
Entrada de C con el carbón (t/d)	9922,8154	9922,8154
Entrada de C con la biomasa (t/d)	328,9478	328,9478
Cenizas carbón (t/d)	2356,9159	2356,9159
Cenizas biomasa (t/d)	5,8287	5,8287
Total cenizas (t/d)	2362,7445	2362,7445
C inquemado (t/d)	9,5006	9,5006
CO <sub>2</sub> capturado (t/d)	18028,8366	---
C capturado como CO <sub>2</sub> (t/d)	4919,9682	---
CO <sub>2</sub> emitido (t/d)	5361,8245	23390,6610
C emitido como CO <sub>2</sub> (t/d)	1463,2118	6383,1365
C en los productos FT (t/d)	3333,9039	3333,9039
% C de entrada en los productos FT	32,5203	32,5203

## 4.5. CONCLUSIONES

De acuerdo a la simulación del proceso, es posible afirmar que la producción de combustibles líquidos mediante la síntesis FT ofrece la posibilidad de dar valor agregado a las reservas de carbón colombianas y de generar dinámicas económicas para el país alrededor de una industria refinadora de carbón. Así mismo, el aprovechamiento de residuos agroindustriales permitiría fomentar la creación de empleos e ingresos que derivarían en la sostenibilidad de la agroindustria.

Se especifica el diseño conceptual y simulación del proceso de producción de combustibles líquidos a partir de carbón y biomasa mediante la síntesis FT. En este diseño se incluyen las etapas de gasificación, limpieza y acondicionamiento de gases, reacción FT, refinamiento FT y generación de energía eléctrica con los hidrocarburos livianos y el gas de síntesis no transformado en el reactor. La planta presenta un consumo de carbón y biomasa húmedos de 15305 y 733 t/d respectivamente, con una producción de 24730 barriles/d de combustible tipo diesel y 8244 barriles/d de nafta. La eficiencia energética global de la planta se cuantifica en 38,5 % y 43,6% para el proceso con y sin captura de CO<sub>2</sub> respectivamente.

Se realiza la simulación de la gasificación de carbón y biomasa mediante el equilibrio químico con una eficiencia en frío de 82 %. Basados en esta suposición, se generaran reacciones específicas de gasificación para carbón y aserrín de pino las cuales tienen en cuenta la producción de compuestos de azufre y nitrógeno.

Se selecciona y simula el proceso Rectisol como el método de limpieza para la remoción de los componentes ácidos del gas de síntesis generado en la etapa de gasificación. Aunque en la remoción de S y CO<sub>2</sub> se obtuvieron eficiencias de 100 y 98.8 % respectivamente, la recuperación del metanol presentó dificultades en lo relacionado a su separación del CO<sub>2</sub>.

En la zona de reacción FT, se simula el reactor de suspensión con catalizador de Fe y temperatura de 220 °C y presión de 2600 kPa como las condiciones más adecuadas para la producción de un crudo sintético adecuado para la producción de combustibles líquidos, especialmente diesel. Así mismo, se elaboró y programó un modelo consistente de cinética heterogénea, el cual tiene en cuenta los productos de la reacción WGS y la producción de *n*-parafinas y  $\alpha$ -olefinas a través de 60 reacciones químicas.

Mediante análisis de punto pinch y el potencial de intercambio de calor de las corrientes del proceso, se especifica un mínimo de consumo de servicios industriales de 263 MW y se elabora la curva compuesta del proceso. A partir de las corrientes con potencial para la generación de energía eléctrica se simulan tres ciclos Rankine y un ciclo combinado que generan 1509 MW de los cuales el 83.8 y el 67.3 % se utilizan para satisfacer las necesidades energéticas del proceso con y sin captura de CO<sub>2</sub> respectivamente. La energía restante se exporta a la red.

Cuando no existen restricciones referentes a la densidad másica del combustible diesel, las operaciones de refinamiento de hidrocrqueo y oligomerización del crudo sintético FT, constituyen tecnologías con gran potencial de aplicación para la obtención de diesel de excelentes propiedades químicas y operacionales.

El proceso de remoción de los compuestos de azufre del gas de síntesis generado en la etapa de gasificación constituye un tema con potencial de investigación ya que los requerimientos energéticos para mantener el metanol refrigerado en el proceso Rectisol constituyen cerca del 100 % del consumo de servicios industriales de refrigeración.

Es importante que se investigue y se promueva el desarrollo nuevos catalizadores FT que permitan obtener mayores selectividades hacia los productos deseados y tengan mayores niveles de tolerancia al envenenamiento causado por compuestos que contengan azufre. Así mismo, el proceso de destilación criogénica de aire para la obtención del O<sub>2</sub> necesario en la gasificación, constituye otro tema de investigación, pues este proceso es energéticamente demandante debido a las temperaturas y presiones que se requieren para su ejecución.

Es necesario que se investiguen y desarrollen estrategias y configuraciones de diseño de procesos que permitan reducir los gradientes de temperatura que se presentan en las interfaces de las etapas del proceso de poligeneración mediante la síntesis FT, y de esta forma aumentar su eficiencia energética global.

Los resultados obtenidos en este trabajo podrían considerarse como datos de entrada para una segunda fase del proyecto, en la cual se realice el análisis económico y de sensibilidad del proceso de poligeneración para su posible implementación en Colombia.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] International Energy Agency, “Key word energy statistics,” Paris, 2011.
- [2] U.S Energy Information Administration, “International Energy Outlook 2011,” Washington, 2010.
- [3] World Coal Institute, “Coal: Liquid fuels,” London, 2011.
- [4] O. P. R. van Vliet, A. P. C. Faaij, and W. C. Turkenburg, “Fischer–Tropsch diesel production in a well-to-wheel perspective: A carbon, energy flow and cost analysis,” *Energy Conversion and Management*, vol. 50, no. 4, pp. 855-876, Apr. 2009.
- [5] G. Liu, E. D. Larson, R. H. Williams, T. G. Kreutz, and X. Guo, “Making Fischer–Tropsch Fuels and Electricity from Coal and Biomass: Performance and Cost Analysis,” *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 1, pp. 415-437, Jan. 2011.
- [6] C. Hamelinck, A. Faaij, H. Denuil, and H. Boerrigter, “Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential,” *Energy*, vol. 29, no. 11, pp. 1743-1771, Sep. 2004.
- [7] T. Takeshita and K. Yamaji, “Important roles of Fischer–Tropsch synfuels in the global energy future,” *Energy Policy*, vol. 36, no. 8, pp. 2773-2784, Aug. 2008.
- [8] A.M. Subiranas, *Combining Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) and Hydrocarbon Reactions in one Reactor*. Karlsruhe: Universität Karlsruhe, 2009, p. 186.
- [9] Unidad de Planeación Minero Energética UPME, “Boletín Estadístico de Minas y Energía 1990-2010,” Bogotá, 2010.
- [10] I. Centro de Investigación Investigación e Innovación en Carbón, “Carbón, Diamante Colombiano,” Medellín, 2010.
- [11] Nexant, “Coal to Chemicals. Is it Coal’s Time Again?,” New York, 2006.
- [12] E. Arenas Castiblanco and F. Chejne Janna, *Biomasa y Carbón, una Alternativa Energética para Colombia*, vol. 2009. Medellín: Gerencia Creativa, 2006, p. 44.
- [13] M. J. Tijmensen, “The production of Fischer Tropsch liquids and power through biomass gasification,” Utrecht University, 2000.
- [14] J. D. Martínez Ángel, T. G. Pineda Vásquez, J. P. López Zapata, and M. Betancur Velez, “Experimentos de combustión con cascarilla de arroz en lecho fluidizado para la producción de ceniza rica en sílice,” *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, vol. 51, pp. 97-104, 2010.
- [15] J. Muñoz and A. Posada, “Simulación de la Producción de Hidrógeno y Metanol a partir de la Gasificación de Cascarilla de Arroz con Vapor,” *Dyna*, pp. 122-131, 2011.



- [16] K. Liu, C. Song, and V. Subramani, *Hydrogen and syngas production and purification technologies*, 1st ed. New Jersey: A John Wiley & Sons, 2010, p. 564.
- [17] Y. Huang, S. Wang, and L. Zhou, "Effects of Fischer-Tropsch diesel fuel on combustion and emissions of direct injection diesel engine," *Frontiers of Energy and Power Engineering in China*, vol. 2, no. 3, pp. 261-267, Jul. 2008.
- [18] A. de Klerk, *Fischer-Tropsch Refining*, 1st ed. Wiley, 2011, p. 642.
- [19] J. Rezaiyan and N. P. Cheremisinof, *Gasification Technologies. A Primer for Engineers and Scientist*, 1st ed. Miami: Taylor & Francis Group, 2005, p. 338.
- [20] C. Higman and M. van der Burgt, *Gasification*, 2nd ed. New York: Gulf Professional Publishing, 2008, p. 456.
- [21] P. Mondal and G. S. Dang, "Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications-Recent developments," *Fuel Processing Technology*, vol. 92, no. 8, pp. 1395-1410, Aug. 2011.
- [22] The UK's National Center for biorenewable Energy Fuels and Materials, "Review of Technologies for Gasification of Biomass and Wastes," London, 2009.
- [23] R. H. Williams, E. D. Larson, G. Liu, and T. G. Kreutz, "Fischer-Tropsch fuels from coal and biomass: Strategic advantages of once-through ('polygeneration') configurations," *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 4379-4386, Feb. 2009.
- [24] A. Eerhart, "Exploring the Perspectives of Alternative Fuels Production," Utrecht University, 2009.
- [25] M. Dry, "The Fischer-Tropsch process: 1950-2000," *Catalysis today*, vol. 71, pp. 227-241, 2002.
- [26] A. Rosalyn, "A Computer Model of the Rectisol Proces Using the Aspen Simulator," Massachusetts Institute of Technology, 1981.
- [27] R. Chadeesingh, K. Brownt, R. Limited, H. Park, and S. Drive, "The Fischer-Tropsch Process," in *The Biofuels Handbook*, no. 5, James G Speight, Ed. Cambridge, UK: RCS Publishing, 2011, pp. 476-517.
- [28] T. Kreutz, E. Larson, G. Liu, and R. Williams, "Fischer-Tropsch fuels from coal and biomass," in *International Pittsburgh Coal Conference*, 2008, no. August.
- [29] H. Yang et al., "Progress in carbon dioxide separation and capture: a review.," *Journal of environmental sciences (China)*, vol. 20, no. 1, pp. 14-27, Jan. 2008.
- [30] B. Miller and D. Tillman, *Combustion engineering issues for solid fuel systems*, 1st ed. Academic Press, 2008.
- [31] B. Burr and L. Lyddon, "A comparison of physical solvents for acid gas removal," 2008.

- [32] A. Kohl and R. Nielsen, *Gas purification*, 5th ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1997, p. 1414.
- [33] P. C. Faaij, C. N. Hamelinck, and M. R. M. V. Hardeveld, "Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification," *Biomass and Bioenergy*, vol. 23, pp. 129-152, 2002.
- [34] D. Unruh, K. Pabst, and G. Schaub, "Fischer–Tropsch Synfuels from Biomass: Maximizing Carbon Efficiency and Hydrocarbon Yield," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 4, pp. 2634-2641, Apr. 2010.
- [35] L. Sehabiague et al., "Modeling and optimization of a large-scale slurry bubble column reactor for producing 10,000bbl/day of Fischer–Tropsch liquid hydrocarbons," *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, vol. 39, no. 2, pp. 169-179, Mar. 2008.
- [36] K. Yamashita and L. Barreto, "Biomass gasification for the co-production of Fischer-Tropsch liquids and electricity," Laxenburg, 2004.
- [37] H. Lee, "Optimization of Fischer-Tropsch plant," University of Manchester, 2011.
- [38] H. Schulz, "Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis," *Applied Catalysis A: General*, vol. 186, pp. 3-12, 1999.
- [39] E. Lox and G. Froment, "Kinetics of the Fischer-Tropsch reaction on a precipitated promoted iron catalyst. 2. Kinetic modeling," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 32, pp. 71-82, 1993.
- [40] A. de Klerk and E. Furimsky, *Catalysis in the refining of fischer-tropsch syncrude*, no. 4. 2010, pp. 11-23.
- [41] H. R. Khakdaman and K. Sadaghiani, "Separation of Catalyst Particles and Wax from Effluent of a Fischer–Tropsch Slurry Reactor Using Supercritical Hexane," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 85, no. 2, pp. 263-268, Jan. 2007.
- [42] A. de Klerk and E. Furimsky, *Catalysis in the refining of fischer-tropsch syncrude*, 1st ed., no. 4. RCS, 2010, pp. 24-39.
- [43] A. de Klerk, "Fischer–Tropsch refining: technology selection to match molecules," *Green Chemistry*, vol. 10, no. 12, p. 32, 2008.
- [44] A. de Klerk, "Fischer–Tropsch fuels refinery design," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, pp. 1177-1205, 2011.
- [45] A. de Klerk, "Can Fischer–Tropsch Syncrude Be Refined to On-Specification Diesel Fuel?," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 9, pp. 4593-4604, Sep. 2009.
- [46] J. César, P. Angulo, M. E. Cabarcas, S. Jesus, A. Castro, and Y. Y. Tobias, "Potencial de la Tecnología 'Gas to Liquids -GTL' en Colombia," *CT&F*, vol. 3, pp. 7-23, 2005.

- [47] R. Cepeda and L. Ochoa, "Obtención de combustibles sintéticos mediante la reacción de Fischer-Tropsch, empleando catalizadores de hierro," *Revista Colombiana de Química*, no. 2, pp. 117-125, 2004.
- [48] J. Marano and J. Ciferno, "Life-cycle greenhouse-gas emissions inventory for Fischer-Tropsch fuels," 2001.
- [49] E. D. Larson, G. Fiorese, G. Liu, R. H. Williams, T. G. Kreutz, and S. Consonni, "Co-production of synfuels and electricity from coal + biomass with zero net carbon emissions: An Illinois case study," *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 4371-4378, Feb. 2009.
- [50] T. Tarka, J. Wimer, P. Balash, and T. Skone, "Affordable, low-carbon diesel fuel from domestic coal and biomass," 2009.
- [51] Organización Latinoamericana de Energía, "Prospectiva Energética para América Latina y el Caribe : Escenarios Energéticos al 2032," México D.F, 2010.
- [52] Unidad de Planeación Minero Energética UPME, "Mercado Nacional e internacional del carbón colombiano," *Ministerio de Minas y energía, Bogotá*, 2006.
- [53] H. ESCALANTE, J. ORDUZ, and D. LAVERDE, "Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual en Colombia," Bogotá, 2008.
- [54] G. V. Reklaitis and D. Schneider, *Introduction to material and energy balances*, 1st ed. New York: Wiley, 1983, p. 704.
- [55] G. Huff and C. Satterfield, "Evidence for two chain growth probabilities on iron catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis," *Journal of Catalysis*, vol. 379, pp. 370-379, 1984.
- [56] F. a. N. Fernandes and U. M. Teles, "Modeling and optimization of Fischer-Tropsch products hydrocracking," *Fuel Processing Technology*, vol. 88, no. 2, pp. 207-214, Feb. 2007.
- [57] I. Kemp, *Pinch analysis and process integration: a user guide on process integration for the efficient use of energy*, 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2011, p. 415.
- [58] C. A. Henao, *Síntesis y Optimización de Procesos Químicos*. Medellín: Universidad Pontificia Bolivariana, 2006, p. 406.
- [59] T. Dantas, A. Rodrigues, and R. Moreira, "Separation of Carbon Dioxide from Flue Gas Using Adsorption on Porous Solids," *www.cdn.intechopen.com*.
- [60] H.-J. Huang and S. Ramaswamy, "Modeling biomass gasification using thermodynamic equilibrium approach.," *Applied biochemistry and biotechnology*, vol. 154, no. 1-3, pp. 14-25, May 2009.
- [61] Z. Zainal, R. Ali, C. Lean, and K. Seetharamu, "Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials," *Energy Conversion and Management*, vol. 42, pp. 1499-1515, 2001.

- [62] G.-wen Yu, Y.-yuan Xu, X. Hao, Y.-wang Li, and G.-qi Liu, "Process analysis for polygeneration of Fischer–Tropsch liquids and power with CO<sub>2</sub> capture based on coal gasification," *Fuel*, vol. 89, no. 5, pp. 1070-1076, May 2010.
- [63] J. Fox and S. Tam, "Correlation of slurry reactor Fischer-Tropsch yield data," *Topics in Catalysis*, vol. 2, pp. 285-300, 1995.
- [64] D. F. Rodríguez Vallejo and A. de Klerk, "Improving the Interface between Fischer–Tropsch Synthesis and Refining," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 6, pp. 3137-3147, Jun. 2013.

APENDICE A. Resultados de los balances de materia y energía del proceso.

Material Streams													
		20	21	23	24	41	39	40	43	42	25	26	27
Vapour Fraction		1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Temperature	C	901,8	360,0	250,0	250,0	80,00	25,00	25,32	115,2	86,55	250,0	250,0	250,0
Pressure	kPa	3950	3590	3570	3570	3570	101,0	3570	3570	3520	3570	3570	3570
Molar Flow	kgmole/h	1,059e+005	1,059e+005	1,059e+005	4,804	9,120e+004	9,120e+004	9,120e+004	9,077e+004	5,283e+004	5,240e+004	5,346e+004	5,346e+004
Mass Flow	kg/h	2,083e+006	2,083e+006	2,083e+006	480,4	1,643e+006	1,643e+006	1,643e+006	1,635e+006	1,038e+006	1,031e+006	1,052e+006	1,052e+006
Liquid Volume Flow	m3/h	3515	3515	3514	0,4804	1646	1646	1646	1641	1745	1740	1775	1775
Heat Flow	kJ/h	-5,177e+009	-7,038e+009	-7,390e+009	-3,232e+006	-2,568e+010	-2,605e+010	-2,604e+010	-2,527e+010	-4,064e+009	-3,658e+009	-3,732e+009	-3,732e+009
		47	48	44	45	46	49	50	51	NA	28	1 Aire	5
Vapour Fraction		1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,9682	1,0000	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000
Temperature	C	86,55	86,55	25,00	25,32	250,0	156,2	450,0	601,8	601,8	269,8	25,00	-133,4
Pressure	kPa	3520	3520	101,0	3520	3520	3520	3520	3470	3470	3950	101,0	2930
Molar Flow	kgmole/h	4,755e+004	5283	1,086e+004	1,086e+004	1,086e+004	5,841e+004	5,841e+004	5,841e+004	0,0000	5,346e+004	7,559e+004	1,344e+004
Mass Flow	kg/h	9,343e+005	1,038e+005	1,957e+005	1,957e+005	1,957e+005	1,130e+006	1,130e+006	1,130e+006	0,0000	1,052e+006	2,181e+006	4,273e+005
Liquid Volume Flow	m3/h	1570	174,5	196,1	196,1	196,1	1766	1766	2004	0,0000	1775	2521	382,4
Heat Flow	kJ/h	-3,658e+009	-4,064e+008	-3,103e+009	-3,102e+009	-2,561e+009	-6,219e+009	-5,599e+009	-5,599e+009	0,0000	-3,700e+009	-6,178e+005	-1,269e+008
		4	2	3	6	18	14 Carbón	7	Slag	19 Syngas	83	84	86
Vapour Fraction		1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Temperature	C	-149,6	623,1	25,00	-131,9	350,0	50,00	350,0	1500	1500	-40,67	220,0	220,0
Pressure	kPa	2861	2951	2941	4010	4000	4000	4000	3950	3950	2600	2600	2600
Molar Flow	kgmole/h	6,215e+004	7,559e+004	7,559e+004	1,344e+004	1955	9047	1,344e+004	1024	5,240e+004	5,093e+004	5,093e+004	5,064e+004
Mass Flow	kg/h	1,753e+006	2,181e+006	2,181e+006	4,273e+005	3,521e+004	6,377e+005	4,273e+005	9,899e+004	1,032e+006	7,756e+005	7,756e+005	7,711e+005
Liquid Volume Flow	m3/h	2139	2521	2521	382,4	35,28	578,9	382,4	40,66	1740	1636	1636	1627
Heat Flow	kJ/h	-4,095e+008	1,401e+009	-1,728e+007	-1,261e+008	-4,531e+008	-4,087e+009	1,334e+008	1,469e+008	-1,477e+009	-2,910e+009	-2,518e+009	-2,504e+009
		85	87	91	90	92	95	105	108	107	106	93	94
Vapour Fraction		1,0000	0,9875	0,0000	1,0000	0,8553	1,0000	0,8553	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperature	C	220,0	220,0	220,0	220,0	129,0	128,9	-5,146	-5,146	-5,146	-5,146	128,9	128,9
Pressure	kPa	2600	2550	2550	2550	2550	2540	2540	2540	2540	2540	2540	2540
Molar Flow	kgmole/h	295,4	2,430e+004	303,5	2,399e+004	2,399e+004	2,052e+004	2,052e+004	1,755e+004	594,2	2375	3186	284,6
Mass Flow	kg/h	4499	7,711e+005	7,631e+004	6,948e+005	6,948e+005	5,906e+005	5,906e+005	4,965e+005	5,126e+004	4,281e+004	5,748e+004	4,674e+004
Liquid Volume Flow	m3/h	9,492	1093	96,73	995,9	995,9	876,5	876,5	760,2	73,43	42,91	57,63	61,75
Heat Flow	kJ/h	-1,461e+007	-4,978e+009	-1,101e+008	-4,868e+009	-5,103e+009	-4,133e+009	-4,364e+009	-3,534e+009	-1,469e+008	-6,835e+008	-8,857e+008	-8,437e+007

		99	100	88	89	96	123	103	104	97	98	101	102
Vapour Fraction		0,0000	0,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000
Temperature	C	220,9	286,9	30,00	30,04	30,00	34,07	288,0	288,0	141,4	286,9	129,8	286,9
Pressure	kPa	5000	5000	2600	2168	2168	2038	4950	4950	5000	5000	5000	5000
Molar Flow	kgmole/h	303,5	303,5	295,4	295,4	145,0	150,4	0,0000	714,9	145,0	145,0	284,6	284,6
Mass Flow	kg/h	7,631e+004	7,631e+004	4499	4499	292,6	4206	0,0000	1,233e+005	292,6	292,6	4,674e+004	4,674e+004
Liquid Volume Flow	m3/h	96,73	96,73	9,492	9,492	4,183	5,308	0,0000	162,3	4,183	4,183	61,75	61,75
Heat Flow	kJ/h	-1,097e+008	-9,492e+007	-1,625e+007	-1,625e+007	2,419e+004	-1,627e+007	0,0000	-1,640e+008	4,939e+005	1,104e+006	-8,414e+007	-6,317e+007
		110	113	115	114	116	117	118	119 Diesel	111	112	11 Biomasa	16
Vapour Fraction		0,0000	0,0717	1,0000	0,0000	0,0755	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0595	0,0054	0,0000
Temperature	C	-4,209	250,0	255,0	255,0	255,0	139,0	300,6	15,00	288,0	213,0	50,00	25,00
Pressure	kPa	5000	5000	4950	4950	4950	241,3	310,3	310,3	5000	5000	4000	101,3
Molar Flow	kgmole/h	594,2	1309	95,11	1165	1261	653,0	607,6	607,6	714,9	1309	476,1	1955
Mass Flow	kg/h	5,126e+004	1,746e+005	4566	1,700e+005	1,746e+005	4,851e+004	1,261e+005	1,261e+005	1,233e+005	1,746e+005	3,053e+004	3,521e+004
Liquid Volume Flow	m3/h	73,43	235,8	6,798	227,6	234,4	70,65	163,7	163,7	162,3	235,8	34,55	35,28
Heat Flow	kJ/h	-1,467e+008	-2,912e+008	-1,981e+007	-2,730e+008	-2,928e+008	-1,333e+008	-1,464e+008	-2,415e+008	-1,639e+008	-3,106e+008	-2,719e+008	-5,582e+008
		17	22	52	53	109	120	121	122 Nafta	124	125	126	127
Vapour Fraction		0,0000	1,0000	1,0000	0,9431	1,0000	0,9895	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Temperature	C	25,36	250,0	564,9	40,00	-17,72	14,02	-33,32	-33,32	150,4	149,6	25,00	486,6
Pressure	kPa	4000	3585	3470	3470	241,3	241,3	231,3	231,3	2038	2038	90,00	2040
Molar Flow	kgmole/h	1955	1,059e+005	6,370e+004	6,370e+004	1,755e+004	1,821e+004	1,781e+004	392,4	1,781e+004	1,796e+004	7,252e+004	7,252e+004
Mass Flow	kg/h	3,521e+004	2,083e+006	1,234e+006	1,234e+006	4,965e+005	5,450e+005	5,065e+005	3,853e+004	5,065e+005	5,107e+005	2,092e+006	2,092e+006
Liquid Volume Flow	m3/h	35,28	3515	2179	2179	760,2	830,8	775,3	55,50	775,3	780,6	2419	2419
Heat Flow	kJ/h	-5,580e+008	-7,394e+009	-6,006e+009	-7,254e+009	-3,534e+009	-3,667e+009	-3,609e+009	-9,644e+007	-3,496e+009	-3,512e+009	-5,283e+005	1,023e+009
		129	128	130	140	136	131	137	29	30	31	32	33
Vapour Fraction		1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,8212	0,0000
Temperature	C	1500	1500	736,8	28,58	30,67	42,00	620,0	28,58	30,67	620,0	28,58	28,58
Pressure	kPa	2038	2038	95,00	4,000	2,200e+004	95,00	2,200e+004	4,000	2,200e+004	2,200e+004	4,000	4,000
Molar Flow	kgmole/h	8,674e+004	0,0000	8,674e+004	3,386e+004	3,386e+004	8,674e+004	3,386e+004	3,050e+004	3,050e+004	3,050e+004	3,050e+004	3,050e+004
Mass Flow	kg/h	2,603e+006	0,0000	2,603e+006	6,100e+005	6,100e+005	2,603e+006	6,100e+005	5,495e+005	5,495e+005	5,495e+005	5,495e+005	5,495e+005
Liquid Volume Flow	m3/h	3091	0,0000	3091	611,2	611,2	3091	611,2	550,6	550,6	550,6	550,6	550,6
Heat Flow	kJ/h	-2,489e+009	0,0000	-5,075e+009	-9,661e+009	-9,644e+009	-7,140e+009	-7,578e+009	-8,703e+009	-8,687e+009	-6,827e+009	-7,610e+009	-8,703e+009

		34	35	36	37	38	1p	2p	12p	114p	115p	138	139
Vapour Fraction		0,0000	0,0000	1,0000	0,6905	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,8212	0,0000	0,8212	0,0000
Temperature	C	28,58	30,01	350,0	28,58	28,58	28,58	30,67	620,0	28,58	28,58	28,58	28,58
Pressure	kPa	4,000	1,500e+004	1,500e+004	4,000	4,000	4,000	2,200e+004	2,200e+004	4,000	4,000	4,000	4,000
Molar Flow	kgmole/h	7480	7480	7480	7480	7480	4,055e+004	4,055e+004	4,055e+004	4,055e+004	4,055e+004	3,386e+004	3,386e+004
Mass Flow	kg/h	1,347e+005	1,347e+005	1,347e+005	1,347e+005	1,347e+005	7,306e+005	7,306e+005	7,306e+005	7,306e+005	7,306e+005	6,100e+005	6,100e+005
Liquid Volume Flow	m3/h	135,0	135,0	135,0	135,0	135,0	135,0	732,1	732,1	732,1	732,1	611,2	611,2
Heat Flow	kJ/h	-2,134e+009	-2,132e+009	-1,776e+009	-1,909e+009	-2,134e+009	-1,157e+010	-1,155e+010	-9,076e+009	-1,012e+010	-1,157e+010	-8,448e+009	-9,661e+009
		54	55	56	57	58	59	61	60	63	64	62	65
Vapour Fraction		1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000
Temperature	C	-36,70	-16,09	-39,91	-37,23	57,71	57,71	-16,07	58,32	56,03	16,75	25,00	-15,95
Pressure	kPa	3410	3410	3350	3350	85,00	85,00	3630	3630	3570	3570	3630	3500
Molar Flow	kgmole/h	5,431e+004	7,326e+004	5,093e+004	9,329e+004	1,297e+004	8,032e+004	7,326e+004	8,032e+004	6,307e+004	1,485e+005	5,795e+004	2094
Mass Flow	kg/h	9,226e+005	2,358e+006	7,756e+005	3,028e+006	4,530e+005	2,575e+006	2,358e+006	2,575e+006	1,859e+006	4,698e+006	1,623e+006	6,068e+004
Liquid Volume Flow	m3/h	1815	2936	1636	3799	563,5	3236	2936	3236	2300	5885	2013	75,09
Heat Flow	kJ/h	-4,216e+009	-1,951e+010	-2,910e+009	-2,448e+010	-3,194e+009	-1,946e+010	-1,950e+010	-1,944e+010	-2,381e+009	-3,658e+010	-1,524e+007	-2,779e+007
		66	70	71	72	73	80	81	75	74	76	77	79
Vapour Fraction		0,0000	0,0003	0,0003	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperature	C	196,1	196,1	196,1	196,1	-38,65	20,00	20,38	-40,00	-40,00	-40,00	-40,00	-40,00
Pressure	kPa	3570	3570	3570	3570	3570	90,00	3410	3470	3470	3470	3470	3410
Molar Flow	kgmole/h	1,464e+005	1,465e+005	1,392e+005	7324	1,392e+005	1,832e+004	1,832e+004	1,355e+005	3677	7,159e+004	6,388e+004	1,832e+004
Mass Flow	kg/h	4,637e+006	4,639e+006	4,407e+006	2,320e+006	4,407e+006	5,869e+005	5,869e+005	4,341e+006	6,625e+004	2,294e+006	2,047e+006	5,869e+005
Liquid Volume Flow	m3/h	5810	5812	5522	290,6	5522	737,6	737,6	5455	66,40	2883	2572	737,6
Heat Flow	kJ/h	-3,201e+010	-3,203e+010	-3,043e+010	-1,602e+009	-3,599e+010	-4,547e+009	-4,544e+009	-3,492e+010	-1,067e+009	-1,846e+010	-1,647e+010	-4,722e+009
		78	82	13	12 Cenizas	9 O2	8 O2	10 H2O	15 H2O	132	133	67	68
Vapour Fraction		0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Temperature	C	-39,98	-39,99	850,0	850,0	350,0	350,0	350,0	350,0	44,33	44,33	40,00	40,00
Pressure	kPa	3410	3410	4000	4000	4000	4000	4000	4000	95,00	95,00	1254	95,00
Molar Flow	kgmole/h	7,159e+004	8,991e+004	1949	2,604	1,306e+004	379,3	166,0	1789	7,383e+004	1,291e+004	6,307e+004	5431
Mass Flow	kg/h	2,294e+006	2,881e+006	4,533e+004	246,7	4,153e+005	1,206e+004	2990	3,222e+004	2,045e+006	5,581e+005	1,859e+006	2,290e+005
Liquid Volume Flow	m3/h	2883	3621	69,68	0,1030	371,6	10,79	2,996	32,29	2414	676,8	2300	278,0
Heat Flow	kJ/h	-1,846e+010	-2,318e+010	-2,672e+008	1,582e+005	1,297e+008	3,766e+006	-3,848e+007	-4,146e+008	-2,320e+009	-4,820e+009	-2,399e+009	-1,890e+009
		69	134	135									
Vapour Fraction		1,0000	1,0000	1,0000									
Temperature	C	35,42	43,07	672,9									
Pressure	kPa	95,00	95,00	1,200e+004									
Molar Flow	kgmole/h	5,764e+004	1,834e+004	1,834e+004									
Mass Flow	kg/h	1,630e+006	7,871e+005	7,871e+005									
Liquid Volume Flow	m3/h	2022	954,7	954,7									
Heat Flow	kJ/h	-5,084e+008	-6,710e+009	-6,186e+009									

APENDICE B. Curva compuesta del proceso obtenida a partir de la metodología de punto pinch.

